universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen

Ostwald, Wilhelm
Luther, Robert

Leipzig, 1902

Elftes Kapitel: Optische Messungen

urn:nbn:at:at-ubi:2-6392

entsprechend einem Abschmelzen des Eises im Kalorimeter, eintritt. Man kann durch vorsichtigen Zusatz sehr kleiner Mengen eines Salzes zu dem Eiswasser, welches das Kalorimeter umgiebt, die Aussentemperatur zum Sinken bringen, bis die freiwillige Bewegung des Fadens praktisch gleich Null wird. Auf andere Weise hat man diese letzte Regelung in seiner Gewalt, wenn man den messenden Teil mittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Zwischenstückes mit zwei drehbaren Schliffen nach oben und unten beweglich macht. Da der Schmelzpunkt des Eises durch Vermehrung des Druckes sinkt, durch Verminderung desselben sich hebt, so hat man die Möglichkeit, die Schmelztemperatur im Kalorimeter mit der seiner Hülle auszugleichen.

Die Berechnung der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist am einfachsten in dem Falle, dass man das eingesogene Quecksilber wägt: 1 cal. gleich 0.0154 ± 0.0001 g Quecksilber, oder $1\ K = 1.54 \pm 0.01$ g[1]). Wendet man ein Skalenrohr an, so bestimmt man die Kalorie empirisch, indem man eine in ein dünnwandiges Kügelchen eingeschmolzene Wassermenge auf eine bekannte Temperatur vorwärmt, und im Kalorimeter sich abkühlen lässt.

Die Ausschläge im Kalorimeter erfolgen sehr langsam, so dass jeder Versuch eine bis zwei Stunden, unter Umständen auch längere Zeit, in Anspruch nimmt. Jedenfalls ist er so lange fortzuführen, bis das Kalorimeter sich wieder als in völlig stationärem Zustande befindlich erweist[2]).

Elftes Kapitel.

Optische Messungen.

Brechungskoëffizienten. Allgemeines. Der Brechungskoëffizient ist das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume und in dem fraglichen Stoff. Praktisch wird der Brechungskoëffizient stets in Verhältnis zu atmosphärischer Luft bestimmt, und ist mit 1.00029, dem Brechungskoëffizienten der letzteren gegen den leeren Raum, zu multiplizieren, um ihn auf den

[1]) Vergl. v. Zakrzevski, Wied. Ann. **47**, 155 (1890).

[2]) Über Einzelheiten: Dieterici, Wied. Ann. **33**, 417 (1888), **37**, 496 (1889) Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 660 (1898).

absoluten Wert zu reduzieren. In den uns interessierenden Fällen wird diese Korrektur im allgemeinen nicht angebracht, da ihr Einfluss auf die zu ermittelnden Beziehungen verschwindend gering ist.

Zur Bestimmung des Brechungskoëffizienten dienen verschiedene Methoden. Hier kommen von ihnen nur die der Ablenkung, und die der totalen Reflexion in Betracht. Für die Methoden der ersten Gruppe dienen die Spektrometer von Meyerstein[1]) und Abbe, für die der zweiten die Refraktometer von Abbe und Pulfrich.

Das Spektrometer von Meyerstein besteht aus einem Teilkreise, an welchem zwei Fernrohre unabhängig beweglich sind, und um dessen Achse ein zum Tragen des Prismas bestimmtes verstellbares Tischchen gleichfalls drehbar ist. Die Berichtigung des Spektrometers umfasst (eine richtige oder korrigierte[2]) Teilung vorausgesetzt) folgende Arbeiten.

Man richtet das Beobachtungsfernrohr gegen den Himmel und verschiebt die Okularlinse solange gegen das Fadenkreuz, bis dieses scharf sichtbar ist. Dann richtet man das Fernrohr auf einen recht scharf begrenzten, sehr entfernten Gegenstand, und stellt ihn durch Bewegen des ganzen Okularrohres genau ein, so dass Bild und Fadenkreuz sich nicht gegen einander verschieben, wenn man das Auge am Okular hin und her bewegt.

Das Fernrohr wird nun in eine Richtung mit dem Spaltrohr (Kollimator) gebracht, dessen Spalt erleuchtet wird. Man schiebt das Rohr, welches den Spalt trägt, aus oder ein, bis der Spalt vollkommen scharf im Beobachtungsfernrohr gesehen wird, und sich beim Bewegen des Auges nicht gegen das Fadenkreuz verschiebt. Dadurch sind beide Fernrohre auf Unendlich eingestellt. (Manche Instrumente werden von den Fabrikanten in diesem Zustande geliefert.)

Das Beobachtungsfernrohr wird nun mit einem Gaussschen Okular versehen, welches dem Spektrometer beigegeben zu sein pflegt. Ein solches ist seitlich zwischen Okular und Fadenkreuz aufgeschnitten, und trägt in diesem Raume eine um 45^0 gegen die Fernrohrachse geneigte planparallele Glasplatte, welche zur Beleuchtung des Fadenkreuzes durch eine seitliche Lichtquelle dient. Im Notfall kann man sich ein Gaussschen Okular dadurch improvisieren, dass man das Okular entfernt und an dessen Stelle ein kleines Glasplättchen (Objektträger) vor der Öffnung an der

---

[1]) Wesentlich verbessert von Lang.

[2]) Vergl. Veley und Manley, Drudes Ann. **6**, 575 (1901).

Fassung schräg mit Klebwachs anklebt. Man beobachtet das Fadenkreuz mittelst einer vor das Auge gehaltenen Lupe. Jetzt wird auf das Tischchen eine planparallele [1]) Glasplatte senkrecht gestellt oder mit Klebwachs angeklebt, und unter seitlicher Beleuchtung des Okulars das Spiegelbild des Fadenkreuzes aufgesucht. Es ist gut, hierbei das Zimmer zu verdunkeln. War die Stellung auf Unendlich gut, so erscheint das Bild des Fadenkreuzes scharf; es wird aber gegen das Fadenkreuz selbst gehoben oder gesenkt erscheinen. Man dreht das Tischchen mit der Platte um 180° und beobachtet die neue Lage des Bildes. Stimmt sie mit der früheren überein, so steht die planparallele Platte parallel der Drehungsachse; andernfalls ändert man die Stellung bis dies erreicht ist. Dann wird durch die Schraube, auf welcher das Fernrohr aufliegt, das Fadenkreuz mit seinem Spiegelbilde zur Deckung gebracht. Um sich von dem Gelingen der Berichtigung zu überzeugen, wiederholt man die Einstellung und beseitigt etwaige nachgebliebene Fehler. Hierdurch ist das Beobachtungsfernrohr senkrecht zur Drehachse des Instrumentes gestellt. Man spannt nun quer über die Mitte des Spaltes ein dünnes Haar und verstellt den Kollimator in der Vertikalebene, bis es genau an der Mitte des Fadenkreuzes des Beobachtungsrohres erscheint, wenn man dies auf den Spalt richtet.

Nun wird das Prisma auf das Tischchen gestellt. Mittelst der Stellschrauben an diesem ist die brechende Kante parallel zur Drehachse des Instruments zu richten. Dies ist erreicht, wenn das Spiegelbild des Spaltes mit der Quermarke in richtiger Lage am Fadenkreuz erscheint, und zwar für beide Flächen des Prismas. Man stellt zunächst das Fernrohr unter 90 bis 120° gegen das Spaltrohr, setzt das Prisma so auf, dass eine seiner Flächen parallel der Verbindungslinie zweier Stellschrauben am Tischchen ist, und das Bild des Spaltes in das Fernrohr spiegelt, und stellt mittelst dieser Schrauben den Querfaden des Spaltes auf das Fadenkreuz ein. Dann wird das Tischchen gedreht, bis die zweite Prismafläche den Spalt in das Fernrohr spiegelt, und mittelst der dritten Schraube wiederum der Querfaden an das Fadenkreuz gebracht. Auch diese Einstellungen werden wiederholt. Hierdurch ist auch das Prisma berichtigt. Handelt es sich, wie bei der Untersuchung von Flüssigkeiten, um häufig wiederkehrende Benutzung desselben Hohl-Prismas, so sorgt man dafür, dass man dasselbe stets in gleicher Weise auf das Tischchen

[1]) Wenn die Platte nicht planparallel ist, so erscheinen die gespiegelten Bilder verzerrt oder gegeneinander verschoben. Man sucht sich etwa aus einem Vorrat Mikroskopobjektträger ein passendes aus.

setzen kann, um die Berichtigung nicht immer wiederholen zu müssen. Dazu dienen auf dem Tischchen befestigte Anschlagleisten, oder auch nur eingeritzte Linien.

Es handelt sich nunmehr um die Messung des brechenden Winkels ω und der Ablenkung δ. Ersteren erfährt man, wenn man das Fernrohr etwa rechtwinklig zum Spaltrohr stellt und das Tischchen mit dem Teilkreise dreht, bis man das Spiegelbild des Spaltes erst in der einen, sodann in der anderen Fläche am Fadenkreuz hat. Der gefundene Winkel ergänzt den brechenden Winkel ω zu 180^0. Kann das Prisma nicht gedreht werden, so richtet man seine brechende Kante gegen das Spaltrohr, und sucht mit dem Fernrohr die Bilder des Spalts in beiden Flächen auf. Die erforderliche Drehung des Fernrohrs beträgt dann den doppelten brechenden Winkel.

