



Ueber die
beim Mischen von zwei Flüssigkeiten
stattfindende Volumänderung
und deren Einfluss auf das Brechungsvermögen.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doctorwürde
bei der
hohen philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn
eingereicht und mit den beigefügten Thesen vertheidigt
am 14. März 1890

von
Leonhard Buchkremer
aus Aachen.

Opponenten:

Paul Serf, cand. math.
Franz Breisig, cand. math.
Andreas Barth, cand. phil.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georg
1890.



I. Einleitung.

Newton hatte als Folgerung der von ihm vertheidigten Emissionstheorie des Lichtes den Satz aufgestellt, dass die sogenannte brechende Kraft einer Substanz ihrer Dichtigkeit proportional, mit anderen Worten, dass das specifische Brechungsvermögen

$$\frac{n^2-1}{d}$$

konstant sei. Biot und Arago¹⁾ übertrugen diesen Ausdruck zunächst auf Gasgemische und suchten den Nachweis zu erbringen, dass die brechende Kraft eines Gasgemisches sich aus den brechenden Kräften der Bestandtheile berechnen lasse, und zwar mittelst der folgenden nach Biot und Arago benannten Gleichung:

$$(1) \quad \frac{N^2-1}{D} \cdot P = \frac{n_1^2-1}{d_1} p_1 + \frac{n_2^2-1}{d_2} p_2,$$

wo D die Dichte des Gemisches, d_1 und d_2 die Dichtigkeiten der einzelnen Gase, $P = p_1 + p_2$ die Summe der Gewichtstheile bedeuten.

Später wurde diese Gleichung von Hoek²⁾ auch auf Flüssigkeitsgemische ausgedehnt, und als Dale und Gladstone³⁾ nachwiesen, dass der Ausdruck $\frac{n^2-1}{d}$ für das

1) Biot u. Arago, Mém. de l'Acad. de France, 7, 1806.

2) Hoek, Pogg. Ann. 112, 1861.

3) Dale u. Gladstone, Philos. trans. 148, 1858.

konstante Brechungsvermögen besser durch $\frac{n-1}{d}$ ersetzt werde, wandte Landolt¹⁾ die entsprechend modificirte Biot'sche Gleichung auch auf Flüssigkeitsgemische an. Die mehr oder weniger beträchtlichen Abweichungen von der Erfahrung suchte man sich durch den Einfluss der Dispersion²⁾ zu erklären, bis Wüllner³⁾, der diesen Gegenstand einer sehr eingehenden Prüfung unterzog, nachweisen konnte, dass auch dann noch keine ausreichende Uebereinstimmung erzielt werden könne, wenn man den willkürlich gewählten Brechungsindex n direkt durch das von der Wellenlänge unabhängige Glied (A) der Cauchy'schen Dispersionsgleichung ersetzte.

Die Uebereinstimmung mit der Erfahrung bleibt auch dann nur eine angenäherte, wenn man den Ausdruck $\frac{n^2-1}{d}$ resp. $\frac{n-1}{d}$ durch den neuerdings namentlich für chemisch-optische Zwecke beliebt gewordenen Lorentz'schen Ausdruck⁴⁾

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$$

ersetzt. Dass die obige Mischungsgleichung in der That unzulänglich ist, lässt sich auf folgende Weise darthun.

Bezeichnet man allgemein mit R einen der drei oben genannten Ausdrücke für das „konstante Refraktionsvermögen“, oder auch den von Ketteler⁵⁾ neuerdings entwickelten Ausdruck

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

so lautet die Biot'sche Gleichung:

$$(2) \quad R(p_1+p_2) = r_1 p_1 + r_2 p_2$$

oder anders geschrieben:

$$(3) \quad R = r_1 + (r_2 - r_1) \frac{p_2}{p_1 + p_2}.$$

1) Landolt, Pogg. Ann. 123, 1864.

2) Dale u. Gladstone, l. c. 1863; Schrauf, Pogg. Ann. 116, 1862.

3) Wüllner, Pogg. Ann. 133, 1868.

4) Lorentz, Wied. Ann. 9, 1880.

5) Ketteler, Wied. Ann. 33, 1888.

Man erhält also für das Refractionsverhältniss R der Mischung einen Ausdruck, der, beginnend mit r_1 für $\frac{p_2}{p_1+p_2} = 0$ und endigend mit r_2 für $\frac{p_2}{p_1+p_2} = 1$, graphisch durch eine gerade Linie sich darstellen lässt, und man sieht, dass der Grösse R eine Bedingung auferlegt ist, die dieselbe in Wirklichkeit auch nicht angenähert erfüllt. Der Verlauf des Ausdruckes R ist sogar für gewisse Mischungen, z. B. Schwefelsäure und Wasser, derart, dass für ein bestimmtes mittleres Mischungsverhältniss ein Maximum vorhanden ist. Es sind vielfach Vermuthungen über den Grund dieser Abweichungen laut geworden, indem man gewisse chemische Vorgänge, Hydratbildungen u. s. w.¹⁾ heranzog, ohne damit die Sache selbst irgendwie zu fördern.

Sieht man den Grund für eine Aenderung des Brechungsvermögens lediglich in dem Einfluss der geänderten Dichte, so geht aus dem Vorstehenden zur Evidenz hervor, dass man auf die Weise, wie in den obigen Ausdrücken für R dieser Dichtigkeitsänderung, mit anderen Worten, der durch Contraction oder Dilatation bewirkten Volumänderung Rechnung getragen ist, keineswegs zu einem befriedigenden Resultate gelangt.

Man hat auch schon den Versuch gemacht, die Aenderung des Brechungsexponenten direkt in Beziehung zur Contraction des Volumens zu bringen, und es wird von diesen Bemühungen weiter unten die Rede sein. Dass in der That eine solche direkte Beziehung besteht, ist kürzlich von Pulfrich²⁾ dargelegt worden. Die früheren Abweichungen verschwinden nach dieser neuen Mischungsformel nicht nur vollständig, sondern lassen auch deutlich den Grund erkennen, weshalb die Biot'sche Gleichung immer nur als eine Näherungsformel betrachtet werden kann.

Ich habe es auf Vorschlag des Herrn Pulfrich angenommen, zur allseitigen Prüfung dieser Beziehung das

1) Cfr. Damien, Inaug.-Diss. Paris 1881. van der Willigen, Mus. Teyl. 1867, Vol. I.

2) Pulfrich, Ztschr. f. physik. Chemie IV, 1889.

ganze vorhandene Beobachtungsmaterial einer numerischen Berechnung zu unterwerfen und habe ferner zu dem gleichen Zwecke neue Beobachtungen ausgeführt, indem ich eine Anzahl Flüssigkeitsgemische zugleich pyknometrisch und spektrometrisch untersuchte.

II. Ueber die beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintretende Volumänderung.

Die beim Mischen von zwei Flüssigkeiten eintretende Volumänderung lässt sich nach der pyknometrischen Methode auf folgende Weise bestimmen.

Nehmen wir an, dass sich zwei Flüssigkeiten ohne Volumänderung gemischt haben, und bezeichnen wir die Gewichte und Volumina derselben mit p_1 und v_1 , bezw. p_2 und v_2 , so ist das specifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches

$$(4) \quad D_v = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}.$$

Bedeutet ferner $d_1 = \frac{p_1}{v_1}$ resp. $d_2 = \frac{p_2}{v_2}$ die specifischen Gewichte der Bestandtheile, so lässt sich für unser D_v , die sogenannte hypothetische Dichte, schreiben:

$$(5) \quad D_v = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{v_1 + v_2} = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2},$$

in welcher Gleichung

$$(6) \quad \frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{1}{1 + \frac{v_1}{v_2}} = \frac{1}{1 + \frac{p_1 d_2}{p_2 d_1}}$$

zu setzen ist und den relativen Volumantheil bezeichnet, welcher der zweiten Flüssigkeit in der Mischung zukommt. Der Verlauf der Grösse D_v lässt sich hiernach leicht übersehen. Während $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ zwischen 0 und 1 variirt, d. h. alle Mischungsverhältnisse zwischen den reinen Bestandtheilen annimmt, ändert sich D_v von $D_v = d_1$ bis $D_v = d_2$; und da die Gleichung (5) das Gesetz der geraden Linie darstellt, so liegen die Werthe für D_v , bezogen auf die

Abscissenwerthe $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$, in der geraden Verbindungslinie von d_1 nach d_2 .

Der grosse Vorthail einer solchen graphischen Darstellungsweise von D_v besteht darin, dass selbst die geringste durch Mischung bewirkte Aenderung des Volumens sich durch eine Abweichung der beobachteten Dichten (D) von der geraden Linie sich bemerkbar macht. Nur für die Endwerthe fällt die beobachtete Dichte

$$(7) \quad D = \frac{p_1 + p_2}{V},$$

unter V das wirkliche Volumen verstanden, mit den Endpunkten d_1 und d_2 der geraden Linie D_v zusammen, während die zwischen den Endpunkten liegenden Werthe in einer Curve liegen, die der Abscissenaxe entweder die konkave oder die konvexe Seite zuwendet. In dem ersten Fall ist Contraction ($D > D_v$), im zweiten Falle Dilatation ($D < D_v$) vorhanden. Betrachten wir die Dilatation als negative Contraction, so stellt der Ausdruck

$$(8) \quad C = v_1 + v_2 - V$$

die Aenderung dar, welche die Summe der Volumina v_1 und v_2 durch Mischung erlitten hat. Ersetzen wir hier V vermöge (4) und (7) durch

$$(9) \quad V = (v_1 + v_2) \frac{D_v}{D},$$

so ergibt sich für C :

$$(10) \quad C = (v_1 + v_2) \frac{D - D_v}{D}.$$

Um endlich einen numerischen Vergleich der bei verschiedenen Mischungsverhältnissen eintretenden Contraction zu ermöglichen, ist es nöthig, dieselbe stets auf die Volumeinheit zu beziehen.

Verringert sich aber $v_1 + v_2$ um C , so verringert sich die Volumeinheit um

$$(I) \quad c = \frac{D - D_v}{D},$$

woraus sich des Weiteren ergibt, dass der Quotient aus hypothetischer und beobachteter Dichte dem wirklichen Volumen $1 - c$ gleichkommt.

Bis zur Mitte dieses Jahrhunderts wurde der Ausdruck (I) als Maass der Volumänderung angesehen¹⁾, doch sind später vielfach Ausdrücke aufgestellt worden, welche von (I) wesentlich abweichen. So gab Grailich²⁾ der Contraction eine andere Definition, indem er setzte:

$$(11) \quad K = v_1 v_2 \delta,$$

worin

$$(12) \quad \delta = \alpha v_1 + \beta v_2 + \gamma v_1^2 + \dots$$

den „Contractioncoefficienten“ bedeutet. Demnach bestimmt sich die Dichte nach Grailich

$$(13) \quad D = \frac{p_1 + p_2}{V} = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{v_1 + v_2 + \delta \cdot v_1 v_2},$$

woraus sich für den Contractioncoefficienten δ folgender Ausdruck ergibt:

$$(14) \quad \delta = \frac{D v_1 v_2}{v_1 d_1 + v_2 d_2 - D(v_1 + v_2)},$$

welcher sich nach unserer Bezeichnung auch so:

$$(15) \quad \delta = - \frac{v_1 + v_2}{v_1 v_2} \frac{D - D_r}{D}$$

schreiben lässt.

Die Formel (14), bzw. (15) kann jedoch keineswegs als ein geeignetes Maass für die Volumänderung betrachtet werden. Denn während die Volumänderung für die reinen Bestandtheile nothwendigerweise gleich Null sein muss, ergibt die Grailich'sche Formel hierfür zunächst den unbestimmten Werth $\delta = \frac{0}{0}$.

A. Weiss und E. Weiss³⁾ bezeichneten als Contraction den Quotienten aus dem Mischungsvolumen V und dem hypothetischen Gesamtvolumen $v_1 + v_2$

$$(16) \quad c' = \frac{V}{v_1 + v_2},$$

also nach unserer obigen Bezeichnung den Ausdruck

$$\frac{D_v}{D} = 1 - c.$$

1) Ure, Schweigg. Journ. 35, 1822; Rudberg, Pogg. Ann. 13, 1828; Lamé, Physik I, p. 137, 1840.