Die Ablenkung δ wird gemessen, indem man durch das Prisma das Bild des mit einfarbigem Licht beleuchteten Spaltes beobachtet, und dann das Prisma etwas hin und her dreht. Bei einer Drehung wird sich das Bild der Einfallsgeraden nähern; man dreht in diesem Sinne weiter, indem man mit dem Fernrohr folgt, bis das Bild sich umgekehrt zu bewegen anfängt. Es ist nun leicht, unter schwachem Hin- und Herdrehen die Lage der kleinsten Ablenkung aufzusuchen; die Lage des Spaltbilds ist gegen kleine Drehungen des Prismas ziemlich unempfindlich. Die Drehung des Fernrohrs gegen die Nulllage (die man durch unmittelbare Einstellung des Fernrohrs auf den Spalt, ohne dazwischen befindliches Prisma, prüft und eventuell berichtigt) ist die Ablenkung δ. Der Brechungskoëffizient n für die verwendete Farbe ist dann

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\omega + \delta)}{\sin \frac{1}{2} \omega}.$$

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten benutzt man ein Hohlprisma, dessen Wände aus planparallelen Platten gebildet sind. Gewöhnlich sind die Platten, der leichteren Reinigung wegen, abnehmbar; dann muss der brechende Winkel jedesmal neu bestimmt werden. Es ist viel bequemer, die Platten anzukitten, um diese Neubestimmungen zu ersparen. Für alkoholische und ähnliche Flüssigkeiten dient Fischleim oder ein Wasserglaskitt; für wässerige Flüssigkeiten sehr dicker Asphaltlack, den man unter Erwärmen anwendet, Kompoundmasse oder Schellackkitt. Der Prismakörper kann einfach aus einem weiten Glasrohr bestehen, dessen Enden

man schräg abschneidet und eben schleift (Fig. 151). Die Deckplatten müssen nach Seite 221 auf Planparallelismus geprüft werden.

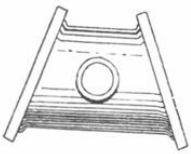

Fig. 151.

Der Brechungskoëffizient der Flüssigkeiten ist von der Temperatur häufig in hohem Masse abhängig. Man befestigt daher in der Öffnung des Prismas ein kleines Thermometer, erwärmt bei wässerigen Lösungen das Ganze etwas über die Temperatur, bei welcher die Messung stattfinden soll, und macht die Ablesung in dem Augenblick, wo das langsam fallende Thermometer den fraglichen Punkt erreicht hat. Noch besser ist es, die Ablesungen schon etwas früher zu beginnen und bis unterhalb des Punktes fortzusetzen, um den gesuchten Wert interpolieren zu können.

Bei Flüssigkeiten mit grossem Ausdehnungskoëffizienten ist wegen Schlierenbildung dieses Verfahren häufig nicht verwendbar. Man verfährt dann sicherer derart, dass man bei Zimmertemperatur beobachtet und den Brechungskoëffizienten bei der gewünschten Temperatur aus dem bei der Versuchstemperatur gefundenen nach der für kleine Temperaturintervalle gültigen Formel $\frac{n-1}{d} = \frac{n_1 - 1}{d_1}$ berechnet. Die Änderung der Dichte (d) mit der Temperatur muss bekannt sein.

Nach dem Versuch sind die Reste der Flüssigkeit sorgfältig zu entfernen. Hat man reichlichen Vorrat, wie bei Salzlösungen, so spült man zweimal mit der neu zu untersuchenden Flüssigkeit aus, nachdem man vorher mit einer Pipette die Reste der vorigen herausgenommen hat. Muss man mit der Flüssigkeit sparen, so wäscht man bei wässerigen Flüssigkeiten zweimal mit Wasser, sonst zweimal mit Äther aus und bläst das Prisma trocken, bevor man neue Flüssigkeit einträgt.

Das Spektrometer von Abbe ist einfacher als das von Meyerstein, indem es nur ein einziges Fernrohr, welches gleichzeitig als Spalt- und als Beobachtungsrohr dient, besitzt. Zu diesem Zweck trägt dieses in der Brennebene seines Objektivs einen Spalt, der von einem rechtwinkligen Prisma bedeckt ist; das von aussen hereinfallende Licht geht durch das zu beobachtende Prisma, wird von dessen spiegelnder Hinterfläche reflektiert und kehrt in das Fernrohr zurück, wo das Spaltbild mit einem Faden zur Deckung gebracht wird. Die reflektierende Hinterfläche liegt dann senkrecht zu dem dort auftretenden Strahl, dieser kehrt in sich zurück und der Strahlengang ist der, wie er dem Minimum der Ablenkung in

einem Prisma von doppeltem brechendem Winkel entsprechen würde (Fig. 152). Man muss daher Prismen von 20° bis 30° anwenden, und hat den Vorteil, das Minimum nicht erst aufsuchen zu müssen, da der beabsichtigte Strahlengang notwendig vorhanden ist, wenn man das Spaltbild am Fadenkreuz hat.

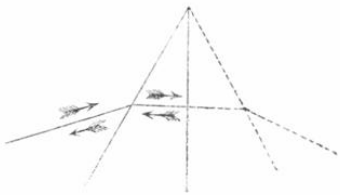

Fig. 152.

Die Berichtigung des Prismas ist sehr einfach. Nachdem das Fernrohr wie gewöhnlich senkrecht zur Drehungsachse gestellt ist, wird das Prisma an einem auf dem Tischchen befestigten, senkrecht stehenden und in seiner Ebene drehbaren Ring geklebt, wodurch die eine Fläche schon nahezu richtig liegt, und durch eine Stellschraube leicht völlig berichtigt werden kann. Die zweite Fläche wird dann durch blosses Drehen des Ringes in seiner Ebene berichtigt. Sind die Prismen zu schwer für diese Befestigungsart, was insbesondere für Flüssigkeitsprismen gilt, so werden sie auf ein Tischchen mit drei Stellschrauben gesetzt. Die Hinterfläche des Prismas wird zweckmässig durch Auflegen eines Stanniolblättchens, auf dem einige Tropfen Quecksilber verrieben sind, besser spiegelnd gemacht.

Das von Zeiss in Jena ausgeführte Abbesche Spektrometer[1]) gewährt eine Genauigkeit von einigen Sekunden; noch genauer kann mit Hülfe einer Mikrometerschraube mit geteiltem Kopf, welche die Feinstellung des Fernrohrs bewirkt, die Dispersion bestimmt werden.

Die Berechnung des Brechungskoëffizienten erfolgt nach der Formel

$$n = \frac{\sin(\omega + \delta)}{\sin \omega}$$

die sich unmittelbar aus der Betrachtung der Fig. 152 in Rücksicht auf die für das Minimum der Ablenkung geltende Formel ergiebt.

Das Refraktometer von Pulfrich. Das zur Messung von Brechungskoëffizienten an Flüssigkeiten für physiko-chemische Zwecke am besten geeignete Instrument ist das von Pulfrich konstruierte Refraktometer für Chemiker[2]). Es besteht aus einem recht-

[1]) Preis 800 Mark.

[2]) Zu beziehen von M. Wolz in Bonn, Preis etwa 200 Mark. Derselbe Apparat mit vielen Verbesserungen wird von der Firma Zeiss in Jena unter dem Namen „Refraktometer nach Pulfrich (Neukonstruktion)" geliefert. Preis von etwa 400 M. aufwärts.

winkligen Prisma (Fig. 153) von möglichst stark brechendem Glase und einem an einem Teilkreise beweglichen Fernrohr. Das Licht tritt nahezu parallel mit der oberen horizontalen Prismenfläche ein; auf letztere ist ein kleiner Cylinder gekittet, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Sieht man mit dem Fernrohr durch die andere Prismenfläche, so werden nur solche Strahlen aus der Flüssigkeit in das Prisma treten können, deren Austrittswinkel kleiner als der Winkel der totalen Reflexion ist, und man findet diesen, indem man das Fernrohr auf die Grenze zwischen hell und dunkel einstellt (Fig. 154). Bei Anwendung von Blenden kann sich das helle Gebiet zu einem Streifen verengen. Ausschliesslich massgebend ist die rechte (obere) Grenze des hellen Gebietes.

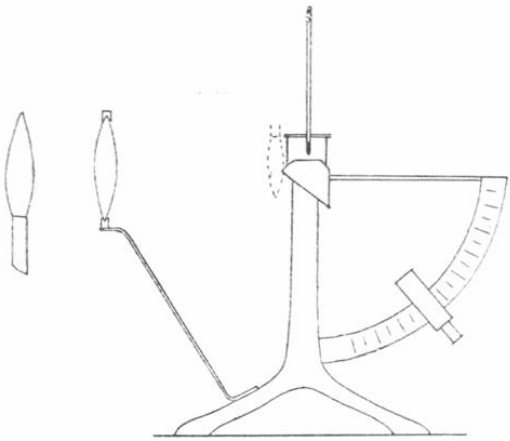

Fig. 153.

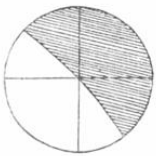

Fig. 154.

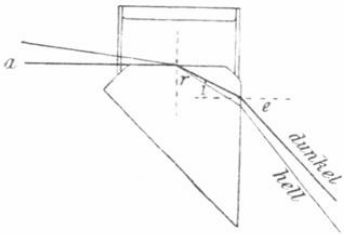

Fig. 155.

Die Berechnung des Brechungskoëffizienten der Flüssigkeit ergiebt sich folgendermassen.

Sei a der letzte Strahl, welcher noch aus der auf der Oberseite des Primas befindlichen Flüssigkeit in dieses übertreten kann, so muss der Sinus des entsprechenden Winkels r gleich dem relativen Brechungskoëffizienten $\frac{N}{n}$ sein, wo n der Brechungskoeffizient der Flüssigkeit, N der des Prismas ist. Wir haben also zunächst $\sin r = \frac{n}{N}$. Andererseits gilt für den Austritt des Strahles aus dem Prisma in die Luft $\frac{\sin e}{\sin i} = N$. Nun ist $\sin r = \cos i$, da das Prisma ein rechtwinkliges ist. Es ist demnach $n = N \cos i = N\sqrt{1 - \sin^2 i}$,

und wenn man i durch den direkt gemessenen Winkel e mittelst der Gleichung $\sin i = \frac{\sin e}{N}$ ersetzt, $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}$, wonach der Brechungskoëffizient n berechnet wird. Je grösser also der Brechungskoëffizient der Lösung ist, um so kleiner ist der Winkel e. Zur Erleichterung des Gebrauches ist dem Apparat eine für das benutzte Glas und Natriumlicht berechnete Tabelle der Funktion $\sqrt{N^2 - \sin^2 e}$ für alle vorkommenden Werte von e bezogen auf Luft von Zimmertemperatur beigegeben.