2) Grailich, Wien. Sitzungsber. 25, 1857.

3) A. Weiss u. E. Weiss, Wien. Sitzungsber. 33, 1859.

Schrauf¹⁾ wählte als Contractionsefficienten den aus beobachteter und berechneter Dichte gebildeten Quotienten

$$(17) \quad \frac{D}{D_r},$$

mithin den reciproken Werth des vorigen Ausdruckes. Die Definition von Schrauf wurde von Wüllner²⁾, v. Reiss³⁾ u. a. acceptirt.

Lüdeking⁴⁾ benutzte ferner bei seinen Berechnungen den Quotienten

$$(18) \quad \frac{D}{D_p},$$

wo D_p die der bekannten Regnault'schen Mischungsformel für specifische Wärme nachgebildeten Gleichung

$$(19) \quad D_p = \frac{p_1 d_1 + p_2 d_2}{p_1 + p_2}$$

bedeutet; Battelli und Martinetti⁵⁾ endlich geben als Maass der Volumänderung die Differenz

$$(20) \quad D_p - D$$

an, unter D_p wieder den unter (19) angegebenen Ausdruck verstanden.

Man sieht aus den angeführten Beispielen, wie verschiedenartige Wandlungen der Begriff der Volumcontraction durchgemacht hat.

Die zuletzt in (18) und (20) angeführten Ausdrücke sind augenscheinlich ungeeignet, ein Maass der Volumänderung zu geben. D_p bedeutet gar nicht diejenige Dichte, die der Mischung zukommen würde, wenn keine Volumänderung beim Mischen stattfände. Giebt man nämlich dem Ausdruck für D_p folgende Form:

$$(19a) \quad D_p = d_1 + (d_2 - d_1) \frac{p_2}{p_1 + p_2},$$

so stellt D_p freilich den Verlauf einer geraden Linie dar,

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

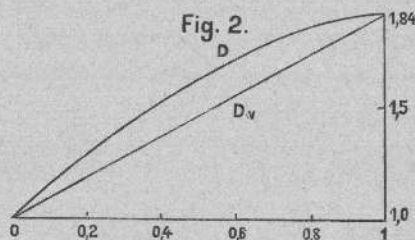
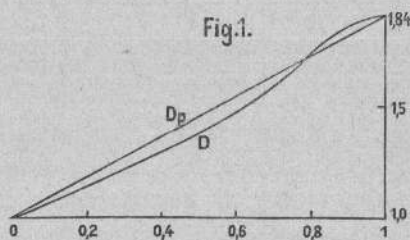
2) Wüllner, Pogg. Ann. 133, 1868.

3) v. Reiss, Wied. Ann. 10, 1880.

4) Lüdeking, Wied. Ann. 27, 1886.

5) Battelli u. Martinetti, Rend. della. R. Acc. Roma 1886.

nun aber bezogen auf $\frac{p_2}{p_1+p_2}$ als Abscissen, aber nicht in Bezug auf $\frac{v_2}{v_1+v_2}$, wie unser früheres D_v . Der Ausdruck D_p ist also um so weniger zulässig, je mehr $\frac{p_2}{p_1+p_2}$ von $\frac{v_2}{v_1+v_2}$ abweicht, je grösser also nach der Gleichung (6) die Differenz d_2-d_1 ist. Würde man D_p wirklich als die sogenannte hypothetische Dichte gelten lassen, so gelangt man in einigen wenigen Fällen zu einer angenäherten Uebereinstimmung zwischen D_v und D_p , aber in anderen Fällen treten doch grosse Abweichungen ein, die ein ganz falsches Bild der Volumänderung ergeben.



Zeichnet man beispielsweise für Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure die Werthe für D_p und D ,

bezogen auf die Abscissenwerthe $\frac{p_2}{p_1+p_2}$, graphisch auf (Fig. 1), so zeigt sich, dass bis zu dem Punkte, wo die Flüssigkeiten im Verhältniss 2:5 gemischt sind, $D_p > D$ ist; in diesem Punkte durchschneidet die D -Curve die gerade Linie, so dass für die concentrirten Gemische $D_p < D$ ist. Es würde also, wenn (18) resp. (20) wirklich als ein Bild für die stattfindende Contraction gelten sollte, bei den Wasser-Schwefelsäure-Gemischen theilweise Dilation, theilweise Contraction eintreten. Bezieht man dagegen die Werthe für D und D_v auf die Abscissen $\frac{v_2}{v_1+v_2}$ (Fig. 2), so ergibt sich eine regelmässig verlaufende Curve, die in ihrem ganzen Verlauf oberhalb der D_v -Linie liegt, wie es auch sein muss, da ja bei Schwefelsäure und Wasser für alle Mischungswerthe eine beträchtliche Contraction des Volumens thatsächlich eintritt.

Gehen wir nun zu einer näheren Betrachtung unseres früheren Ausdruckes,

$$(I) \quad c = \frac{D - D_v}{D},$$

über, so ist zunächst ersichtlich, dass derselbe für die reinen Mischungsbestandtheile gleich Null ist und dass er für die mittleren Mischungsverhältnisse einen um so grösseren Werth annimmt, je mehr D von D_v abweicht. Trägt man also $\frac{v_2}{v_1+v_2}$ als Abscissenwerthe, c als Ordinatenwerthe auf, so ergibt sich eine stetig verlaufende Curve, die mit Null anfängt und mit Null endigt und bei einem mittleren Mischungsverhältniss ein Maximum aufweist. Je nachdem Contraction oder Dilatation vorliegt, ist c grösser oder kleiner als Null, und es liegt also die Contractionscurve oberhalb oder unterhalb der Abscissenaxe.

Ein Blick auf die in der Figurentafel verzeichneten Contractionscurven der von mir untersuchten oder berechneten Mischungen zeigt ferner, dass die Lage des Maximums bei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen verschieden ist;

so tritt bei Mischungen aus Alkohol und Wasser das Contractionsmaximum ein, wenn die Volumina im Verhältniss 3 : 2 gemischt sind; bei Aether und Benzol, wenn die Volumina sich wie 1 : 3 verhalten.

Die Lage des Maximums ist, wie Mendelejeff¹⁾ experimentell nachgewiesen hat, unabhängig von der Temperatur der Flüssigkeitsgemische. Er fand dies für die Mischungen aus Alkohol und Wasser, Wasser und Schwefelsäure bestätigt. Dagegen ist die absolute Grösse des Contractionsmaximums für verschiedene Temperaturen verschieden. Dieselbe nimmt im Allgemeinen mit der Temperatur ab (cf. weiter unten pag. 42). Wenn man daher die Grösse der Contraction bei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen mit einander vergleichen will, so dürfen die Temperaturen nicht stark von einander differiren.

Die weitaus grössten Volumänderungen treten ein beim Lösen fester Salze in Wasser. Nach Mac Gregor²⁾ enthält sogar eine 0,011 procentige Lösung von saurem phosphorsaurem Natrium in 1000 cem der Lösung 1000,13 cem Wasser; eine Sodalösung von 0,026 % in 1000 cem der Lösung 1001,73 cem Wasser. Nach Tünnermann³⁾ und Gerlach nehmen 100 cem Wasser und 3g Aetznatron nach dem Lösungsvorgang ein Volumen von nurmehr 98,743 cem ein. Somit wäre in den angeführten Fällen das Volumen der Mischung nicht allein kleiner als die Summe der Volumina der Bestandtheile, sondern sogar noch kleiner als das Volumen des den festen Körper lösenden Wassers.

Es gibt indessen auch mehrere Salze, deren Lösung in Wasser von Dilatation begleitet ist. Dies tritt beispielsweise bei Chlormagnesium ($\text{MgCl}_2 + 6 \text{aq}$), bei Chlorkalcium, Chlor-, Brom- und Jodammonium, bei Weinsäure u. s. w. ein.

Weit geringer als bei Salzlösungen ist die Volumcontraction, die in der Regel bei Flüssigkeitsgemischen

1) Mendelejeff, Pogg. Ann. 138, Chem. Ber. 19, 1.

2) Mac Gregor. Proc. Scotian Inst. of Nat. Soc. 6, 1885 (Wied. Beibl. 11, p. 753).

3) Gerlach, Salzlösungen, Freiburg 1859.

stattfindet. Aeusserst klein ist die Contraction bei Mischungen von Aether mit Alkohol, Aether mit Benzol u. s. w., doch ist dieselbe immerhin so gross, dass sie nicht vernachlässigt werden darf. Die Dilatation bei Flüssigkeitsgemischen ist eine weniger häufige Erscheinung. Dieselbe wurde zuerst von Thillaye und Rudberg¹⁾ beim Mischen von Wasser mit verdünntem Alkohol beobachtet. Bussy und Buignet²⁾ wiesen dieselbe ferner bei Mischungen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und Aether und Schwefelkohlenstoff nach. Ich fand ausserdem eine Dilatation bei Benzol-Essigsäure und Buttersäure-Essigsäure.

Es kann die Frage entstehen, ob es nicht Flüssigkeiten gebe, die sich ohne Volumänderung mischen. In der That glaubte man früher, dass Ammoniakliquor mit Wasser verdünnt keine Contraction aufweise³⁾. Jedoch haben Gerlach⁴⁾, Meissner u. a. nachgewiesen, dass auch in diesem Falle eine Volumänderung eintrete. Anschütz⁵⁾ giebt zwei Flüssigkeiten an, Acetylentetribromid und Vinyltribromid, die sich nach Angabe ohne merkliche Contraction mischen. Rechnet man aus den angeführten Werthen für die specifischen Gewichte der Mischungen die zugehörigen hypothetischen Dichten D_c sowie die Contractionswerthe aus, so findet man eine zwar geringe aber doch stetige Contraction, wie aus der in Tabelle 1 enthaltenen Daten c hervorgeht, die im Vergleich zu den weiter unten mitgetheilten Zahlen als sehr klein zu betrachten ist.

Noch geringer scheint die Volumänderung beim Lösen von festem Rohrzucker in Wasser zu sein und man ist über die Art der Volumänderung noch im Zweifel. Nach Kanonnikoff⁶⁾ tritt vorwiegend Contraction, nach Obermayer⁷⁾ Dilatation ein (cfr. Tab. 2 u. 3).



1) Rudberg, Pogg. Ann. 13, 1828.

2) Bussy u. Buignet, Comptes Rendus 59.

3) Kopp, Phys. Beitr. Theil I, p. 103, 196.

4) Gerlach, l. c.

5) Anschütz, Lieb. Ann. Bd. 221.

6) Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chem. 31, N. F.

7) Obermayer, Wien. Ak. Ber. 61, II, 797.

Tabelle 1 (Anschütz).

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	D	D_v	$\frac{D - D_v}{D}$
0	2,6107	2,6107	0
0,45579	2,7617	2,7602	0,00055
0,7252	2,8596	2,8570	0,00093
0,7308	2,8602	2,8591	0,00040
1	2,9629	2,9629	0

Tabelle 2 (Kanonnikoff).

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	D	D_v	$t^0 C.$
0	0,99827	0,99827	20,0
0,0642	1,0229	1,0226	20,0
0,087	1,0312	1,0317	20,0
0,1148	1,0427	1,0425	20,4
0,1500	1,0581	1,0575	23,2
1	1,594	1,594	—

Tabelle 3 (Obermayer).

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	D	D_v	$t^0 C.$
0	0,9978	0,9978	22,2°
0,10	1,0363	1,0366	
0,20	1,0784	1,0785	
0,30	1,1243	1,1240	
1	1,594	1,594	

Die Unterschiede zwischen D und D_v sind, wie aus den Tabellen (2) und (3) hervorgeht, sehr klein und bald positiv, bald negativ. Vielleicht sind dieselben der ungenauen Bestimmung der Dichte für den festen Rohrzucker zuzuschreiben.

Ich habe noch kurz den Fall zu erwähnen, wo beim Vermischen zweier Flüssigkeiten theilweise Contraction, theilweise Dilatation eintritt. Ich fand diese eigenthümliche Erscheinung bei Mischungen von Alkohol mit Benzol. Dieselben zeigen bis zu einem mittleren Concentrationsgrade eine schwache Contraction, von da ab eine geringe Dilatation. Das Resultat erschien mir anfangs zweifelhaft,

da infolge der starken Verdunstung des Benzols in der Dichtebestimmung grössere Beobachtungsfehler vorkommen konnten. Ich fand jedoch bei einer zweiten Beobachtungsreihe mit Alkohol und Benzol genau denselben Fall. (cfr. Tab. 3 a u. 3 b).

Tabelle 3 a und 3 b (Buchkremer).

3 a.			$t = 20^{\circ} C.$			3 b.		
$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	D	$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	D	$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	D	$\frac{D - D_v}{D}$
0	0,79350	0	0	0,79302	0	0	0,79302	0
0,20183	0,80980	+ 0,00041	0,21124	0,81063	+ 0,00056	0,21124	0,81063	+ 0,00056
0,40757	0,82689	+ 0,00056	0,52859	0,83561	- 0,00022	0,52859	0,83561	- 0,00022
0,51582	0,83558	+ 0,00004	0,79096	0,86043	- 0,00015	0,79096	0,86043	- 0,00015
0,61723	0,84414	- 0,00039	1	0,88140	0	1	0,88140	0
0,76537	0,85744	- 0,00032						
1	0,87953	0						

Diese Beobachtung steht übrigens nicht vereinzelt da. Meissner und Ure¹⁾ fanden dieselbe Erscheinung bei Mischungen aus Wasser und einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit; Bussy und Buignet²⁾ führten einen ähnlichen Fall für Alkohol-Chloroform-Mischungen an. Eine graphische Aufzeichnung des Falles, wo zuerst Contraction, dann Dilatation der gemischten Volumina stattfindet, ergibt, dass die Contractionscurve die Abscisse in dem Punkte durchschneidet, wo ein Uebergang von Contraction zu Dilatation stattfindet. Für Flüssigkeitsgemische der letztbesprochenen Art giebt es also in der That ein Mischungsverhältniss, wo die Mischung der Volumina ohne die geringste Volumänderung vor sich geht.

III. Ueber den Zusammenhang zwischen der Aenderung des Brechungsvermögens und der Volumänderung bei Flüssigkeitsgemischen.

Der Erste, welcher eine Beziehung der bei Flüssigkeitsgemischen eintretenden Volumänderung zu der Aenderung des Brechungsvermögens zu ermitteln suchte, war

1) cfr. Karmarsch, Dingler's Journal 226, 1877.

2) Bussy u. Buignet, l. c.

Grailich¹⁾, und dies dürfte wohl der interessanteste und wichtigste unter allen in dieser Hinsicht gemachten Versuche sein, indem die von Grailich aufgestellte Relation mit der noch zu besprechenden Beziehung von Pulfrich eine gewisse Analogie besitzt. Grailich nahm in den gemischten Flüssigkeiten eine Retardation resp. Acceleration des Lichtes an, je nachdem nach dem Mischungsakte Contraction oder Dilatation der Volumina stattfindet.

Analog der von ihm aufgestellten Formel für die Dichte des Gemisches (13) leitete er den Brechungsexponenten des Gemisches aus folgender Gleichung ab:

$$(21) \quad N = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2 + \Theta n_1 n_2 v_1 v_2}{v_1 + v_2 + \delta v_1 v_2},$$

in welcher n_1, n_2 die Brechungsexponenten der gemischten Flüssigkeiten, Θ den sogenannten „Retardationscoefficienten“ bedeutet. Aus (21) folgt:

$$(22) \quad \Theta = - \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2 - N(v_1 + v_2 + v_1 v_2 \delta)}{n_1 v_2 \cdot v_1 v_2}.$$

Der Ausdruck (22) lässt sich in eine dem Ausdruck (15) für den Contractionscoefficienten entsprechende Gestalt bringen.

Verstehen wir unter N_r den aus den Bestandtheilen berechneten Brechungsexponenten, nämlich

$$(23) \quad N_r = \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2}{v_1 + v_2},$$

so wird

$$(24) \quad \Theta = - \frac{v_1 + v_2}{v_1 v_2} \cdot \frac{N \cdot D_v - N_v \cdot D}{n_1 n_2 \cdot D}.$$

Für die reinen Bestandtheile ist entweder v_1 oder v_2 gleich Null, und da ferner $N=N_v$ und $D=D_v$ ist, so nimmt der Redartationscoefficient Θ die unbestimmte Form $\frac{0}{0}$ an. Mithin geht aus dem für Θ abgeleiteten Ausdruck nicht hervor, dass für die reinen Flüssigkeiten selbst eine Lichtverzögerung ausgeschlossen ist.

1) Grailich, l. c.

Grailich und Handl¹⁾ suchten nun nachzuweisen, dass der aus dem Contractionscoefficienten und dem Retardationscoefficienten gebildete Quotient $\frac{\delta}{\Theta}$ konstant sei.

Sie fanden, dass dies für die Deville'schen Beobachtungen an Holzgeist-Wasser und Alkohol-Wasser in der That zutreffend sei, und zwar war δ doppelt so gross als Θ . Die weiteren Untersuchungen von A. Weiss und E.

Weiss²⁾ ergaben indess, dass der Quotient $\frac{\delta}{\Theta}$ nicht für alle Flüssigkeitsgemische unverändert bleibe, sondern sich im allgemeinen mit dem Concentrationsgrade erheblich verändere. Indem die Verfasser nun den Grailich'schen Ausdruck fallen liessen, stellten sie einen neuen Begriff der Volumänderung und der Retardation des Lichtes auf, welche sie folgendermassen definirten:

$$(25) \quad V = \lambda(v_1 + v_2)$$

$$(26) \quad V \cdot N = \mu(v_1 n_1 + v_2 n_2).$$

Sie glaubten, dass der Quotient $\frac{\mu}{\lambda}$ die gesuchte wahre Beziehung zwischen der Lichtbrechung und der Dichteänderung ausdrücke. Nun ergibt sich aber, wenn wir aus (25) in (26) den Werth für V einsetzen:

$$(27) \quad \lambda \cdot N = \mu \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2}{v_1 + v_2},$$

also unter Benutzung unserer obigen Werthe für N_v :

$$(28) \quad \frac{\mu}{\lambda} = \frac{N}{N_v},$$

d. h. der aus dem Retardationscoefficienten und dem Contractionscoefficienten gebildete Quotient hängt lediglich von der Aenderung des Brechungsexponenten ab. Die Formel vermag demnach nicht die gesuchte Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Dichteänderung auszudrücken.

Schrauf³⁾ ging wieder von der Constanz des Refractionsvermögens aus, indem er den Satz aufstellte, dass

1) Grailich, l. c.

2) A. Weiss u. E. Weiss, l. c.

3) Schrauf, l. c.

die bei Mischungen eintretende Contraction keinen Einfluss auf das Refractionsvermögen $M = \frac{A^2 - 1}{d}$ ausübe. In seinen Gleichungen

$$(29) \quad D = \lambda D_v$$

$$(30) \quad M = \mu_p M_p$$

bedeutet λ den Contractionscoefficienten, während μ_p den Faktor bezeichnet, mit dem man das aus den Gewichtsbestandtheilen berechnete Refractionsvermögen M_p

$$(31) \quad M_p = \frac{m_1 p_1 + m_2 p_2}{p_1 + p_2}$$

multipliciren muss, um das der Mischung wirklich zukommende Refractionsvermögen M zu erhalten.

Schrauf prüfte auch noch die folgende Beziehung

$$(32) \quad M = \mu_r M_r,$$

wo M_r sich aus den Volumbestandtheilen nach der Formel

$$(33) \quad M_r = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

berechnen lässt.

Aus den von ihm angestellten numerischen Berechnungen ergibt sich nun, dass bei einigen Flüssigkeitsgemischen μ_p sein Vorzeichen sprunghaft ändert, dass dagegen μ_r durchgehends sein Zeichen behält. Ferner liegt μ_p stets näher an der Einheit als μ_r , M ist also angenähert gleich M_p . Somit ging auch hieraus hervor, dass die Biot-Arago'sche Mischungsformel innerhalb gewisser Grenzen ihre Giltigkeit behält, dass aber die so definirte Contraction in keiner directen Beziehung zum Refractionsvermögen steht.

Später ist die Frage nach einem direkten Zusammenhang der Contraction des Volumens und der Aenderung des Brechungsvermögens nicht mehr zum Gegenstand der Erörterung geworden, und ich wende mich deshalb zu einer Besprechung der vor Kurzem von Pulfrich¹⁾ aufgestellten Beziehung, deren ich schon in der Einleitung Erwähnung gethan habe.

1) Pulfrich, l. c.

Dem S. 7 für die Contraction der Volumeinheit entwickelten Ausdrücke

$$(I) \quad c = \frac{D - D_c}{D}$$

stellt Pulfrich einen analog gebildeten Ausdruck für das sogenannte Brechungsvermögen $\mathfrak{N} = n - 1$ gegenüber, nämlich

$$(II) \quad \frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_c}{\mathfrak{N}},$$

in welchem $\mathfrak{N}_c$ das aus den Volumbestandtheilen nach der Mischungsformel berechnete Brechungsvermögen

$$(34) \quad \begin{aligned} \mathfrak{N}_c &= \frac{\mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2}{v_1 + v_2} \\ &= \mathfrak{N}_1 + (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2} \end{aligned}$$

bedeutet.

Bezogen auf die Abscissenwerthe $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ ist $\mathfrak{N}_c$ bei graphischer Aufzeichnung, ebenso wie unser früheres D_c , durch die gerade Verbindungslinie zwischen $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ dargestellt.

Unter der Voraussetzung, dass, wenn eine Volumänderung beim Mischen nicht stattfindet, hiermit auch die Veranlassung für eine Abweichung des beobachteten Brechungsvermögens $\mathfrak{N}$ von dem hypothetischen Brechungsvermögen $\mathfrak{N}_c$ fortfalle, und unter der Voraussetzung ferner, dass für den Sinn und die Stärke der Abweichung der Grösse $\mathfrak{N}$ von $\mathfrak{N}_c$ lediglich die Grösse der Contraction bzw. Dilatation massgebend sei, hat Pulfrich folgende drei Sätze aufgestellt, welche die zwischen den beiden Ausdrücken (I) und (II) geltenden Beziehungen ausdrücken sollen:

1) „Zwischen der Contraction des Brechungsvermögens und der Contraction des Volumens besteht folgende Beziehung:

$$(III) \quad \frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_c}{\mathfrak{N}} = \alpha \frac{D - D_c}{D}$$

mit einer Annäherung, welche über die bisherigen Resultate weit hinausreicht.“

2) „Die beiden Ausdrücke (I) und (II) haben stets das gleiche Vorzeichen.“

3) „Für Substanzen mit schwacher Dispersion wird die Constante α von einem Wechsel der Farbe wenig oder gar nicht berührt. Stark dispergirende Substanzen zeigen eine stetige Zu- oder Abnahme der Constante vom rothen zum blauen Ende des Spektrums.“

Zur Illustration dieser Sätze hat Pulfrich in seiner oben erwähnten Veröffentlichung nur ein Beispiel mitgetheilt, nämlich die Berechnung der von Wüllner herrührenden Messungen an Gemischen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff. Ich habe diese Beobachtungsreihe der Vollständigkeit halber weiter unten ebenfalls mit aufgenommen.

In der vorliegenden Arbeit soll der vollständige Beleg für die Richtigkeit dieser Sätze an dem gesammten vorhandenen Beobachtungsmaterial sowie an eigenen Beobachtungen mitgetheilt werden.

Aus dem 1. Satze folgt unmittelbar der hypothetische Fall, dass wenn keine Volumänderung eintritt ($D=D_r$), das beobachtete Brechungsvermögen mit dem berechneten Brechungsvermögen zusammenfallen muss ($\mathcal{N}=\mathcal{N}_r$). Dieser Schluss findet sich in der That bewahrheitet bei solchen Flüssigkeitsgemischen, deren Volumänderung äusserst gering ist, z. B. bei Buttersäure-Essigsäure, Aether-Alkohol etc., worüber aber weiter unten noch näher die Rede sein wird.