Da zu jedem Apparat eine ausführliche Gebrauchsanweisung mit bezogen werden kann[1]), so sollen hier nur einige kurze Winke über die Aufstellung und Justierung des Apparates gegeben werden. Man kann mit dem Apparat im unverdunkelten Zimmer arbeiten, wenn man dafür sorgt, dass sich hinter der Natriumflamme ein schwarzer Schirm befindet. Die Natriumflamme wird so weit (etwa 20—30 cm) vom Apparat aufgestellt, dass dicht vor dem Flüssigkeitsbehälter ein reelles umgekehrtes Bild der Flamme entsteht, wovon man sich durch ein vorgehaltenes Stück Papier überzeugen kann. Indes kann ohne Schaden für die Schärfe der Einstellung die Natriumlampe näher an den Apparat gebracht werden, wodurch man häufig an Lichtstärke gewinnt. Der Kontrast zwischen Dunkel und Hell kann durch Abblenden falschen Lichtes wesentlich erhöht werden. Bei neueren Apparaten sind zu diesem Zweck ovale Blenden am Okular angebracht: man stellt zunächst mit voller Öffnung ein und sucht dann die geeignetste Stellung für die Blende. Man kann aber auch (wie dies bei der „Neukonstruktion" gemacht wird) eine Blende (Ausschnitt in einem Stückchen schwarzer Pappe) vor das Objektiv des Fernrohrs oder vor den Flüssigkeitsbehälter bringen.

Zur Prüfung des Nullpunktes bedient man sich entweder des Gaussschen Okulars (mit dem die neueren Apparate versehen sind) und stellt auf Koïncidenz des an der vertikalen Prismenfläche gespiegelten Fadenkreuzes mit dem direkt gesehenen ein: die Abweichung der Einstellung vom Nullpunkt wird bei allen Winkelablesungen als Korrektion angebracht; oder man beschickt das Gläschen mit reinem Wasser und liest den Winkel ab. Der Brechungskoëffizient von Wasser gegen Luft beträgt bei 20° für die Natriumlinie 1.33294. Die Änderung pro Grad beträgt zwischen 15° und 20° rund 8 Einheiten, zwischen 20° und 25° 9 Einheiten der letzten Dezimale. Vergl. Schütt, Zeitschr. physik.

[1]) Vergl. Zeitschr. physik. Chem. **18**, 294 (1895).

Chem. **5**, 357 (1890). Man sucht in der Tabelle den Winkel, welcher dem berechneten Brechungskoëffizienten des Wassers entspricht und vergleicht ihn mit dem gefundenen Wert. Der Unterschied wird (mit dem richtigen Vorzeichen) allen Winkelablesungen hinzugefügt. Die Rechtwinkligkeit des Prismas zu prüfen, sofern es aus der Zeissschen Werkstatt stammt, hat keinen Zweck.

Wenn der Cylinder, was häufig geschieht, sich vom Prisma abgelöst hat und wieder angekittet werden muss, so hat man Sorge zu tragen, dass an der Eintrittstelle des streifenden Lichtes die Kante, in welcher die obere kreisförmige Planfläche an die matte Kugelhaube grenzt, völlig frei vom Kitt bleibt, da von der Sauberkeit dieser Kante die Schärfe der Grenzlinie, auf die man einstellt, abhängig ist. Als Kitt kann auch für wässerige Lösungen Fischleim dienen, da es sich nur um kurzdauernde Berührung mit der wässerigen Lösung handelt. Während der Beobachtung ist der Cylinder mit einem Stopfen verschlossen, welcher ein Thermometer trägt. Die Berücksichtigung der Temperatur erfolgt, wie S. 224 angegeben, und zwar ist hier das rechnerische Verfahren besonders ratsam. Bei den neueren Apparaten ist ein Mantel vorgesehen, durch welchen Wasser von der gewünschten Temperatur fliesst, sodass das Refraktometer auch bei höheren Temperaturen verwendet werden kann. Den konstant temperierten Wasserstrom erhält man dadurch, dass man Wasserleitungswasser durch ein langes zur Spirale aufgewundenes Bleirohr, das in einem Thermostaten liegt, passieren lässt. Vergl. Brühl, Ber. **24**, 286.

Die Genauigkeit beträgt bei älteren Apparaten etwa fünf Einheiten, bei neueren — dank der mikrometrischen Ablesevorrichtung — etwa eine Einheit der fünften Dezimale.

Nach der Beobachtung wird das Gläschen mittelst einer kleinen Pipette von der Flüssigkeit befreit, mit Wasser resp. Äther zweimal ausgespült und mit altem reinen Leinen oder mit satiniertem Fliesspapier (Josefpapier) trocken getupft. Gewöhnliches Filtrierpapier ist hierzu nicht geeignet, da es leicht Fäserchen hinterlässt, welche die Schärfe der Trennungslinie stören. Hat man grössere Mengen der Versuchsflüssigkeiten so spült man zweimal mit der neuen Flüssigkeit nach.

Das Pulfrichsche Refraktometer kann auch zur Bestimmung von Brechungskoëffizienten fester Körper benutzt werden, wenn diese isotrop sind; ebenso zur Messung des ordentlichen Koëffizienten einachsiger Körper, und zwar erfordert die Bestimmung keine grösseren Stücke, sondern wird an gepulvertem Material ausgeführt

(Le Blanc, Ztsch. f. ph. Ch. **10**, 433). Das Verfahren besteht darin, dass man in dem Cylinder des Refraktometers aus zwei Flüssigkeiten von sehr verschiedenen Brechungskoëffizienten (Bromnaphtalin und Aceton) ein Gemenge erzeugt, dessen Brechungskoëffizient dem des festen Körpers nahezu gleich ist, und dann das Pulver des letzteren in die Flüssigkeit bringt. Die Grenze erscheint im Fernrohr im allgemeinen verwaschen; ist aber der Brechungskoëffizient der Flüssigkeit grösser, als der des festen Körpers, so zeigt sich an der Grenze zwischen Hell und Dunkel noch ein sehr heller Streifen, während bei kleinerem Brechungskoëffizienten der Flüssigkeit die Grenze nur verwaschen erscheint. Man fügt nach Bedarf eine oder die andere Flüssigkeit hinzu, bis die Grenze vollkommen scharf ist. Der aus dem entsprechenden Winkel berechnete Brechungskoëffizient ist dann gleichzeitig der der Flüssigkeit und des festen Körpers. Die Bestimmung lässt sich auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau machen.

Ähnlich sind die Erscheinungen bei einachsigen Krystallen, doch sind die Unterschiede zwischen Hell und Dunkel weniger deutlich.

Das Refraktometer von Abbe. Der Apparat beruht gleichfalls auf totaler Reflexion, die an einer dünnen, zwischen zwei Prismen von grösserem Brechungskoëffizienten gebrachten Flüssigkeitsschicht erfolgt. Man neigt das Instrument beim Gebrauch so, dass die nach Abnahme des einen Prismas freiliegende Fläche horizontal liegt, bringt einen Tropfen der Flüssigkeit darauf, setzt das zweite Prisma auf, und richtet das Fernrohr mit den Prismen nun soweit auf, dass das von dem Beleuchtungspiegel reflektierte Licht annähernd in seine optische Achse fällt. Die Einstellung erfolgt auf die Grenze zwischen Hell und Dunkel; die Dispersion kann durch den im grösseren Instrument vorhandenen Kompensator beseitigt und angenähert gemessen werden. Der Brechungskoëffizient wird unmittelbar an der Teilung abgelesen.

Das Instrument[1]) hat den Vorzug, sehr wenig Flüssigkeit zu erfordern. Die Teilung ergiebt die dritte Dezimale unmittelbar, die vierte lässt sich auf zwei Einheiten schätzen, die Genauigkeit steht also der des Pulfrich'schen Refraktometers nach. Auch hat es den Nachteil, dass man über die Temperatur der Flüssigkeit im Zweifel bleibt. Um diesen Übelstand zu heben ist neuerdings eine Heizeinrichtung[2]) konstruiert worden, welche bestimmte

[1]) Preis 260 M. bei Zeiss, Jena.

[2]) Preis des Refraktometers mit Heizeinrichtung 300 M.

Temperaturen mittelst eines Mantels, durch welchen Wasser strömt, herstellen lässt.

Differenz-Refraktometer. Bei der Untersuchung von Lösungen kommt es viel mehr darauf an, die relativ kleinen Unterschiede zwischen dem Brechungskoëffizienten des Lösungsmittels und dem der Lösungen genau zu messen, als den absoluten Wert des ganzen Brechungskoëffizienten zu erfahren. Es ist schon 1886 darauf hingewiesen worden[1]), dass man diesen Zweck am besten durch Gegeneinanderschaltung von zwei gleichen Hohlprismen erreicht, von denen eines das reine Lösungsmittel, das andere die Lösung enthält; die Ablenkungen kompensieren sich dann gegenseitig zum grossen Teil und es kommt nur der Unterschied der Brechungskoëffizienten zur Wirkung[2]). Auch hat die Temperatur hier nur einen Einfluss zweiter Ordnung, da etwaige Änderungen beide Teile gleichzeitig treffen. In neuerer Zeit ist der Gedanke sehr glücklich ausgeführt worden, indem in der Werkstatt von Zeiss in Jena ein Differenz-Refraktometer[3]) konstruiert worden ist, welches aus zwei Prismenpaaren besteht; die Beobachtung geschieht durch Autokollimation an einer Okularskala und ist auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau.

Ein Nachteil der älteren Form des Instumentes ist, dass die zu untersuchende Flüssigkeit mit Messing in Berührung kommt, wodurch die Anwendung vieler Lösungen ausgeschlossen ist. Gegenwärtig wird das Doppelhohlprisma aus Glas hergestellt.