Ferner folgt aus dem 1. Satze, dass die Maxima der die beiden Ausdrücke (I) und (II) darstellenden Curven bei demselben Mischungsverhältniss stattfinden müssen. Denn vermöge der Beziehung (III) herrscht zwischen den Ausdrücken (I) und (II) völlige Proportionalität.

Der 2. Satz sagt aus, dass für alle Flüssigkeitsgemische die positive Contraction des Volumens einer positiven Contraction des Brechungsvermögens, die negative Contraction des Volumens einer negativen Contraction des Brechungsvermögens entspricht oder mit anderen Worten, dass die Constante α stets positiv sei.

Die Richtigkeit der beiden ersten Sätze lässt sich

leicht aus den beiderseitigen in der Figurentafel dargestellten Contractionscurven erkennen.

Des weiteren hat Pulfrich die Relation (III) durch Umformung in eine solche Gestalt zu bringen versucht, dass man sie mit der Biot-Arago'schen Gleichung direkt vergleichen kann.

Aus (III) folgt nämlich:

$$(35) \quad \mathfrak{N} (1 - \alpha c) = \mathfrak{N}_v.$$

Nun ist nach (34)

$$(36) \quad \mathfrak{N}_v (v_1 + v_2) = \mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2$$

oder:

$$(37) \quad \mathfrak{N}_v \frac{p_1 + p_2}{D_v} = \mathfrak{N}_1 \frac{p_1}{d_1} + \mathfrak{N}_2 \frac{p_2}{d_2}.$$

Da ferner

$$(38) \quad D_v = D (1 - c)$$

ist, so folgt aus (35) und (38):

$$(IIIa) \quad \frac{N-1}{D} \frac{1-\alpha c}{1-c} (p_1 + p_2) = \frac{n_1-1}{d_1} p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} p_2.$$

Diese Gleichung ist identisch mit der in (III) gegebenen Relation. Man sieht aber sofort, dass diese Gleichung mit der alten Biot-Arago'schen Formel übereinstimmt, wenn der Faktor

$$\frac{1-\alpha c}{1-c} = 1$$

wird, d. h. wenn entweder $c = 0$ oder $\alpha = 1$ ist. Somit lässt sich die Biot-Arago'sche Formel mit um so grösserer Genauigkeit anwenden, je näher c an der Null und α an der Einheit liegt; sie wird dagegen um so unzulänglicher, je weniger diese Bedingungen erfüllt sind. Es tritt dies aus den weiter unten folgenden Berechnungen der einzelnen Beobachtungsreihen, bei denen sowohl die Abweichungen der Formel (III) bzw. (IIIa) von der Erfahrung als auch die der alten Biot'schen Formel mitgeteilt sind, in jedem einzelnen Falle deutlich hervor.

Pulfrich hat die obigen Sätze noch auf Fälle ausgedehnt, die in keinem direkten Zusammenhang mit der durch Mischung von zwei Flüssigkeiten hervorgehenden Volumänderung stehen und sich auf die durch Temperaturänderung hervorgehende Dichtigkeitsänderung einer Flüssig-

keit beziehen. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, dass man eine Flüssigkeit von bestimmter Temperatur als das Resultat der Mischung eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit von höherer mit einem bestimmten anderen Volumen derselben Flüssigkeit von niedriger Temperatur auffassen könne. Die betreffenden Volumina lassen sich für jede zwischen den beiden Endtemperaturen gelegene Temperatur aus den specifischen Wärmen berechnen, und man gelangt hier zu entsprechenden Ausdrücken (I) und (II), wie oben für die Mischung von zwei verschiedenen Flüssigkeiten. Die bezüglich an Wasser zwischen 0° und 100° resp. —79° und 100°, an Alkohol zwischen —7,85° und 76,34° und an Schwefelkohlenstoff zwischen —20° und 40° vorgenommenen Prüfungen der Beziehung (III) haben zu einer überraschend grossen Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung geführt. Im Einzelnen muss dieserhalb auf die erwähnte Arbeit verwiesen werden, da von einer derartigen Ausdehnung der Formel (III) in der gegenwärtigen Arbeit Abstand genommen wird.

IV. Prüfung der Beziehung

$$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} = \alpha \frac{D - D_v}{D}.$$

Die Prüfung der vorstehenden Formel (III) lässt sich zunächst in der Weise durchführen, dass man für jedes Mischungsverhältniss den Quotienten α der bezüglich Contractionen berechnet und dann den Mittelwerth aus sämtlichen Constanten α dazu benutzt, die eine Curve aus der anderen durch Multiplikation mit α herzuleiten. Da aber die beiden beigegeführten Tafeln 3 und 4 über den proportionalen Verlauf der einzelnen Kurven einen besseren Ueberblick gestatten, als dies Tabellen zu thun vermögen, so habe ich von einem numerischen Vergleich der so zurück berechneten Werthe für $\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$ mit den beobachteten Abstand genommen. Für die Beurtheilung der Genauigkeit und

des Einflusses der Fehlerquellen ist es nämlich vortheilhafter, aus dem gefundenen Mittelwerth für α und aus der Grösse $c = \frac{D - D_r}{D}$ die Brechungsindices N selbst, und zwar mit Hülfe der Gleichung

$$(39) \quad N = \frac{N_v - \alpha c}{1 - \alpha c}$$

zu berechnen und diese dann den beobachteten gegenüberzustellen. Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung dürfen alsdann die möglichen Beobachtungsfehler nicht erheblich übersteigen.

Bevor ich zur Besprechung der erhaltenen Resultate übergehe, muss ich noch kurz das Beobachtungsverfahren angeben, nach welchem die von mir ausgeführten Beobachtungen erledigt wurden.

Da es bei der vorliegenden Arbeit auf eine absolute chemische Reinheit der Bestandtheile weniger ankommt, so habe ich zu meinen Beobachtungen die im Handel käuflichen Substanzen verwandt. Nur die Essigsäure wurde als chemisch rein aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen. Dieselbe wurde mehremale umkrystallisirt und zeigte eine Erstarrungstemperatur von $16,5^\circ \text{C}$.

Zunächst wurde der Procentgehalt der zu untersuchenden Gemische mit einer schnell arbeitenden Wage bestimmt, die 1 cg mit absoluter Genauigkeit zu wägen gestattete und eine Schätzung bis auf 5 mg zuließ. Wie aus den angestellten Fehlerrechnungen hervorging, beeinflusste der bei den Wägungen begangene Fehler kaum die 5. Decimale der Dichte sowohl wie des Brechungsexponenten.

Die specifischen Gewichte wurden mit einem feinen Sprengel'schen Pyknometer bei einer Temperatur von genau 20°C . ermittelt. Auf genau dieselbe Temperatur beziehen sich auch die beobachteten Brechungsindices. Das mit der Flüssigkeit gefüllte Pyknometer wurde in ein grosses Wasserbad von constanter Temperatur gebracht. Nachdem man sich durch beständiges Rühren davon überzeugt hatte, dass innen und aussen die gleiche Temperatur

herrschte, wurde das Pyknometer herausgenommen, getrocknet und auf einer Staudinger'schen Wage gewogen, welche noch $\frac{1}{10}$ mg genau zu wägen gestattete. Dieser Versuch wurde in der Regel zwei bis dreimal wiederholt. Die Resultate wichen bei den meisten Flüssigkeiten erst in der 5. Decimale von einander ab; nur bei den sehr flüchtigen Substanzen, wie Mischungen aus Aether und Benzol u. a. kamen Differenzen von 1 bis 2 Einheiten der 4. Decimale vor.

Zu der Bestimmung der Brechungsexponenten — ich beschränkte mich lediglich auf Natronlicht — diente mir das Pulfrich'sche Flüssigkeitsrefractometer¹⁾, dessen Handhabung keine weiteren Schwierigkeiten bot. Der Hohlcylinder des Apparates wurde vor jedem Versuche vorsichtig gereinigt und dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Der Apparat stand in einem Raume, der ca. 18—20° C. zeigte. Die Temperatur der Flüssigkeit, die auf etwas mehr als 20° C. gebracht wurde, liess sich an einem in die Flüssigkeit getauchten feinen Thermometer messen. Dieses diente zugleich als Rührer. Mit Benutzung der dem Apparat beigegebenen Tabelle wurde sodann aus einer Anzahl Messungen in der Nähe von 20° C. der Brechungsexponent für genau 20° ermittelt. Die vorkommenden Fehler betragen in maximo 5 bis 6 Einheiten der 5. Decimale des Brechungsindex. Nimmt man dazu den aus einer fehlerhaften Bestimmung des Procentgehaltes herrührenden Fehler, so wird der für das betreffende Mischungsverhältniss angegebene Brechungsexponent wohl auf 1 Einheit der 4. Decimale von N als sicher zu betrachten sein.

Um dem Einfluss der Verdunstung in etwa vorzubeugen, wurden die Gemische in Fläschchen mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt und meistens sofort nach ihrer Herstellung der Untersuchung unterworfen.

1) Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1888, S. 47.

Tabellarische Uebersicht der Resultate.

Im Folgenden ist bei jeder Tabelle der Name des Beobachters ¹⁾ angegeben.

Es bezeichnet zunächst:

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ den aus dem Mischungsverhältniss berechneten Procentgehalt der zweiten Flüssigkeit in Gewichtstheilen.

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ bedeutet denjenigen Volumantheil, welchen die zweite Flüssigkeit an der Volumeinheit von der Mischung genommen hat. Der übrigbleibende Theil, oder $\frac{v_1}{v_1 + v_2}$ ist dann der der ersten Flüssigkeit zukommende Antheil.

D bezeichnet das beobachtete spezifische Gewicht, N den beobachteten Brechungsindex.

Der dem Zeichen N unten rechts angefügte Buchstabe giebt die Linie des Fraunhofer'schen Spektrums an, für welche der Brechungsexponent bestimmt ist. — t bedeutet die Temperatur, bei welcher sowohl D als N für die ganze Beobachtungsreihe durch direkte Beobachtung oder durch Interpolation gefunden sind.

Zum Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung ist für alle Mischungsverhältnisse der Quotient α angegeben und am Ende der Kolumne der Mittelwerth gebildet.

I endlich giebt den Unterschied zwischen den beobachteten und den aus Gleichung (39) berechneten Brechungsindices, während

I_{e-1} die Abweichung der früheren Biot'schen Formel von der Erfahrung illustriren soll.

Wir beginnen die folgende Zusammenstellung mit einem der interessantesten Beispiele.

1) Deville, Annales de chim. et de phys. 3, 5.
 van der Willigen, Arch. Mus. Teyl. I, II, III.
 Landolt, Pogg. Ann. 123.
 Wüllner, Pogg. Ann. 133.
 Forthomme, Ann. de chim. et de phys. 3, 60.

1. Wasser und Schwefelsäure (van der Willigen).

Tabelle 4.

 $t = 18,3^{\circ} \text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D beob.	N_D beob.	$\frac{D-D_r}{D}$	$\frac{n-n_r}{n}$	α	Δ	$\Delta\alpha=1$
0	0	0,9987	1,33327	0	0	—	0	0
0,00109	0,000637	0,9992	1,33332	0	0	—	0	0
0,00166	0,000968	0,9994	1,33335	0	0	—	0	0
0,04876	0,02902	1,0278	1,33862	0,00496	0,00715	1,44	+38	+ 44
0,17304	0,1065 *)	1,1102	1,35219	0,01928	0,02317	1,20	+ 1	+ 11
0,20784	0,13268	1,1333	1,35630	0,02197	0,02703	1,23	+ 8	+ 68
0,25478	0,16550 *)	1,1661	1,36199	0,02624	0,03318	1,26	+44	+131
0,32927	0,22255	1,2202	1,37000	0,03081	0,03877	1,26	+45	+138
0,42422	0,30049	1,2941	1,38084	0,03653	0,04521	1,24	+26	+158
0,51645	0,38377	1,3719	1,39131	0,04081	0,04927	1,21	-21	+136
0,61524	0,4800 *)	1,4598	1,40308	0,04411	0,05294	1,20	-33	+195
0,69670	0,57246	1,5428 *)	1,41106 *	0,0460	0,0550	1,21	-27	+216
0,78720	0,67926	1,6327 *)	1,42466	0,0445	0,05367	1,20	-28	+292
0,89049	0,82621	1,7440	1,43596	0,03578	0,04415	1,23	+23	+271
0,93994	0,89543	1,7870	1,43807	0,02720	0,03280	1,21	-17	+265
0,97318	0,95440	1,8111	1,43669	0,01303	0,01602	1,23	+ 5	+192
1	1	1,8252	1,43426	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,22$		

Unter allen der Untersuchung unterworfenen Mischungen haben die Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure die weitaus grösste Contraction des Volumens und des Brechungsvermögens ergeben. Die Beobachtungsreihe rührt her von van der Willigen. Da für die reine Schwefelsäure weder das specifische Gewicht noch der Brechungsindex angegeben ist, und da ferner der Procentgehalt des als concentrirteste Mischung angeführten Flüssigkeitsgemisches ungenau ist (wie aus den Angaben von van der Willigen hervorgeht), so habe ich die nächst concentrirteste 91,246 procentige Schwefelsäure als zweiten Endpunkt der Beobachtungsreihe angenommen und hiernach die übrigen Gewichtstheile umgerechnet ¹⁾.

Bei den Gemischen von Wasser mit Schwefelsäure tritt der interessante Fall ein, dass für die concentrirten

1) Einzelne durch graphische Interpolation corrigirten Werthe sind in den Tabellen durch ein Sternchen angedeutet.

Gemische der Brechungsindex grösser wird als für die reine Schwefelsäure. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch beim Verlauf der Dichte ¹⁾; in unserer Tabelle lässt sie sich jedoch nicht zeigen, weil die von van der Willigen verwandte Schwefelsäure nicht genau 100 procentig war. Doch ist dies nur von nebensächlicher Bedeutung. Wie ein Blick auf die Curven in Fig. (3) und (4) zeigt, fällt das Maximum der Volumecontraction nahezu mit dem Maximum der Contraction des Brechungsvermögens zusammen. Dass dies im vorliegenden Falle nicht vollständig geschieht, und dass infolge dessen der Quotient α nur als angenähert constant zu betrachten ist, ist wahrscheinlich durch ein fehlerhaftes Bestimmen der Dichte bedingt, indem van der Willigen oft für eine und dieselbe Mischung vor und nach ihrer Untersuchung im Prisma ganz von einander abweichende Dichten gefunden hat. Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Brechungsindices darf immerhin als eine gute bezeichnet werden, wenn man mit den angegebenen Differenzen $\Delta_{\alpha=1}$ die enormen Werthe vergleicht, welche die frühere Mischungsformel im vorliegenden Falle ergeben hat. Dort besitzen alle Differenzen das positive Vorzeichen, ihr Betrag steigt für höhere Concentrationsgrade bis zu 3 Einheiten der 3. Decimale. Dass in vorliegendem Falle und bei der folgenden Versuchsreihe an Essigsäure und Wasser die erste Hälfte der nach obiger Formel berechneten Indices entgegengesetztes Vorzeichen für die Differenzen Δ aufweist wie die zweite Hälfte, mag vielleicht in einer fehlerhaften Bestimmung der Brechungsindices und der Dichten der beiden reinen Bestandtheile liegen; denn es ist klar, dass ein an den Endpunkten begangener Fehler auf den Verlauf der Contractionen, auf die Constante α und demzufolge auch auf die Differenzen in der gedachten Weise einen Einfluss auszuüben vermag. Es liesse sich durch passende Verschiebung der Endpunkte innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen natürlich die Constanz der Quotienten α leicht erzielen.

1) Gerlach, l. c.

2. Wasser und Essigsäure (Buchkremer).

Tabelle 5.

 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	A	$A_{\alpha=1}$
0	0	0,99827	1,33313	0	—	0	0	0
0,05216	0,04971	1,0058	1,33684	0,00567	0,00519	0,92	—37	+ 10
0,09727	0,09291	1,0122	1,34012	0,00929	0,00976	1,05	— 5	+ 26
0,14944	0,14339	1,0196	1,34380	0,01402	0,01454	1,04	—36	+ 34
0,20207	0,19401	1,0268	1,34741	0,01841	0,01903	1,03	—50	+ 38
0,26213	0,25242	1,0342	1,35138	0,02254	0,02356	1,04	—52	+ 54
0,32124	0,31029	1,0409	1,35522	0,02603	0,02767	1,06	—45	+ 78
0,37398	0,36219	1,0464	1,35843	0,02867	0,03066	1,07	—43	+ 97
0,43491	0,42250	1,0520	1,36209	0,03080	0,03386	1,10	— 9	+137
0,45696	0,44431	1,0545	1,36362	0,03205	0,03556	1,11	— 1	+158
0,51029	0,49762	1,0583	1,36590	0,03232	0,03583	1,11	— 3	+132
0,56242	0,54991	1,0619*)	1,36858	0,03310	0,03722	1,12	+19	+160
0,61947	0,60745	1,0653	1,37113	0,03322	0,03769	1,13	+32	+168
0,67046	0,65968	1,0676	1,37313	0,03288	0,03733	1,13	+33	+174
0,72222	0,71194	1,0693	1,37496	0,03189	0,03651	1,14	+ 8	+177
0,79282	0,78437	1,0699	1,37664	0,02888	0,03321	1,15	+45	+160
0,84511	0,83828	1,0694	1,37722	0,02581	0,02905	1,12	+16	+125
0,88519	0,87994	1,0674	1,37717	0,02202*)	0,02458	1,12	+ 6	+100
0,92536	0,92177	1,0637	1,37640	0,01655	0,01857	1,10	— 8	+ 66
1	1	1,0502	1,37265	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,11$		

Wasser und Essigsäure (Landolt).

Tabelle 6.

 $t = 19^{\circ} \text{C.}$

$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_{β}	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\Re-\Re_v}{\Re}$	α	A	$A_{\alpha=1}$
0	0,99846	1,33722	0	0	—	0	0
0,1	1,0143	1,34548	0,01015	0,01190	1,17	+11	+ 61
0,2	1,0278	1,35266	0,01790	0,02027	1,13	— 6	+ 85
0,3	1,0403	1,35959	0,02442	0,02761	1,11	—11	+116
0,4	1,0508	1,36556	0,02903*)	0,03217	1,11	—37	+117
0,5	1,0589	1,37090	0,03133	0,03491	1,11	—33	+137
0,6	1,0653	1,37560*)	0,03201	0,03600	1,12	—22	+ 60
0,7	1,0696	1,37972	0,03076	0,03550	1,15	+14	+186
0,8	1,0707	1,38249	0,02671	0,03163	1,18	+45	+193
0,9	1,0675	1,38292	0,01864	0,02191	1,17	+24	+128
1	1,0530	1,37868	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,14$	

Bei den Gemischen aus Wasser und Essigsäure ist die Contraction etwas geringer als bei Wasser und Schwefelsäure; ferner liegt der Quotient α näher an der Einheit. Demnach liefert die Anwendung der alten Mischungsformel etwas bessere Resultate. Immerhin betragen die Differenzen in der Nähe des Contractionsmaximums nahezu 2 Einheiten der 3. Decimale. Da die Mischungsformel für die concentrirteren Gemische sich in besonders auffälliger Weise als unzulänglich erweist, so glaubte Damien¹⁾, dass bei höheren Concentrationsgraden chemische Verbindungen aufträten, und dass hier von eigentlichen Flüssigkeitsgemischen nicht mehr die Rede sein könne. Wie aber aus der vorliegenden Berechnung hervorgeht, nehmen die fraglichen Mischungen hier gar keine Sonderstellung gegenüber den anderen Mischungen ein, und es ist nicht einzusehen, weshalb gerade hier chemische Verbindungen vor sich gehen sollen. Die erste der für Essigsäure und Wasser angegebene Tabelle 5 bezieht sich auf meine eigenen, die Tabelle 6 auf die Landolt'schen Messungen. Der Quotient α ist in beiden Fällen nahezu gleich.

3. Benzol und Essigsäure (Buchkremer).

Tabelle 7.

 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	α	$\mathcal{A}$	$\mathcal{A}_{\alpha=1}$
0	0	0,87953	1,50001	0	0	—	0	0
0,20258	0,17544	0,9043	1,47301	-0,00575	-0,00975	1,69	+ 7	-192
0,32368	0,28614	0,9201	1,45701	-0,00869	-0,0144	1,66	+ 37	-253
0,40095	0,35921	0,9320	1,44693	-0,00993	-0,01687	1,70	+ 18	-248
0,50012	0,45591	0,9475	1,43409	-0,01055	-0,01808	1,71	+ 12	-327
0,59998	0,55678	0,9649	1,42148	-0,01015	-0,01805	1,78	+ 19	-331
0,70118	0,66276	0,9847	1,40872	-0,00946	-0,01683	1,78	-15	-348
0,89982	0,88499	1,0260	1,38445	-0,00390	-0,00741	1,90	-17	-147
1	1	1,0505	1,37265	0	0	—	0	0
$\alpha = 1,71$								

1) Damien, Inaug.-Diss. Paris 1881.

Bei Benzol und Essigsäure tritt eine Dilatation des Volumens ein; in den Figuren (3) und (4) liegen deshalb die Curven unterhalb der Abscissenaxe. Diese Flüssigkeitsgemische zeigen deutlich, dass für die Grösse der Abweichungen der alten Formel von der Wirklichkeit die Grösse der Contraction allein nicht entscheidend ist, sondern dass dies namentlich noch davon abhängt, wie weit sich α von der Einheit entfernt. Im vorliegenden Fall findet ein bedeutendes Abweichen des Quotienten α von der Einheit statt, und infolgedessen tritt auch die Unzulänglichkeit der Biot-Arago'schen Formel stark hervor; nach der neuen Beziehung erhalten die Differenzen Δ Werthe, die den Beobachtungsfehlern sehr nahe liegen.

4. Aether und Alkohol (Buchkremer).

Tabelle 8.

 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_c}{D}$	$\frac{n - n_c}{n}$	α	Δ	$\Delta\alpha=1$
0	0	0,72078	1,35360	0	0	—	0	0
0,20710	0,19180	0,73893	1,35715	0,00570	0,00551	0,97	+31	— 45
0,40014	0,37741	0,75412	1,35931	0,00783	0,00720	0,92	+28	— 82
0,61175	0,58876	0,76936	1,36067	0,00750	0,00613	0,82	— 1	—112
0,78850	0,77207	0,78107	1,36122	0,00531	0,00343	0,65	—33	—112
1	1	0,793495	1,36186	0	0	—	0	0
						$\alpha=0,84$		

Bei den Gemischen aus Aether und Alkohol giebt die Biot-Arago'sche Formel wieder bessere Resultate, weil die Contraction des Volumens eine sehr geringe ist und gleichzeitig α , diesmal kleiner als 1, noch in der Nähe von der Einheit liegt.

5. Aether und Benzol (Buchkremer).

Tabelle 9.

 $t = 20^{\circ}\text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_r}{D}$	$\frac{n - n_r}{n}$	α	A	$A\alpha=1$
0	0	0,72078	1,35360	0	0	—	0	0
0,21059	0,17940	0,75299	1,38227	0,00506	0,00630	1,25	-63	+ 51
0,40365	0,35679	0,78227	1,40985	0,00620	0,00984	1,58	+ 4	+147
0,58949	0,54061	0,81100	1,43676	0,00543	0,00925	1,70	+32	+165
0,79662	0,76247	0,84440	1,46753	0,00306	0,00500	1,63	+11	+ 87
1	1	0,87953	1,49996	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,58$		

Hier ist zwar die Volumcontraction sehr gering, aber der Quotient α weicht beträchtlich von der Einheit ab. Infolgedessen tritt auch hier die Unzulänglichkeit der Biot-Arago'schen Formel in frappanter Weise zu Tage. Beim ersten Gemisch dürften wohl grössere Beobachtungsfehler vorliegen.