Auch beim neueren Refraktometer nach Pulfrich ist eine Vorrichtung zu Differenzbestimmungen angebracht. Sie besteht in einem durch eine Scheidewand von dunklem Glas geteiltem Flüssigkeitsgefäss, in dessen einen Abteilung die Lösung kommt, während die andere mit dem reinen Lösungsmittel beschickt wird. Durch Blenden kann die eine oder die andere Hälfte des Strahlenbündels abgeblendet werden. Die erforderliche Natriumflamme muss sehr breit sein. Einfacher ist es, zwei getrennte Flammen zu nehmen.

Verwendung des Brechungskoëffizienten zu analytisch-chemischen Zwecken. Wegen der Bequemlichkeit, mit der der Brechungskoëffizient mit dem Pulfrichschen Apparat bestimmt werden kann, dient er häufig zur Ermittelung der unbekannten Zusammensetzung eines binären Flüssigkeitsgemisches.

---

1) Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. II. 767. 1. Aufl.

2) Vergl. auch Hallwachs, Wied. Ann. 68, 1 (1899).

3) Preis 240 M.

Man verfährt so, dass man eine Reihe von Flüssigkeitsgemengen synthetisch darstellt, den Brechungskoëffizienten misst, die Abweichungen von der linearen Beziehung zur Zusammensetzung in Koordinatenpapier einträgt und nach Seite 14 durch eine kontinuierliche Kurve verbindet. Als Abscisse dient der molekularprozentische oder gewichtsprozentische Gehalt des Gemenges an der einen Komponente. Vergl. z. B. Zawidsky, Zeitschr. physik. Chem. **35**, 138 (1900).

Licht von bestimmter Wellenlänge. Am meisten wird als monochromatisches Licht die Natriumflamme angewendet. Wo es sich um mässige Stärken handelt, wird es mittelst eines Bunsenbrenners hergestellt, in welchem Chlornatrium verdampft. Das Kochsalz muss vor der Anwendung auf Rotglut erhitzt werden, weil es sonst infolge der eingeschlossenen Mutterlauge zerspringt. Man verwendet aus diesem Grunde häufig an Stelle des Chlorids das Nitrat, Karbonat, Phosphat oder Hydroxyd. Die Salze werden in ein Körbchen von Platindraht gebracht, welches im vorderen Rande der Flamme, und zwar in deren unterem Teile angebracht ist. Gewöhnlich ist der Brenner mit einem Schlot aus Eisenblech umgeben, welcher an der hellsten Stelle der Flamme eine Öffnung besitzt. Eine Einrichtung, die meist nicht vorhanden, aber sehr zweckmässig ist, besteht in der Anbringung eines Zündflämmchens, welches ermöglicht, dass man zwischen den Beobachtungen die Hauptflamme ausdrehen, und unmittelbar vor der Beobachtung durch einfache Drehung des Hahnes wieder in Thätigkeit setzen kann. Man erspart dadurch nicht nur Gas, sondern beugt auch erfolgreich der sehr unbequemen Luftverschlechterung durch das verdampfende Chlornatrium vor. Bei sehr andauerndem Gebrauch der Flamme wird man sie allerdings am zweckmässigsten in einem Abzug unterbringen.

An Stelle des Platindrahtkörbchens kann man mit Vorteil eine durchlochte Scheibe aus dünnem Asbestpapier verwenden (Reed)[1]. Das Loch muss so gross sein, dass der äussere Mantel der Flamme den Rand des Loches bespült; das Loch wird mittelst eines passenden Korkbohrers hergestellt; es ist gut, wenn der Rand nicht glatt, sondern faserig ist. Um den Rand des Loches wird das Natriumsalz (Nitrat eignet sich besonders gut) aufgestreut, welches schmilzt, sich kapillar in das Asbestpapier hineinzieht und verdampft. Die Asbestpapierscheibe liegt auf einer mit grösserem Loch versehenen

[1]) Pulfrich, Zeitschr. Instrum. **18**, 52.

Asbestpappenplatte auf, die von drei Drähten getragen wird; diese sind an einer Hülse befestigt, die auf dem Brennerrohr sitzt (Fig. 156). Bei Verwendung eines Teclu-Brenners erhält man sehr intensive Beleuchtung.

Handelt es sich um erheblichere Lichtstärken, so kann man zunächst an Stelle des Chlornatriums nach dem Vorschlage Fleischls das leichter flüchtige Bromnatrium anwenden, welches allerdings wegen der Bromdämpfe nur im Abzug verwendet werden kann. Dasselbe gilt für das Chlorat, mit welchem man ausserordentlich intensive, wenn auch nur kurzdauernde Färbungen erhält. Für noch grössere Lichtstärken wendet du Bois[1]) das Knallgasgebläse an, welches auf Stifte gerichtet wird, die aus Natriumbikarbonat, Natriumbromid und Traganth in 0.40 cm Durchmesser gebildet werden. Sie verdampfen ziemlich schnell, 1 bis 2 cm pro Minute; es muss daher eine Triebvorrichtung vorhanden sein, um sie regelmässig vorzuschieben. Beckmann[2]) zerstäubt eine Natriumsalzlösung in der Nähe der Flamme und erhält sehr intensive Flammen[3]). Über „Reinigung" des Natriumlichtes: Landolt, Das optische Drehungsvermögen (2. Aufl. Braunschweig 1898).

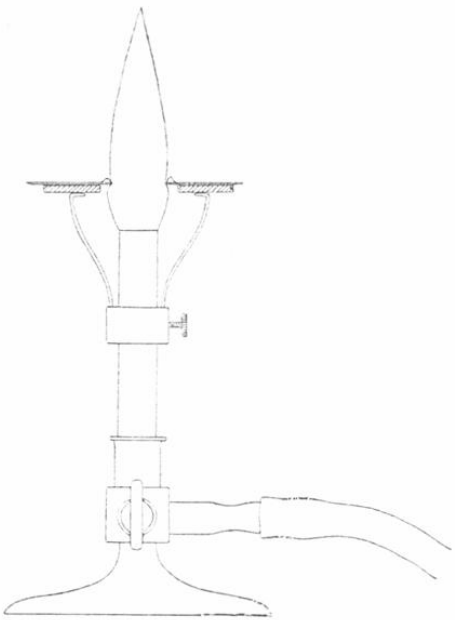

Fig. 156.

Rotes und grünes Licht von einer Wellenlänge erhält man auf gleiche Weise mit Lithium-, resp. Thalliumsalzen. Letztere sind giftig und sollen nur unter dem Abzuge gebraucht werden.

Endlich gewährt das Spektrum des verdünnten Wasserstoffs unter dem Einfluss elektrischer Entladungen eine gute rote und grüne Linie; die zwei violetten Linien sind oft sehr lichtschwach.

---

1) Zeitschr. f. Inst. **12**, 165 (1891).

2) Zeitschr. physik. Chem. **35**, 340 (1900).

3) Vergl. auch Pringsheim, Wied. Ann. **45**, 426 (1892); Stscheglayew, Zeitschr. physik. Chem. **39**, 111 (1901).

Es ist zweckmässig, Röhren zu wählen, welche der Länge nach (nicht wie gewöhnlich der Quere nach) benutzt werden können, da sie ein sehr viel helleres Licht geben (Fig. 157).

Auf das sehr intensive Quecksilberspektrum der Aronsschen Vakuum-Bogenlampe sei hier nur kurz hingewiesen [1]).

Die Wellenlängen dieser Lichtarten in Luft sind in Milliontel-Millimetern:

Li	670.8
H (rot)	656.3
Na	589.6 und 589.0
Tl	535.0
H (grün)	486.1
H (violett)	434.0
H (violett)	410.2.

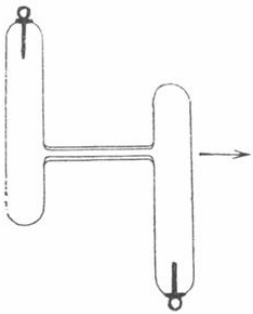

Fig. 157.

Die Refraktionskonstanten. Um aus den Brechungskoëffizienten einen mit der chemischen Natur des Objekts in Beziehung stehenden Ausdruck zu bilden, benutzt man zwei Formeln

$$R^1 = (n - 1)\,\varphi \qquad R^2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\varphi$$

In beiden Formeln bedeutet φ das Molekularvolum, oder den Quotienten $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}$; der erste Ausdruck rührt von Gladstone und Dale, resp. Landolt her, der zweite von Lorenz und Lorentz. Beide Grössen sind von der Temperatur einigermassen, aber nicht ganz unabhängig. Die Werte R^1 und R^2 nennt man auch die Molekularrefraktion.

Für Gemische gilt nahezu das additive Schema:

$$(n_1 - 1)\,v_1 + (n_2 - 1)\,v_2 + \ldots\ldots = (N - 1)\,V$$

$$\text{resp. } \frac{(n_1 - 1)\,p_1}{d_1} + \frac{(n_2 - 1)\,p_2}{d_2} + \ldots\ldots = \frac{(N - 1)\,100}{D}$$

und

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}\,v_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}\,v_2 + \ldots\ldots = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}\,V,$$

$$\text{resp. } \frac{(n_1^2 - 1)\,p_1}{(n_1^2 + 2)\,d_1} + \frac{(n_2^2 - 1)\,p_2}{(n_2^2 + 2)\,d_2} + \ldots\ldots = \frac{(N^2 - 1)\cdot 100}{(N^2 + 2)\cdot D}$$

wo $v_1, v_2, \ldots\ldots$; $n_1, n_2, \ldots\ldots$; $p_1, p_2, \ldots\ldots$; $d_1, d_2 \ldots\ldots$ die Volume,

[1]) Lummer, Zeitschr. Instrum. **21**, 201 (1901).

Brechungskoëffizienten, Gewichtsprozente und Dichten der Gemenganteile, V, N, 100 und D die entsprechenden Werte des Gemenges sind.

Auch für chemische Verbindungen gilt vielfach eine gleiche Formel

$$m_1 r_1 + m_2 r_2 + m_3 r_3 + \ldots = R$$

wo r_1, r_2 .... die nach Analogie der Molekularrefraktionen gebildeten Atomrefraktionen, m_1, m_2 ..... die Anzahl Verbindungsgewichte im Molekulargewicht sind; doch sind die Molekularrefraktionen noch einigermassen von der Konstitution abhängig, deren Einfluss durch additive Glieder berücksichtigt wird. Für Natriumlicht gelten folgende, nach der R^2-Formel von Conrady[1]) berechneten Werte:

Kohlenstoff, alleinstehend	2.592
Kohlenstoff, verbunden	2.501
Wasserstoff	1.051
Hydroxylsauerstoff	1.521
Äthersauerstoff	1.683
Carbonylsauerstoft	2.287
Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome	1.707
Chlor	5.998
Brom	8.927
Jod	14.12

Auch für gelöste Stoffe lässt sich annähernd eine Molekularrefraktion nach der Mischungsformel berechnen. Am bequemsten drückt man die Zusammensetzung der untersuchten Lösung durch eine Molekularformel von der Gestalt $A + nL$ (z. B. $Na\,Cl + 8.3\,H^2\,O$) aus, wo A den gelösten Körper, L das Lösungsmittel darstellt. Man ermittelt die Dichte, und findet durch Division derselben in das Molekulargewicht der Lösung deren Molekularvolum φ, mit dessen Hilfe man R für die Lösung berechnet. Zieht man hiervon die n-fache Molekularrefraktion des Lösungsmittels ab (welche durch besondere Messungen zu bestimmen ist), so ergiebt sich als Rest die Molekularrefraktion des gelösten Körpers.

Die Methode führt für Nichtelektrolyte zu leidlich genauen Zahlen; Elektrolyte zeigen grosse und regelmässige Abweichungen. Vergl. Le Blanc und Rohland, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 261 (1896).

Dispersion. Mit Hülfe des Refraktometers nach Pulfrich

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **3**, 210 (1889), Brühl, daselbst **7**, 191 (1891) und spätere Arbeiten.

(Neukonstruktion) kann auch die Dispersion bestimmt werden. Über die Beziehung der Dispersion zu chemischen Fragen siehe bei Brühl, Zeitschr. physik. Chem. **7**, 140 (1891).

Spektralbeobachtungen[1]. Annähernde Bestimmungen von Wellenlängen im Spektrum führt man mit Hilfe des Spektralapparates von Bunsen und Kirchhoff aus, welcher aus einem Kollimator, in dessen Hauptbrennpunkt ein Spalt angebracht ist, einem auf Unendlich eingestellten Beobachtungsfernrohr und einem Prisma besteht. Diese drei Stücke sind so angeordnet, dass der mittlere Teil des Spektrums, gelb bis grün, sich im Minimum der Ablenkung befindet. Meist ist noch ein drittes, kleines Fernrohr vorhanden, in dessen Brennpunkt eine Teilung angebracht ist, und welches man so stellt, dass ein Spiegelbild der Teilung von der dem Beobachtungsrohr zunächst gelegenen Fläche des Primas in das Gesichtsfeld geworfen wird; man sorgt dafür, dass eine leicht aufzufindende Linie. z. B. die Natriumlinie, mit einem bestimmten Teilstrich der Skala zusammenfällt und liest die zu messenden Linien in Bezug auf jene Skala ab.

Um diese Ablesungen auf Wellenlängen zu reduzieren, bestimmt man die Lagen der S. 233 verzeichneten Linien an der Skala, trägt auf Koordinatenpapier als Abscissen die Skalenteile, als Ordinaten die Wellenlängen (minus 400, um Papier zu sparen) auf und verbindet die erhaltenen Punkte durch eine stetige Kurve, welche für alle zwischenliegenden Skalenteile die Wellenlängen abzulesen gestattet.

Soll eine möglichst grosse Genauigkeit erreicht werden, so erzeugt man mittelst eines Reflexionsprismas, das vor dem Spalt angebracht ist, ein Sonnenspektrum neben dem zu untersuchenden und bestimmt die Beziehung der fraglichen Linie auf die nächst benachbarten Sonnenlinien mittelst eines Okularmikrometers, worauf man mit Hilfe der Tafeln des Sonnenspektrums die Wellenlänge interpolieren kann.

Für unsere Zwecke kommen derartige Messungen noch kaum in Betracht, da die Lehre von den Spektralerscheinungen eben erst beginnt, aus der beschreibenden Stufe in die rationelle überzutreten.

Scharfe, helle Linien kommen fast nur bei glühenden Gasen und Dämpfen vor, scharfe Absorptionslinien gleichfalls fast ausschliesslich bei gasförmigen Stoffen. Flüssige und gelöste Stoffe

[1]) Über alle die Spektralanalyse betreffenden Fragen findet man ausführliche Angaben in dem vortrefflichen „Handbuch der Spektroskopie" von Kayser (Leipzig, Hirzel, 1900), von dem vorläufig erst Bd. I erschienen ist.

geben fast ausnahmelos breite Absorptionsbänder, deren Ausdehnung von der optischen Dicke (Konzentration mal Schichtdicke) abhängt, und welche daher nur annähernd in ihrer Lage bestimmt werden können. Man muss daher in solchen Fällen jedesmal Angaben über Konzentration und Schichtdicke hinzufügen, um das Beobachtete genügend zu charakterisieren.

Erzeugung der Spektra. In der Leuchtgasflamme nach Seite 231 geben nur verhältnismässig wenige Stoffe, insbesondere die Verbindungen der Alkalimetalle nebst Thallium, sowie die von Baryum, Strontium, Calcium und Kupfer Spektra; die letzteren gehören z. T. den Verbindungen der Metalle an.

Für andere Elemente bedarf man höherer Temperaturen, die man mittelst der Knallgas- (resp. Leuchtgas-Sauerstoff)-Flamme, des Lichtbogens oder endlich mittelst des elektrischen Funkens erhält.

In die Knallgasflamme werden die Stoffe nach Hartley am einfachsten derart hineingebracht, dass man sie fein gepulvert in ein Stückchen Filtrierpapier rollt und dieses in dem Masse in die Knallgasflamme schiebt, als der Stoff verdampft.

Für Bogenlicht benutzt man Kohlen, welche in der Achse ausgebohrt sind, und mit einem eingestampften „Dochte", welcher die zu untersuchende Substanz enthält, gefüllt sind. Man erhält so äusserst lichtstarke Spektra. Die Dochtkohle dient als positive Elektrode, als negative kann eine gewöhnliche Kohle benutzt werden. Man blendet die Kohlen ab und benutzt nur das vom eigentlichen Bogen ausgehende Licht. Das Spektrum enthält zahlreiche „Kohlebanden", auf die Rücksicht zu nehmen ist.

Zur Erzeugung des elektrischen Funkens dient ein kräftiger Induktionsapparat, dessen Funken man zwischen Elektroden von dem fraglichen Metall überspringen lässt, wenn dieses zugänglich ist. Verfügt man nur über Lösungen, so benutzt man nach Bunsens Angabe [1]) Kohleelektroden, die man aus käuflicher Zeichenkohle herstellt, indem man aus den durch längeres Weissglühen leitend gemachten Stäbchen kleine Kegel mittelst eines Bleistiftspitzers formt, diese durch Auskochen in Flusssäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure von Verunreinigungen befreit und mit den fraglichen Lösungen tränkt. Diese Kegel werden mittelst einer in der Basis befindlichen Bohrung auf die als Elektroden dienenden zugeschärften Platindrähte gesetzt. Um den Spalt gegen die verspritzten Teilchen zu schützen, wird er mit einem dünnen Glimmer-

[1]) Pogg. Ann. **155**, 250 (1875).

oder Glasblättchen bedeckt; man kann auch die Funkenstrecke aus etwas grösserer Entfernung mittelst einer Linse auf den Spalt projizieren (s. w. u.).

Statt der Kohlespitzen kann man Elektroden von Platin benutzen, von denen eine mit der Flüssigkeit umgeben ist. Dies wird erreicht, wenn man über den Platindraht eine etwas weitere und längere Kapillare schiebt und dieser die Flüssigkeit zuführt; jeder Funke zerstäubt dann etwas von der Lösung und erzeugt das Spektrum. Die untere Elektrode kann dann in der Gestalt Fig. 158 hergestellt werden; *p* ist ein starker, in ein fingerhutgrosses Glasgefäss eingeschmolzener Platindraht, *c* eine etwas kegelförmige Kapillare (durch Ausziehen aus einem weiteren Rohre herstellbar), welche leicht über den Platindraht geschoben und gegebenenfalls ausgewechselt werden kann.

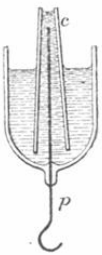

Fig. 158.

Hartley empfiehlt Elektroden aus Graphit, die in ähnlicher Weise angeordnet werden, nur dass man das kapillare Ansteigen durch einige in der Oberfläche angebrachte Rinnen bewirkt. Die Elektroden sind meisselförmig zugeschärft und werden so gestellt, dass die Schneiden in die optische Achse des Spektroskops fallen; dann bleibt der Funke immer im Gesichtsfelde.

Bei allen Funkenspektren treten zahlreiche Luftlinien auf, die berücksichtigt werden müssen. Dadurch, dass man parallel zum Funken einen Kondensator (Leydner-Flasche) anbringt, eventuell in die Zuleitung zur Funkenstrecke eine Selbstinduktion (Elektromagnet) einschaltet, werden die Luftlinien geschwächt, die Metalllinien verstärkt. Der Funke wird kürzer aber heller; das Spektrum nähert sich in seinem Aussehen dem Bogenspektrum.

Gase werden unter geringem Druck untersucht. Der Charakter des Spektrums ist vom Druck abhängig. Die geeignetste Form des Entladungsrohres ist Fig. 157 abgebildet. Die Elektroden brauchen nicht eingeschmolzen zu sein, sondern können aussen die beiden Rohrenden umgeben, doch ist dann das Leuchten ceteris paribus schwächer, als mit inneren Elektroden.