6. Buttersäure und Essigsäure (Buchkremer).

Tabelle 10.

 $t = 20^{\circ}\text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_r}{D}$	$\frac{n - n_r}{n}$	α	A	$A\alpha=1$
0	0	0,97225	1,39506	0	0	—	0	0
0,24108	0,22688	0,98841	1,38937	-0,00215	-0,00261	1,19	-5	-20
0,46763	0,44795	1,00564	1,38464	-0,00249	-0,00309	1,25	-4	-64
0,73971	0,72417	1,02878	1,37938	-0,00147	-0,00200	1,34	+5	0
1	1	1,05239	1,37446	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,28$		

Eine im Vergleich mit den früheren Mischungen ausserordentlich geringe Volumänderung zeigende Gemische von Buttersäure mit Essigsäure (vergl. auch die Curven (3) und (4)). Diese Flüssigkeiten geben in allen Verhältnissen gemischt, Dilatation für das Volumen sowohl als auch für das Brechungsvermögen. Da also $\frac{D - D_r}{D}$ sehr klein,

und α im Mittel = 1,28 ist, so erweist sich die Mischungsformel als angenähert richtig. Für $\alpha = 1,28$ ist dagegen vollkommene Uebereinstimmung vorhanden.

Tabelle 10a.

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	D	N	$\frac{D - D_c}{D}$	$\frac{N - N_c}{N}$	α	
0	0,9608	1,3973	0	0	—	Landolt.
0,5215	1,0061	1,3844	-0,00067	-0,00078	1,17	
1	1,0530	1,3720	0	0	—	

Das Landolt'sche Präparat (Tabelle 10a) zeigt ebenfalls Dilatation, aber die Zahlenwerthe sind viel kleiner als nach meinen Messungen. Es mag dies wohl daran liegen, dass die von Landolt benutzte Buttersäure chemisch reiner gewesen ist als die von mir benutzte, so dass ich vermute, dass keine Volumänderung bei diesem Gemische eintreten wird, wenn die beiden Bestandtheile absolut chemisch rein sind.

7. Wasser und Propionsäure (Landolt).

Tabelle 11.

$t = 20^\circ \text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_c}{D}$	$\frac{N - N_c}{N}$	α	Δ	$\Delta\alpha=1$
0	0	0,99827	1,33280	0	0	—	0	0
0,6727	0,6731	1,0256	1,38234	0,02908	0,03500	1,20	-19	+231
0,7327	0,7331	1,0237	1,38502	0,02749	0,03330	1,21	-7	+231
0,8044	0,8047	1,0202	1,38757	0,02440	0,02977	1,22	0	+213
0,8916	0,8918	1,0126	1,38933	0,01743	0,02214	1,27	+35	+187
1	1	0,9946	1,38652	0	0	—	0	0
$\alpha=1,22$								

Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Indices sind für die Biot'sche Mischungsformel sehr gross, während sie nach unserer Beziehung $\alpha = 1,22$ innerhalb der Beobachtungsfehler liegen.

8. Wasser und Chlorzinklösung (Wüllner).

Tabelle 12.

 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	A	$A_{\alpha=1}$
0	0	0,99827	1,33291	0	0	—	0	0
0,49995	0,33912	1,35037	1,40200	0,02296	0,02502	1,09	+66	+77
0,66652	0,50648	1,51068*)	1,43063	0,02175	0,02218	1,02	+ 0	+ 7
0,79988	0,67227	1,66535	1,45802	0,01837	0,01766	0,96	—50	—29
1	1	1,94510	1,50699	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,02$		

Bei den Gemischen aus Wasser und einer concentrirten Chlorzinklösung nimmt der Quotient α mit wachsendem Concentrationsgrade bedeutend ab. Nimmt man das Mittel, so erhält man eine Abweichung von mehr als 6 Einheiten der 4. Decimale. Die Uebereinstimmung ist deshalb keine bessere als bei Anwendung der alten Mischungsformel. Vielleicht liegen bei dem ersten Gemische grössere Beobachtungsfehler vor.

9. Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Wüllner).

Tabelle 13.

 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	A	$A_{\alpha=1}$
0	0	0,79628	1,36676	0	0	—	0	0
0,50766	0,39386	0,97177	1,47039	—0,00880	—0,0191	2,17	+33	+480
0,68034	0,57289	1,05425	1,52081	—0,00922	—0,0187	2,03	—27	+490
0,79818	0,71135	1,12167	1,56279	—0,00720	—0,0143	1,98	—44	+394
1	1	1,26354	1,65268	0	0	—	0	0
						$\alpha=2,088$		

Die Gemische aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff bieten ein doppeltes Interesse, einmal weil dieselben eine regelmässig verlaufende Dilatation¹⁾, dann weil der eine

1) Nach Wüllner zeigt das 3. Gemisch eine kleinere Dilatation als die übrigen Gemische. Dies beruht auf einem Rechenfehler. Der von Wüllner angewandte und oben pag. 9 erwähnte Ausdruck für die Dilatation ist für 0°C. beim 3. Gemische 1 : 1,0075 anstatt 1 : 1,00389.

Bestandtheil, Schwefelkohlenstoff, eine sehr starke Dispersion zeigen. Auf den letzten Umstand werde ich im nächsten Abschnitt zurück kommen. Da der Quotient α beträchtlich von 1 abweicht, so liefert die Biot-Arago'sche Formel sehr schlechte Resultate; die Differenzen erreichen sogar mehrere Einheiten der 3. Decimale. Dagegen stimmen die aus dem Mittelwerth von α berechneten Indices mit den beobachteten sehr gut überein. Da die Brechungsexponenten von Alkohol und von Schwefelkohlenstoff stark von einander differiren, so glaubte Wüllner¹⁾, dass die Mischungsformel um so weniger anwendbar sei, je grösser die Differenz der Brechungsexponenten der Bestandtheile ausfalle. Vergleicht man aber beispielsweise die Gemische von Wasser und Essigsäure mit denen von Wasser und Glycerin (Tabelle 27 a), so ist die Differenz der Brechungsexponenten der Bestandtheile bei den ersten Mischungen bedeutend kleiner als bei den letzten, und doch liefert die Mischungsformel weit schlechtere Resultate für Essigsäure und Wasser als für Wasser und Glycerin. Dass die Vermuthung von Wüllner unzutreffend ist, ergibt sich noch besser aus dem folgenden Gemisch von Holzgeist und Wasser.

10. Wasser und Holzgeist (Dewille).

Tabelle 14.

$\frac{v_3}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{N-N_v}{N}$	α	$\mathcal{A}$	$\mathcal{A}_{\alpha=1}$
0	1,0000	1,3339	0	0	—	0	0
0,1	0,9829*)	1,3380	0,0120	0,0112	0,91	0	+17
0,2	0,9709	1,3407*)	0,0198	0,0175	0,88	-2	+6
0,3	0,9576	1,3428	0,0263	0,0239	0,91	-1	-5
0,4	0,9429	1,3452	0,0316	0,0304	0,96	-3	-6
0,5	0,9262*)	1,3462	0,0350	0,0326	0,93	+1	-10
0,6	0,9072	1,3465*)	0,0360	0,0330	0,92	+4	-12
0,7	0,8848*)	1,3452	0,0325	0,0287	0,88	-6	-11
0,8	0,8619	1,3429	0,0240	0,0216	0,90	-3	-14
0,9	0,8371	1,3405	0,129	0,0144	1,12	+8	-6
1	0,8070	1,3358	0	0	—	0	0

1) Wüllner, Experimentalphys. II, 1883.

Die Brechungsindices für Wasser und für Holzgeist sind nahezu einander gleich. Dagegen werden die Indices für die Mischungen grösser als für jeden der beiden Bestandtheile. Nach der Mischungsformel berechnet, weichen die Brechungsexponenten von den beobachteten Werthen um 6 bis 14 Einheiten der 4. Decimale ab. Die Differenzen sind hier abweichend von den übrigen Tabellen in Einheiten der 4. Decimale angegeben. Die Uebereinstimmung wird besser, wenn man den für α erhaltenen Mittelwerth 0,91 einsetzt. Man sieht also deutlich, wie ich bei der vorigen Versuchsreihe am Schluss erwähnte, dass die absolute Grösse der Differenz der Indices der Bestandtheile keinen Einfluss auf die Anwendbarkeit der Mischungsformel ausübt.

Salzlösungen.

Der im 2. Kapitel aufgestellte Satz, dass die Contraction des Volumens dasselbe Vorzeichen mit der Con-

Wasser und Chlornatrium (Buchkremer).

Tabelle 15.
 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	D_c	N_D	N_c
0	0,99827	0,99827	1,33313	1,33313
0,01419	1,02250	1,01485	1,33835	1,33612
0,06520	1,09814	1,07445	1,35620	1,35125
0,12437	1,18440	1,14359	1,37564	1,35933
1	2,1666	2,1666	1,5438	1,5438

Wasser-Chlorammonium (Forthomme).

Tabelle 16.
 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	D_c	N	N_c
0	1,0000	1,0000	1,334	1,334
0,0294	1,0124	1,0147	1,338	1,343
0,0985	1,0321	1,0492	1,355	1,363
0,1805	1,0515	1,0902	1,370	1,387
1	1,5	1,5	1,625	1,625

traction des Bechungsvermögens hat, findet auch Anwendung auf die im Wasser gelösten festen Salze. Zwar lässt sich die Richtigkeit dieses Gesetzes nicht an allen Salzlösungen nachweisen, weil nicht für alle festen Salze der Brechungsexponent bekannt ist. Ich fand diese Relation bestätigt bei Chlornatrium, Chlorammonium, bei Weinsäure und Kaliumsulfat (cfr. Tabelle 15 und 16). Aber es zeigt sich, dass eine Proportionalität nicht in dem Sinn besteht, wie wenn man Flüssigkeit mit Flüssigkeit mischt. Mit grosser Annäherung bleibt aber diese Proportionalität, welche durch die Beziehung (III) ihren Ausdruck findet, noch bestehen, wenn man statt des festen Körpers eine concentrirte Lösung als zweiten Endpunkt der Beobachtungsreihe nimmt. Die übrigen Lösungen sind dann als Gemische dieser Lösung mit Wasser aufzufassen.

11. Wasser und Chlorammoniumlösung (van der Willigen).

Tabelle 17.

 $t = 26,30^{\circ} \text{C.}$

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_c}{D}$	$\frac{n - n_c}{n}$	α	A	$A_{\alpha=1}$
0	0	0,99677	1,33251	0	0	—	0	0
9,72	0,3752	1,02597	1,35098	0,00256	0,00231	0,90	0	+31
11,79	0,4577	1,03202	1,35495	0,00277	0,00254	0,92	+2	+36
14,51	0,5676	1,04004	1,36015	0,00290	0,00255	0,88	-2	+32
19,68	0,7811	1,05399	1,36980	0,00182	0,00143	0,78	+2	+20
24,83	1	1,06757	1,37947	0	0	—	0	0
						$\alpha=0,90$		

Als concentrirteste Lösung ist die 24,83 procentige Chlorammoniumlösung angegeben. Bezieht man hierauf als 2. Endpunkt die übrigen Lösungen, so findet eine geringe Contraction statt. Der Quotient α ist im Mittel gleich 0,9. Demnach lässt sich zwar die alte Mischungsformel angenähert anwenden, da die Differenzen in der 4. Decimale bleiben; wendet man dagegen die Beziehung (III) an, so erhält man absolute Uebereinstimmung.

12. Wasser und Natriumsulfatlösung (van der Willigen).

Tabelle 18.
 $t = 21,80^\circ \text{C.}$

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_r}{D}$	$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_r}{\mathfrak{N}}$	$\Delta\alpha=1$
0	0	0,9978	1,33308	0	0	0
5,11	0,4632	1,0419	1,34013	-0,00077	0	+25
6,80	0,6256	1,0596	1,34291	+0,00113	+0,00111	-7
8,80	0,8243	1,0782	1,34571	+0,00046	+0,00023	-8
9,55	0,9235	1,0852	1,34697	-0,00193	-0,00049	+15
10,50	1	1,0947	1,34831	0	0	0

Bei Natriumsulfat scheinen kleine Fehler in der Bestimmung des Procentgehaltes vorzuliegen; denn die Zeichen von $\frac{D - D_r}{D}$ und $\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_r}{\mathfrak{N}}$ wechseln, während nach den zuverlässigen Beobachtungen von Gerlach¹⁾ eine stetige Contraction stattfindet. Da dieselbe sehr gering ist, so lässt sich mit grosser Annäherung die Mischungsformel anwenden.