Für Absorptionsspektralanalyse ist das Auerlicht als Lichtquelle sehr geeignet. Für sehr undurchsichtige Lösungen nimmt man Nernstlicht.

Spalt. Stellung der Lichtquelle zum Apparat. Die Schneiden des Spaltes müssen sehr sorgfältig behandelt werden. Von Zeit zu Zeit werden sie abgestäubt, da Staubteilchen bei

engem Spalt als dunkle Querlinien im Spektrum erscheinen. Brauchbare Spalte kann man sich durch Ziehen feiner Linien in versilbertes oder berusstes Glas herstellen. Um eine angenäherte Schätzung der Intensität der einzelnen Linien zu ermöglichen, ist es manchmal gut, einen keilförmigen Spalt zu verwenden. Man kann dann aus der Länge der Linien auf ihre Intensität schliessen.

Wenn die Lichtquelle (wie bei Flammen) viel grösser ist als der Spalt, wird die Helligkeit des Spektrums durch Einschalten einer Kondensatorlinse nicht erhöht. Die Lichtquelle kann ohne Änderung der Spektrumhelligkeit so weit vom Spalt fortgeschoben werden, bis das von der Lichtquelle durch den Spalt kommende Licht noch eben die Kollimatorlinse vollständig deckt. Wegen der Durchsichtigkeit der Flamme sorgt man dafür, dass der gefärbte Teil der Flamme in der Richtung zum Spalt eine möglichst grosse Dicke hat; aus dem gleichen Grunde erhöhen Spiegel, die hinter die Flamme gebracht werden, die Helligkeit des Spektrums.

Man erhält in allen diesen Fällen das gemischte Spektrum aller Flammenteile. Wenn man die Teile einzeln untersuchen will, ferner, wenn die Lichtquelle sehr klein ist (z. B. Funken), so verwendet man eine Kondensatorlinse, mittelst deren man den gewünschten Flammenteil, resp. den Funken auf den Spalt projiziert.

Spektrophotographie. In vielen Fällen insbesondere bei Absorptionsspektren sind photographische Aufnahmen von Wert, da sie einen allgemeinen Vergleich des Charakters mehrerer Spektren ermöglichen und bequeme Anhaltspunkte über ihre Gleichheit oder Verschiedenheit ermöglichen. Aus einer derartigen Arbeit sei folgendes über die Technik solcher Aufnahmen mitgeteilt[1]).

Die Herstellung möglichst vergleichbarer photographischer Aufnahmen wurde folgendermassen ausgeführt. An das Objektivbrett einer soliden photographischen Kamera wurde ein horizontales Brettchen geschraubt, welches das Prisma sowie das aus einem Spektrometer entnommene Spaltrohr nebst Sammellinse trug; das Spektrum wurde mittelst der Hinterlinse eines Aplanats von Suter, deren Brennweite 40 cm betrug, auf die Mattscheibe der Kamera geworfen, wo es mittelst der Sonnenlinien scharf eingestellt werden konnte. Das Prisma war ein mit Monobromnaphtalin[2]) gefülltes Hohlprisma von 60° brechendem Winkel und gab ein Spektrum von bedeutender Ausdehnung.

---

1) Zeitschr. physik. Chem. **9**, 579 (1892).

2) B. Walter, Wied. Ann. **42**, 51 (1891).

Um die einzelnen Spektra in vollkommen entsprechender Lage untereinander zu erhalten, war an dem hinteren Rahmen der Kamera ein senkrecht stehendes Brett angebracht, welches durch angeschraubte Leisten eine senkrechte Führung der Kassette ermöglichte. In diesem Brett befand sich ein horizontaler Ausschnitt von 1 cm Breite und 8 cm Länge, welcher das Spektrum begrenzte. Die Kassette (von der gebräuchlichen Form für 9 × 12 Platten) war an der Seite mit einer aufgeschraubten Messingleiste versehen, in welcher sich zehn Löcher in je 1 cm Entfernung befanden; mittelst einer kegelförmig zugespitzten Schraube, welche durch eine der senkrechten Führungsleisten geführt war und in je eines der Löcher eintrat, konnten die erforderlichen, um je einen Centimeter von einander entfernten Stellungen der Kassette hinreichend genau eingestellt werden. Um der Brauchbarkeit dieser Vorrichtung sicher zu sein, wurde bei vielen Aufnahmen ein Faden über den Ausschnitt gezogen, der mittelst einer Natriumflamme auf die Stelle der *D*-Linie gebracht wurde. Diese künstliche *D*-Linie zeichnet sich auf den Bildern als feiner dunkler Strich ab und gestattet einen sehr scharfen Vergleich der Spektra; die Richtigkeit ihrer Lage wurde häufig kontrolliert.

Als Lichtquelle ist Zirkonglühlicht und Kalklicht wegen der grossen Intensitätsänderungen nicht zu empfehlen; weit konstanter ist Auerlicht; sehr geeignet scheint auch Nernstlicht zu sein.

Sollen die Beobachtungen weiter ins Ultraviolett hineinreichen, so muss man Quarzlinsen und -prismen [1]) anwenden. Man wendet einfache Quarzlinsen an und muss deshalb die Platte sehr geneigt gegen die Achse des photographischen Objektivs stellen (Winkel zwischen Platte und Achse ca. 30°). Das Prisma wird für die brechbarste Linie in das Minimum der Ablenkung gestellt; die günstigste Lage der Platte wird durch wiederholte Aufnahmen ermittelt. Sehr erleichtert wird die Einstellung durch eine Scheibe von fluoreszierendem Uranglas.

Die Reduktion auf Wellenlängen wird mit Hilfe eines bekannten Metallfunkenspektrums ausgeführt. Kadmium, Zink etc. liefern gut bekannte, sehr linienreiche Spektra. Eder wendet eine Legierung von Zink, Kadmium und Blei an; Hartley lässt den Funken zwischen Kadmium-Blei einerseits, Kadmium-Zinn andererseits überspringen, wodurch das Zählen der Linien erleichtert wird, da die Kadmiumlinien über das Spektrum reichen, die Zinn und Bleilinien

[1]) Zu beziehen u. a. von B. Halle, Steglitz-Berlin.

dagegen viel kürzer sind. Über die absoluten Werte der Wellenlängen siehe u. a. Hartley und Adeney, Phil. Trans. **175**, 63 (1884). Zur Orientierung kann das in Fig. 159 dargestellte Funkenspektrum des Kadmiums dienen. Die Zeichnung ist hergestellt nach einem von Herrn Dr. V. Schumann freundlichst zur Verfügung gestellten Originalnegativ auf gewöhnlichen Bromsilberplatten. Die obere Zahlenreihe giebt die Nummern der Linien, die untere die Wellenlänge in Millionteil-Millimeter.

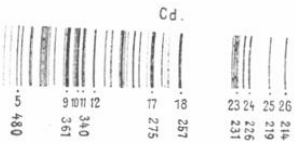

Fig. 159.

Für blau, violett und ultraviolett genügen gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten. Wird im sichtbaren Teil des Spektrums photographiert, so wendet man ortochromatische Platten an (fabriziert von Schleussner, Perutz, Lumière, Cadet u. anderen; zu beziehen durch jede photographische Handlung). Über Rezepte zum „Sensibilieren" siehe Hübl, Phot. Rund. **13**, 170 (1899), Miethe, Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 1199, Lehmann, Drudes Ann. **5**, 633 (1901) (für Ultrarot). Über Technik der Spektrophotographie vgl. Schumann, daselbst **5**, 349 (1901), Leiss, Zeitschr. Instrum. **18**, 325 (1898); hier mehrere Spektrumreproduktionen; Pauer, Wied. Ann. **61**, 363 (1897), Drossbach, Ber. **35**, 91 (1902).

Da die Beleuchtungsdauer bei genügend schmalem Spalt bis zu zehn Minuten betragen kann und häufig zehn Spektra mit gleicher Belichtungsdauer untereinander auf dieselbe Platte photographiert werden, so ist das genaue Einhalten der Zeiten eine angreifende Arbeit, die man sich auf folgende Weise erleichtern kann.

Von einer gewöhnlichen Weckeruhr wird der Stundenzeiger entfernt; der Minutenzeiger wird mit einem Platindraht versehen, ein zweiter wird am Zifferblatt befestigt. Von einer elektrischen Batterie nebst Glocke wird der Strom einerseits zu einem federnden Kontakt, der sich an die Achse des Minutenzeigers lehnt, andererseits zum festen Platinkontakt geleitet: wenn der Platindraht des Minutenzeigers diesen berührt, ertönt die Glocke. Indem jedesmal der Zeiger um die beabsichtigte Zahl der Minuten vom festen Kontakt zurückgedreht wird, giebt die Glocke nach Ablauf dieser Zeit ihr Zeichen und erspart die Mühe inzwischen auf die Zeit acht zu haben. Die genaue Zeitbestimmung wird mittelst eines Chronoskops mit grossem Sekundenzeiger ausgeführt, indem die Signaluhr ihr Zeichen 15 bis 20 Sekunden vor dem eigentlichen Termin giebt.

Photographische Aufnahmen. Auch abgesehen von Spektrumaufnahmen hat der Physiko-Chemiker häufig Anlass, von der photographischen Technik Gebrauch zu machen, und soll deshalb nicht versäumen, sie sich gelegentlich anzueignen. Als Kamera ist für den gewöhnlichen Gebrauch eine Balgkamera mit etwa 80 cm langem Auszug von fester Bauart zu wählen; das Format sei nicht kleiner als 13 × 18 cm; kleinere Platten lassen sich mit Einlagen benutzen. Als Objektiv ist ein Aplanat oder ein anastigmatisches Objektiv am geeignetsten, da sie keine Verzeichnung geben; man wähle die Brennweite so, dass der Kameraauszug etwas mehr als die doppelte Länge der Brennweite hat; dann kann man Aufnahmen bis Lebensgrösse machen und auch für bestimmte Zwecke, wo es auf lange Brennweiten ankommt, die Hinterlinse des Aplanats allein benutzen. Kommen Aufnahmen aus grosser Nähe vor, z. B. Vergrösserungen, so ist ein „Weitwinkel" von kurzer Brennweite anzuwenden.

Eine der Hauptbedingungen des Gelingens photographischer Aufnahmen ist die, dass die Platte keine Spur fremdes Licht bekommt. Tageslicht ist in dieser Hinsicht viel gefährlicher als künstliches. Besitzt man keine genügend dicht schliessende Dunkelkammer, so entwickelt man am Abend.

Eine der besten Dunkelkammerbeleuchtungen (abgesehen von Lampen mit Massivrubingläsern) besteht aus einer beliebigen Lichtquelle (sehr bequem sind Glühlampen) die mit einem Gehäuse aus rotem „Cherry"-Stoff (in photographischen Handlungen käuflich) umgeben ist. Häufig genügt eine Lage nicht, man nimmt dann eine Lage gelben oder roten Stoffs hinzu. Die beste Prüfung der Brauchbarkeit der Dunkelkammerbeleuchtung führt man derart aus, dass man eine unbelichtete Platte zur Hälfte mit schwarzem Papier, das zum Einpacken der Platten dient, bedeckt und ca. 10—20 Minuten an der Stelle des Tisches liegen lässt, wo später gearbeitet werden soll; nach dem Entwickeln darf sich nur ein kaum merklicher Unterschied zwischen beiden Plattenhälften zeigen.

Die Platten erhält man fertig im Handel; sie werden bei rotem Licht in der Dunkelkammer ausgepackt, sorgfältig abgestäubt, und in die Kassetten gelegt. Die empfindliche Seite erkennt man an ihrer matten Oberfläche. Orthochromatische Platten vertragen auch das rote Dunkelkammerlicht nicht. Sie müssen in fast vollständiger Finsternis behandelt werden. Die Schichtseite ererkennt man am Ton, den sie beim Beklopfen mit dem Fingernagel giebt. Das Berühren der Schicht mit dem Finger verursacht Flecken.

Die Einstellung erfolgt mittelst der Mattscheibe an der Kamera, nötigenfalls unter Benutzung einer Lupe. Ist sie sehr scharf zu bewerkstelligen, so nimmt man eine durchsichtige Scheibe mit einzelnen feinen Linien, die mit einen Diamant herzustellen sind, und verstellt, bis bei der Beobachtung mit der Lupe Bild und Linien gleichzeitig scharf erscheinen. Von wesentlichem Nutzen ist eine Millimeterteilung am Laufbrett der Kamera. Hat man einmal für ein bestimmtes Objektiv die Einstellungen ermittelt, welche verschiedenen Entfernungen des Gegenstandes entsprechen, so genügt eine ganz rohe Messung der Gegenstandsweite, um die Einstellung der Kamera an der Teilung mit aller Schärfe ohne die mühsame Beobachtung des Bildes auf der Mattscheibe auszuführen. Für diese ein für allemal herzustellende Tabelle benutzt man ein möglichst gut einzustellendes Objekt (schwarze Linien auf durchscheinendem, von hinten beleuchtetem Papier) und die grösste Blende des Objektivs. Ist der Gegenstand näher als 5 bis 10 Brennweiten, so ist das Verfahren nicht mehr praktisch.

Bei der Aufnahme von Gegenständen, die nicht in einer Ebene liegen, sowie bei allen, die möglichst grosse Schärfe erfordern, sind kleine Blenden zu benutzen. Die Belichtungszeiten wachsen umgekehrt proportional dem Quadrat der Blendendurchmesser.

Bei der Aufnahme hat man acht zu geben, dass die Kamera und der Gegenstand keine Erschütterungen erfahren. Sind die Lichtverhältnisse, etwa in schlecht beleuchteten Innenräumen, so ungünstig, dass während der erforderlichen längeren Dauer Verschiebungen zu befürchten sind, so kann man sich häufig sehr gut mit Magnesium-Blitzlicht helfen, indem man Magnesiumpulver in eine grosse Flamme bläst. Mit 0.1 g Magnesium erhält man bei einer Blende, deren Durchmesser $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ der Brennweite des Objektivs beträgt, in kleineren Räumen genügendes Licht, wonach man die anderen Verhältnisse leicht abschätzen kann. Man achte darauf, dass das aufzunehmende Objekt hinreichende Helligkeitsabstufungen aufweist.

Die Entwickelung des belichteten Negativs erfolgt gleichfalls bei rotem Licht. Am geeignetsten für den Anfänger ist der sog. Standentwickler[1]), der zwar sehr langsam wirkt, deshalb aber ziemlich grosse Belichtungsfehler ausgleicht. Brauchbare Rezepte für Standentwickler sind z. B. 5 g Metol, 40 g Natriumsulfit kryst., 1.2 g Kaliumkarbonat, 0.2 g Kaliumbromid werden in 1000 g Wasser

[1]) Vergl. Hübl, Die Entwickelung der photographischen Bromsilbergelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition (Halle bei Knapp, 2. Aufl. 1902).

gelöst; ferner das viel billigere: Man verdünnt den käuflichen Entwickler „Rodinal“ im Verhältniss 1 : 300 bis 1 : 1000 mit Wasser oder einer ca. 5 % Natriumsulfitlösung und setzt auf je 100 ccm 5 Tropfen einer 10 % Kaliumbromidlösung zu.

Hat man eine einzige Platte zu entwickeln so giesst man eine ausreichende Menge des Entwicklers (für eine 13 × 18 Platte mindestens 150 ccm) in eine flache Schale (emaillierte Eisenschalen sind sehr zweckmässig), hebt diese so auf, dass die Flüssigkeit sich an einer Schmalseite sammelt, legt die Platte mit der matten Seite nach oben in die Schale und bringt diese plötzlich in die horizontale Lage zurück, so dass die Flüssigkeit sich in einem Strome über die Platte ergiesst. Dann wird die Schale noch einigemale hin und her bewegt (wobei man die Platte möglichst gegen das Licht schützt), mit einem undurchsichtigen Deckel (einem Stück Pappe oder sauberer Hartgummi) bedeckt, und einige Zeit sich selbst überlassen. Bei richtiger Belichtung erscheint das Bild je nach der Temperatur in etwa 10 Minuten; man lässt es so lange im Entwickler, bis die schwärzesten Stellen an der Rückseite der Platten zu erkennen sind, oder bis die weiss gebliebenen unbelichteten Ränder der Platte sich zu färben beginnen, wozu 30 Minuten bis 2 oder 3 Stunden erforderlich. Je länger man entwickelt, um so kontrastreicher wird im allgemeinen das Negativ.

Hat man viele Platten zu entwickeln, so bedient man sich prismatischer Flüssigkeitsgefässe aus Zinkblech oder paraffinierter Pappe in denen die Platten in Rähmchen aus Messing oder Zinkblech hängen (Fig. 160).

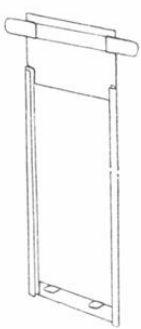

Fig. 160.

Die aus dem Entwickler genommene Platte kommt in eine mit Natriumsulfit versetzte angesäuerte Lösung von Natriumthiosulfat, in welcher das nicht reduzierte Bromsilber gelöst wird. Die betr. Lösung stellt man sich am einfachsten durch Lösung der käuflichen Fixiersalzpatronen (Natriumthiosulfat und Natriumpyrosulfit) in Wasser her oder nach dem Rezepte: 30 g Natriumthiosulfat kryst. 6 ccm „saure Sulfitlauge“ 100 ccm Wasser.

Nach ca. 10 Minuten langem Verweilen lässt die Platte von der Rückseite betrachtet keine weisse Schicht von ungelöstem Bromsilber mehr erkennen. Man lässt sie aber mindestens noch 5 bis 10 Minuten länger in der Lösung, und wäscht sie dann in oft gewechseltem, besser fliessendem Wasser mindestens eine Stunde, worauf sie zum Trocknen aufgestellt wird.

Benutzt man Standgefässe und Rähmchen zum Entwickeln so kann das Fixieren und Auswaschen in ähnlichen Standgefässen vorgenommen werden, ohne dass die Platten aus den Rähmchen herausgenommen und mit den Fingern berührt zu werden brauchen.

Etwaige Messungen am Bilde werde ausschliesslich am Negativ ausgeführt, dessen Schicht alle die verschiedenen Operationen ohne jede messbare Verzerrung übersteht.

Zur Herstellung positiver Bilder benutzt man das im Handel fertig vorkommende lichtempfindliche Celloïdinpapier, welches hinter dem Negativ in einem Kopierrahmen so lange belichtet wird, bis das Bild ziemlich viel kräftiger geworden ist, als es später bleiben soll. Nach der Belichtung wird es in ein Ton-Fixierbad (gleichfalls käuflich zu haben) gebracht, wo es zuerst gelb wird, und dann langsam durch braun in violett übergeht. Man unterbricht die Einwirkung, bevor das letzte Stadium erreicht ist, und wäscht das Bild eine bis zwei Stunden in fliessendem Wasser aus. Solche Bilder sind indessen, namentlich bei der Herstellung durch Unerfahrene, sehr dem Vergilben ausgesetzt. Sehr viel dauerhafter und noch bequemer in der Handhabung sind die „Entwickelungspapiere", die Bromsilber enthalten. Sie werden nach kurzer Belichtung unter dem Negativ (eventuell mit Lampenlicht) durch verdünntes „Rodinal" bei gelbem Licht entwickelt, darauf wie Bromsilberplatten fixiert und ausgewaschen.

Damit Papierbilder beim Auswaschen nicht zusammenkleben, wodurch Flecken entstehen, benutzt man Rahmen aus Draht, die weitmaschig mit gewöhnlichen Baumwollnähfaden umwickelt sind. Damit die Fäden nicht rutschen, bestreicht man das Drahtgestell mit Kautschuklösung oder versieht es mit eingefeilten Kerben. Je zwei dieser Rähmchen werden an dem einen Ende durch Drahtcharniere drehbar befestigt, so dass sie sich in Buchform aufklappen lassen (Fig. 161). Das fixierte und getonte Bild kommt zwischen die beiden Rahmen, die zugeklappt und durch einen Gummiring festgehalten werden. Die Rähmchen werden senkrecht in das Wassergefäss hineingestellt.