13. Wasser und Natriumnitratlösung (van der Willigen).

Tabelle 19.
 $t = 22,80^\circ \text{C.}$

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_r}{D}$	$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_r}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta\alpha=1$
0	0	0,99761	1,33275	0	0	—	0	0
16,86	0,3109	1,11778	1,35183	0,00733	0,00773	1,05	-12	+11
26,28	0,5166	1,19274	1,36289	0,00761	0,00818	1,07	-7	+20
33,89	0,7042	1,25785	1,37210	0,00528	0,00621	1,18	+15	+32
39,14	0,8466	1,30618	1,37865	0,00283	0,00362	1,28	+19	+29
44,35	1	1,35774	1,38535	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,10$		

Der Mittelwerth der Quotienten liegt sehr nahe an Eins, die Contraction ist sehr gering, also lässt sich mit

1) Gerlach, l. c.

der Biot-Arago'schen Formel ein gutes Resultat erzielen. Die Maximalabweichung beträgt 3,2 der 4. Decimale.

14. Wasser und Chlorcalciumlösung (van der Willigen).

Tabelle 20.

 $t = 25^{\circ} \text{C.}$

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta\alpha=1$
0	0	0,99737	1,33259	0	0	—	0	0
16,75	0,3332	1,14348	1,37392	0,01060	0,01203	1,13	-12	+54
24,90 *)	0,5297	1,22407	1,39633	0,01120	0,01309	1,17	0	+93
31,79	0,7191	1,29697	1,41611	0,00808	0,00968	1,20	+11	+67
40,64	1	1,39945	1,44313	0	0	—	0	0
						$\alpha=1,17$		

Für Lösungen von Chlorcalcium giebt die alte Mischungsformel weniger gute Resultate, weil die Contraction schon beträchtlicher ist. Doch überschreiten die Differenzen nicht 6 Einheiten der 4. Decimale. Bei der Anwendung der neuen Beziehung (III) stimmen die beobachteten und berechneten Werthe bis auf 1 Einheit der 4. Decimale überein.

15. Wasser und Chlornatriumlösung (Buchkremer).

Tabelle 21.

 $t = 20^{\circ} \text{C.}$

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta\alpha=1$
0	0	0,99827	1,33313	0	0	—	0	0
1,396	0,04990	1,01051	1,33555	0,00292	0,00083	0,29	-31	-70
2,225	0,07812	1,01638	1,33715	0,00351	0,00145	0,33	-4	-49
3,018	0,10942	1,02250	1,33835	0,00379	0,00163	0,43	-22	-75
4,040	0,14689	1,02941	1,34017	0,00369	0,00215	0,58	-2	-51
13,148	0,50990	1,09814	1,35620	0,00361	0,00324	0,91	+44	+210
23,800	1	1,18440	1,37605	0	0	—	0	0
						$\alpha=0,6$		

Bei den Chlornatriumlösungen nimmt der Quotient α mit wachsendem Concentrationsgrade stetig zu. Nimmt man aus sämtlichen Quotienten das Mittel und wendet die neue Formel an, so ist dennoch eine gute Uebereinstimmung vorhanden. Dagegen finden Abweichungen bis zur 3. Decimale statt, wenn die Indices nach der Mischungsformel berechnet werden.

16. Wasser und Rohrzucker.

Tabelle 22.
a (Kanonnikoff).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	N	N_v	t
0	1,3331	1,3331	20 ⁰
0,0642	1,3424	1,3426	20
0,0870	1,3460	1,3461	20
0,1148	1,3504	1,3505	20,4
0,1500	1,3561	1,3561	23,2
1	1,5643	1,5643	—

b (Obermayer).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	N	N_v	t
0	1,3329	1,3329	} 22,2 ⁰ C.
0,10	1,3476	1,3479	
0,20	1,3635	1,3642	
0,30	1,3808	1,3819	
1	1,5643	1,5643	

Nach den Beobachtungen von Kanonnikoff und Obermayer fällt der beobachtete Index N mit dem berechneten N_v fast zusammen. Dies entspricht dem bereits p. 13 erwähnten Fall, dass für die Lösungen des festen Rohrzuckers in Wasser die Volumänderung äusserst gering ist. Da der Brechungsindex des festen Rohrzuckers nicht von den genannten Beobachtern bestimmt ist, sondern den Landolt'schen Tabellen entlehnt ist, so lassen sich betreffs Prüfung der Beziehung (III) keine sicheren Schlüsse ziehen.

17. Alkohol und Benzol (Buchkremer).

Tabelle 23.

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	N	N_r	$\frac{N - N_r}{N}$	$t = 20^\circ \text{C.}$
0	1,36196	1,36196	0	
0,21124	1,38863	1,38885	-0,00016	
0,52859	1,42808	1,43152	-0,00199	
0,79096	1,46806	1,46902	-0,00065	
1	1,50047	1,50047	0	

Wie aus der Tabelle 23 hervorgeht, fällt der Brechungsindex des ersten Gemisches mit dem berechneten N_v nahezu zusammen. Bei den übrigen Gemischen tritt eine äusserst kleine negative Contraction ein. Dasselbe ist der Fall für die Dichte (p. 15), nur dass für das 1. Gemisch eine Contraction des Volumens eintritt, während $\frac{N - N_r}{N}$ negativ ist. Wahrscheinlich ist diese kleine Unregelmässigkeit einer während der Beobachtungen eingetretenen Procentgehaltveränderung zuzuschreiben, die sich infolge der starken Verdunstung des Benzols leicht erklären lässt.

Die weiteren Resultate.

Bei den bisherigen Berechnungen habe ich stets nur eine einzige Temperatur für eine ganze Beobachtungsreihe in Rücksicht gezogen, sowie bei den Brechungsexponenten jedesmal nur eine Farbe zur Prüfung der Formel (III) angewandt. Soll die Beziehung auf allgemeine Giltigkeit Anspruch machen, so muss dieselbe für verschiedene Temperaturen und für jede beliebige Linie des Spektrums gelten. Was zunächst die Temperatur betrifft, so habe ich für je ein Gemisch von 3 Wüllner'schen Präparaten bei den Temperaturen 10° , 20° , 30° die specifischen Gewichte und Brechungsindices berechnet und daraus die Werthe für $\frac{D - D_r}{D}$ und $\frac{N - N_r}{N}$ ermittelt. Wie aus der Tabelle (24) hervorgeht, ändert sich die Contraction des Brechungsvermögens in demselben Sinne wie die Contraction des Volumens.

Tabelle 24.
Wasser-Glycerin (Wüllner).

Temp.	$t = 10^0$	$t = 20^0$	$t = 30^0$
$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	0,5000	0,5000	0,5000
$\frac{D - D_v}{D}$	0,00744	0,00660	0,00626
$\left(\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	0,00664	0,00609	0,00563
α	0,89	0,92	0,90

Alkohol-Glycerin (Wüllner).

Temp.	$t = 10^0$	$t = 20^0$	$t = 30^0$
$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	0,66667	0,66667	0,66667
$\frac{D - D_v}{D}$	0,01360	0,01430	0,01502
$\left(\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	0,01423	0,01501	0,01578
α	1,047	1,050	1,050

Alkohol-Schwefelkohlenstoff (Wüllner).

Temp.	$t = 10^0$	$t = 20^0$	$t = 30^0$
$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	0,68034	0,68034	0,68034
$\frac{D - D_v}{D}$	-0,00832	-0,00920	-0,01012
$\left(\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	-0,0179	-0,0187	-0,0196
α	2,15	2,03	1,93

Für die angegebenen Temperaturen ändert sich auch der Quotient α stetig; man kann ihn jedoch unbeschadet der Genauigkeit für wenig von einander verschiedene Temperaturen als constant betrachten.

Was ferner die Prüfung der Beziehung (III) für Brechungsexponenten verschiedener Wellenlänge betrifft, so habe ich bei einigen Gemischen die Contraction des Brechungsvermögens für drei weit auseinander liegende Wellenlängen bestimmt. Bildet man wiederum den Quotienten α , so sieht man, dass er sich mit abnehmender Wellenlänge stetig ändert.

Bei Wasser und Schwefelsäure nimmt er stetig zu (Tabelle 25); sehr stark wächst er bei Gemischen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Tabelle 26). Hieraus folgt, dass sich die Mischungsformel um so genauer anwenden lässt, desto grösser die Wellenlänge des Brechungsexponenten ist. Nimmt man in der That zur Prüfung der Mischungsformel das constante Glied der Cauchy'schen Gleichung A , den Brechungsexponenten „unendlicher Wellenlänge“, so ergibt sich für Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Tabelle 26), dass die Annäherung für A grösser als für N_α und am geringsten für N_γ ist.

Tabelle 25.

Wasser- und Schwefelsäure (van der Willigen).

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{D - D_v}{D}$	$\left(\frac{n - n_v}{n}\right)_\alpha$	$\left(\frac{n - n_v}{n}\right)_D$	$\left(\frac{n - n_v}{n}\right)_F$	α		
					α	D	F
0	0	0	0	0	—	—	—
0,0487	0,00496	0,00679	0,00715	0,0073	1,37	1,44	1,48
0,2078	0,0220	0,0266	0,0270	0,0272	1,21	1,23	1,24
0,3293	0,0308	0,0381	0,0388	0,0391	1,24	1,26	1,27
0,5165	0,0408	0,0484	0,0493	0,0496	1,19	1,21	1,22
0,7872	0,0445	0,0529	0,0537	0,0538	1,19	1,20	1,21
0,8905	0,0358	0,0434	0,0441	0,0442	1,22	1,23	1,24
0,9732	0,0130	0,0325	0,0160	0,0161	1,23	1,23	1,23
1		0	0	0	—	—	—
					$\alpha =$ 1,24	$\alpha =$ 1,26	$\alpha =$ 1,27

Tabelle 26.

Alkohol-Schwefelkohlenstoff (Wüllner).

(Cfr. Pulfrich, Ztschr. f. phys. Chemie IV.)

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	A				$\Delta\alpha=1$							
	α_A	α_α	α_β	α_γ	A	α	β	γ	A	α	β	γ
0	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
0,50766	1,78	1,92	2,17	2,35	+18	+30	+33	+49	+298	+367	+480	+566
0,68034	1,75	1,82	2,03	2,20	+4	-14	-27	-11	+328	+375	+490	+596
0,79818	1,67	1,70	1,98	2,12	-22	-22	-44	-48	+247	+304	+394	+462
1	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\alpha =$	$\alpha =$	$\alpha =$	$\alpha =$								
	1,734	1,849	2,088	2,233								

Bei den Gemischen von Wasser mit Glycerin (Tabelle 27) nimmt α theilweise zu, theilweise ab, doch so unmerklich, dass man aus allen das Gesamtmittel nehmen und für alle Farben rückwärts den Brechungsindex mit grosser Genauigkeit bestimmen kann (27 b und 27 c). Berechnet man die Indices nach der Mischungsformel (27 d), so sieht man, dass dieselbe bei dem ersten Gemische eine bessere Uebereinstimmung für den Grenzwert A als für N_α u. s. w. ergibt; bei den übrigen Gemischen wird dieselbe weit besser für N_α , N_β und N_γ .

Wasser und Glycerin (Wüllner).

Tabelle 27 a.

	$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	N_α	N_β	N_γ	$t = 20^\circ$
1	0	0,99827	1,33116	1,33712	1,34031	
2	0,3333	1,06819	1,36652	1,37300	1,37645	
3	0,5000	1,10612	1,38606	1,39284*)	1,39650	
4	0,7872	1,17484	1,42155	1,42888	1,43294	
5	0	1,22194	1,44788	1,45555	1,45972	

27 b.

	$\frac{D-D_v}{D}$	$\left(\frac{\Re-\Re_v}{\Re}\right)_\alpha$	$\left(\frac{\Re-\Re_v}{\Re}\right)_\beta$	$\left(\frac{\Re-\Re_v}{\Re}\right)_\gamma$	α_α	α_β	α_γ
1	0	0	0	0	—	—	—
2	0,00477	0,00412	0,00410	0,00401	0,86	0,86	0,84
3	0,00660	0,00627	0,00629	0,00630	0,95	0,95	0,96
4	0,00724	0,00638	0,00646	0,00672	0,88	0,89	0,93
5	0	0	0	0	—	—	—
					$\alpha =$ 0,90 0,90 0,91		
					0,903		

27 c.

$\alpha = 0,903$			
	$\mathcal{A}(\alpha)$	$\mathcal{A}(\beta)$	$\mathcal{A}(\gamma)$
1	0	0	0
2	-7	-8	-11
3	+12	+13	+14
4	-6	-3	-8
5	0	0	0

27 d.

$\alpha = 1$			
	$\mathcal{A}(\alpha)$	$\mathcal{A}(\beta)$	$\mathcal{A}(\gamma)$
1	0	0	0
2	-20	-22	-27
3	-19	-13	-11
4	-61	-36	-33
5	0	0	0

Für Alkohol und Glycerin ist der Quotient α bei allen Wellenlängen nahezu constant (Tabelle 28 a und 28 b). Da ausserdem α nahe an Eins liegt, so erzielt man sowohl mit der Mischungsformel als mit der Beziehung (III) gute Resultate (cfr. 27 c).

Alkohol-Glycerin (Wüllner).

Tabelle 28.

$t = 20^\circ \text{C.}$

a.

	$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	$\mathcal{A}$	N_α	N_β	N_γ
1	0	0,79581	1,35318	1,36065	1,36676	1,37026
2	0,4995	0,98248	1,39659	1,40494	1,41167	1,41549
3	0,66667	1,05970	1,41337	1,42193	1,42899	1,43296
4	0,8000	1,12835	1,42750	1,43661	1,44403	1,44832
5	1	1,23803	1,44890	1,45825	1,46594	1,47029

b.

	$\frac{D-D_v}{D} \left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_A$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_A$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_\beta$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_\gamma$	α_A	α_a	α_β	α_γ
1	0	0	0	0	—	—	—	—
2	0,01410	0,01513	0,01519	0,01494	0,01478	1,073	1,077	1,066
3	0,01429	0,01536	0,01512	0,01501	0,01485	1,074	1,057	1,050
4	0,01253	0,01287	0,01303	0,01320	0,01347	1,028	1,040	1,055
5	0	0	0	0	—	—	—	—
					$\alpha =$	$\alpha =$	$\alpha =$	$\alpha =$
					1,058	1,058	1,055	1,053
					$\alpha = 1,055.$			

c.

	$\alpha = 1,055$				$\alpha = 1$			
	A	a	β	γ	A	a	β	γ
1	—	0	0	0	0	0	0	0
2	—	+13	+3	-7	+15	+49	+50	+33
3	—	+1	-3	-10	+36	+36	+31	+26
4	—	-8	+1	+11	+1	+22	+30	+38
5	—	0	0	0	0	0	0	0

Alkohol-Wasser (van der Willigen).
Tabelle 29.

a.
 $t = 23^0 \text{ C.}$

	p_2	$\frac{D-D_v}{D} \left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_A$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_A$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_\beta$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} \right)_\gamma$	α_A	α_a	α_D
	$p_1 + p_2$	D						
1	0	0	0	0	0	—	—	—
2	0,388	0,03339	0,0358	0,0333	0,0331	1,07	1,00	0,99
3	0,539	0,03443	0,0360*)	0,0335	0,0333	1,05	0,99	0,97
4	0,868	0,01738	0,0207	0,0165	0,0165	1,19	0,95	0,95
5	0,989	0,00195	0,0027	0,0025	0,0160	1,41	1,29	0,80
6	1	0	0	0	0	—	—	—
						$\alpha =$	$\alpha =$	$\alpha =$
						1,10	0,98	0,975

b.

	$\alpha = 1$			$\alpha = 0,975$	
	AA	Aa	AD		AD
1	0	0	0		0
2	+ 88	- 2	-11		+ 27
3	+ 57	-35	-43		+ 9
4	+121	-31	-27		-12
5	+ 48	+21	-15		-11
6	0	0	0		0

Bei den Gemischen aus Alkohol und Wasser nimmt der Quotient α mit wachsender Wellenlänge zu. In der Nähe der rothen Wasserstofflinie wird er gleich der Einheit; für den Grenzwert A hat der Quotient die Einheit schon überschritten. Demnach muss die Mischungsformel für N_α bessere Resultate ergeben als für A . In der That erreichen die Abweichungen bei A selbst die 3. Decimale, während für N_α und N_D die Maximaldifferenz 4,3 Einheiten der Decimale beträgt. Nimmt man für die D -Linie $\alpha = 0,975$, so ist eine gute Uebereinstimmung vorhanden (vergl. Tabelle 29a und 29b).

Es geht somit klar hervor, dass zwar in vielen Fällen das von der Wellenlänge unabhängige Glied der Dispersionsformel zur Prüfung der Mischungsformel geeigneter ist (vergl. S. 4) als der Brechungsexponent von einer beliebigen Wellenlänge, dass aber die Wahl dieses Grenzwertes A eine willkürliche ist, indem in einzelnen Fällen der Quotient α für A mehr von der Einheit abweicht, als für jede dem sichtbaren Spektrum angehörige Wellenlänge.

Zum Schluss erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Privatdocenten Dr. C. Pulfrich für die lebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der vorliegenden Arbeit zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle von Herzen Dank sage.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität.

Lebenslauf.

Ich, Hubert Maria Leonhard Buchkremer, bin geboren zu Aachen am 10. Mai 1866 als Sohn des am 11. Dezember 1873 verstorbenen Wagenbauers Ludwig Buchkremer und der Gertrud Buchkremer, geb. Wirtz. Meine Konfession ist die katholische. Ich genoss meine Vorbildung an dem städtischen Realgymnasium zu Aachen, welches ich Ostern 1885 mit dem Zeugniss der Reife verliess, um an der rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn Mathematik und Physik zu studiren. Genannter Hochschule gehörte ich bis zum Schluss des Wintersemesters 1889/90 an. Herbst 1887 bestand ich an dem Königlichen Gymnasium zu Kreuznach als Externer die Reifeprüfung in den alten Sprachen und der alten Geschichte.

Vorlesungen habe ich gehört bei den Herren Professoren und Dozenten:

Bischoff†, Clausius†, Delhorbe, Förster, Hertz, Justi, Kekulé, Ketteler, Kortum, Lamprecht, Laspeyres, von Lilienthal, Lipps, Lipschitz, J. B. Meyer, Minkowski, Neuhäuser, Trautmann.

Sechs Semester war ich Mitglied des mathematischen Seminars, zwei Semester des physikalischen Seminars (bis zur Aufhebung durch ministeriellen Erlass), vier Semester nahm ich Theil an den praktischen Uebungen im Laboratorium des physikalischen Instituts.

Allen meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Geheimrath Prof. Dr. Lipschitz, spreche ich für die Förderung meiner Studien meinen aufrichtigsten Dank aus.

Thesen.

1. Die Unzulänglichkeit der Biot-Arago'schen Mischungsformel beruht lediglich auf dem Umstande, dass dieselbe der beim Mischen eintretenden Volumänderung nicht genügend Rechnung trägt.

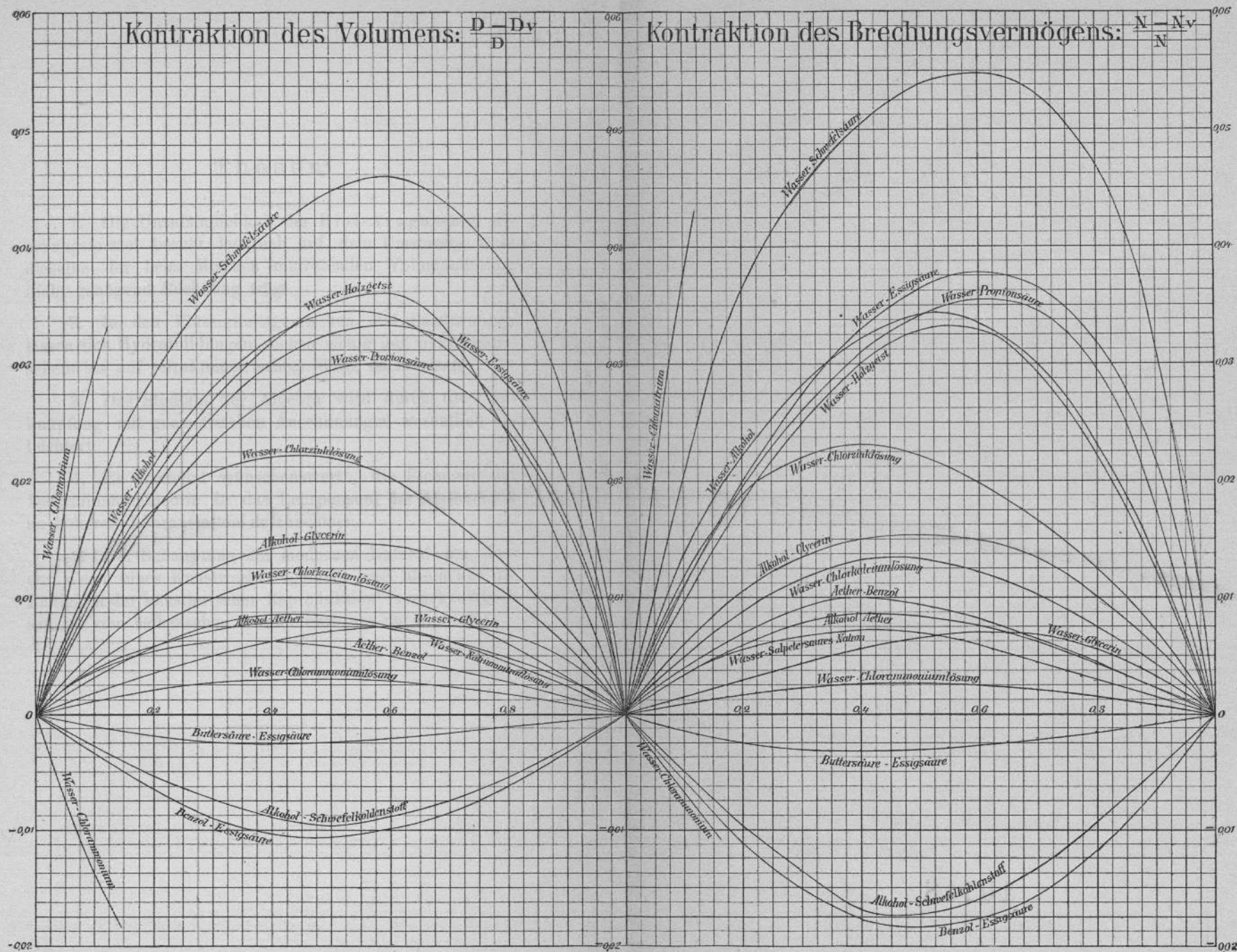
2. In den Flüssigkeitsgemischen und Salzlösungen lassen sich Hydratbildungen ebenso wenig auf pyknometrischem als auf refraktometrischem Wege nachweisen.

3. Das Studium der Algebra wird durch die Verknüpfung mit geometrischen Anschauungen wesentlich erleichtert.

4. Es erscheint wünschenswerth, die Elemente der Determinantentheorie in das Lehrpensum der Mathematik an höheren Lehranstalten aufzunehmen.

5. Die Behauptung der modernen Naturalisten, dass der Werth eines Kunstwerkes „einzig und allein auf die Fähigkeit der künstlerischen Reproduktion“ zurückzuführen sei, ist vom ästhetischen Standpunkte aus zu verwerfen.





10118

16