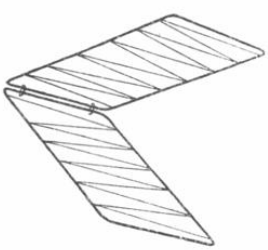

Fig. 161.

Zum Zweck des Aufziehens werden die Ränder einige Millimeter weit mit einem guten Klebemittel (Fischleim)[1]) bestrichen,

[1]) „Norin" in Tuben (Wünsche, Leipzig) ist sehr bequem im Gebrauch.

so lange das Bild noch feucht ist; dann legt man es sauber auf die Unterlage, legt ein weisses Blatt Saugpappe darauf und drückt an. Schliesslich lässt man das Ganze in einer Presse, oder mit Gewichten beschwert trocknen.

Manche Negative geben kein gutes Bild und müssen verbessert werden. Ist das Negativ zu undurchsichtig, sodass die Kopierdauer zu gross ist, so schwächt man es ab. Hierzu dient eine verdünnte Fixiernatronlösung, welcher man kleine Mengen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz zusetzt (bis 1 %). Es löst sich dann unter Reduktion dieses zu Ferrocyankalium das Silber des Bildes langsam auf; man unterbricht den Vorgang im richtigen Augenblick. Die Arbeit geschieht bei Tageslicht. Nach dem Abschwächen erfolgt sorgfältiges Waschen.

Sind die Kontraste zu gering[1]), oder ist die Platte zu kurze Zeit entwickelt, so wird sie verstärkt. Ein bequemer Verstärker für zu dünn geratene Platten ist eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, die man herstellt, indem man zu einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid so lange Jodkaliumlösung zufügt, bis sich der Niederschlag von Jodquecksilber fast völlig gelöst hat; das Ganze wird mit dem 10- bis 20fachen Volum Wasser verdünnt. Die gut gewaschenen Bilder färben sich in dieser Lösung grünlichgrau (von Quecksilberjodür) und nehmen bedeutend an Kraft zu. Hernach werden sie wieder gut gewaschen.

Negative die beim Entwickeln von Anfang an in der Aufsicht gleichmässig grau erscheinen, werden nur so lange entwickelt bis alle Einzelheiten erschienen sind, und später nach dem Fixieren und Auswaschen verstärkt. Dünne, verschleierte Negative können durch partielles Abschwächen und darauf folgendes Verstärken sehr verbessert werden.

Sind die durchsichtigen Stellen der Platte im durchfallenden Licht gelb (Gelbschleier), so legt man die Platte in verdünnte Salzsäure und wäscht darauf gut aus. Liegt rot-grüner Schleier vor (rot in der Durchsicht, grün in der Aufsicht), so badet man das Negativ in einem angesäuerten Gemenge von Ferrichlorid- und Kaliumbromidlösung, bis die Platte ganz weiss wird. Nach tüchtigem Waschen wird die Platte (bei Tageslicht) von neuem entwickelt und hierauf tüchtig gewaschen.

Zu genauerer Kenntnis der Einzelheiten bei der photographischen Technik sei auf die entsprechenden Anleitungen verwiesen, die

[1]) In solchen Fällen ist auch das „Rembrandt"-Celloïdinpapier sehr zu empfehlen.

in grosser Zahl erschienen sind, und von denen nur Pizzighelli, E. Vogel, David und Scolik, Schmidt, sowie Keyserling (Anleitung zur wissenschaftlichen Photographie) genannt werden sollen.

Kolorimetrie. Wenn zwei Lösungen desselben färbenden Stoffes diesen in verschiedener Konzentration enthalten, so zeigen zwei Schichten, deren Dicken sich umgekehrt wie die Konzentrationen verhalten, gleiche Färbung. Man kann darauf eine Methode optischer Analyse gründen, indem man im Vergleich mit einer Lösung von bekannter Konzentration und Schichtdicke die Dicke der Schicht unbekannter Konzentration so lange verändert, bis die Färbung beider gleich geworden ist. Sind c_0 und c die Konzentrationen, d_0 und d die Schichtdicken, so gilt

$$c_0\, d_0 = c\, d \text{ und daher } c = c_0 \cdot \frac{d_0}{d}.$$

Der Apparat, mittelst dessen solche Vergleiche meist ausgeführt werden, besteht wesentlich aus zwei Cylindern mit völlig ebenem Boden und seitlichem Tubus mit Hahn; an der Cylinderwand ist eine Teilung, Millimeter oder Doppelmillimeter angebracht, deren Nullpunkt vom Boden beginnt. Der eine Cylinder wird mit der Normalflüssigkeit bis zum Teilstrich 100 gefüllt, worauf in dem anderen die Höhe der Untersuchungsflüssigkeit so lange geändert wird, bis beiderseits in der Längsdurchsicht Farbengleichheit eingetreten ist.

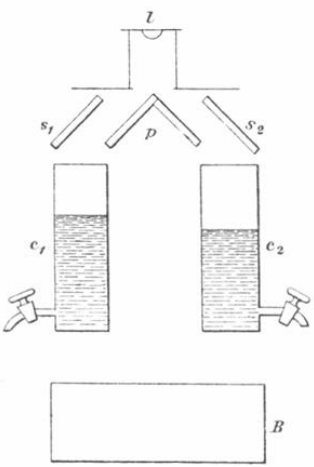

Fig. 162.

Da das Auge für Intensitätsunterschiede des Lichtes wenig empfindlich ist, hat man dafür zu sorgen, dass die zu vergleichenden Farbfelder ohne Rand an einander grenzen. Bei den gebräuchlichen Kolorimetern ist diese Bedingung nur unvollkommen erfüllt. Sie enthalten über den beiden Masscylindern zwei unter 45^0 geneigte Spiegel S_1 und S_2 und ein aus zwei Spiegeln zusammengesetztes rechtwinkeliges Prisma p; vor die Lupe l wird das Auge gehalten, während der schräge Beleuchtungsspiegel B Licht nach oben wirft. Das Gesichtsfeld ist durch den Rand des einen der beiden Spiegel, aus welchen das Prisma p zusammengesetzt ist, unterbrochen, und ein scharfer Vergleich ist nicht gut ausführbar.

Man kommt sehr viel weiter, wenn man das Spiegelprisma *p* durch ein solches aus Michglas ersetzt, welches an der oberen Kante besonders sorgfältig geschliffen ist, und welches nicht in poliertem, sondern fein mattiertem Zustande benutzt wird. Die Felder grenzen dann völlig scharf an einander und das Verschwinden der Grenze ist ein sehr gutes Kennzeichen der Ausgleichung.

Eine noch bessere Grenze erhält man durch Verwendung eines Spiegels, dessen Belag zum Teil entfernt ist[1]). Fig. 163 zeigt das Schema des Apparates, sowie den Strahlengang: von dem zum Auge näheren Spiegel ist ein Teil des Belages abgekratzt, so dass man durch das Glas hindurch den zweiten Spiegel sehen kann. Der Beleuchtungsspiegel besteht aus einer Milchglasscheibe, über die eine Mattglasscheibe (mattierte Seite nach oben) gedeckt ist. Das Beobachtungsrohr besteht aus einem engen, innen geschwärzten Rohr, oder einem weiteren, das aber an beiden Enden Blenden hat, sodass das von der Innenwand des Cylinders reflektierte Licht nicht ins Auge gelangen kann. Die Entfernung vom Auge bis zum zerkratzten Spiegel soll gleich der deutlichen Sehweite sein. Alle Flüssigkeiten und Spiegel müssen sorgfältig staubfrei sein.

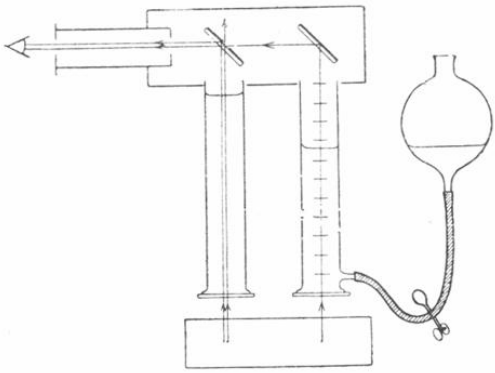

Fig. 163.

Der Strahlengang im obigen Apparat ist nicht ganz symmetrisch, da der eine Strahl erstens einen längeren Weg zu durchlaufen, ferner aber auch die Glasschicht eines Spiegels zu durchsetzen hat. Die Korrektion wird empirisch bestimmt, indem man in beide Cylinder dieselbe Flüssigkeit giesst und auf gleiche Helligkeit einstellt.

Bei der Benutzung des Kolorimeters ist es nicht zweckmässig, die Einstellung in der üblichen Weise durch Zugiessen und Ablaufenlassen aus dem Hahn zu bewerkstelligen. Am besten verbindet man den Stutzen des einen Rohres mit einem Gummischlauch und einem hoch und niedrig zu stellenden Trichter, schiebt einen Quetschhahn

[1]) Donnan, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 465 (1896).

auf den Schlauch und stellt abwechselnd unter Zufluss und Abfluss ein, indem man, den Quetschhahn in der Hand, das Gesichtsfeld beobachtet und im Augenblicke, wo die Trennungslinie verschwindet, den Hahn schliesst. (Vergl. Fig. 163).

Das Zimmer ist bei der Beobachtung mindestens halbdunkel zu halten; auch die Beleuchtungslampe ist zuzudecken. Je weniger das Auge anderweit in Anspruch genommen wird, um so sicherer sind die Einstellungen.

Die Genauigkeit der Einstellung ist zu sehr von der Farbe der Lösung der absoluten Helligkeit und der individuellen Beschaffenheit des Auges abhängig, als dass bestimmte Zahlen angegeben werden könnten. Unter günstigen Umständen kann der mittlere Fehler der Einzelbestimmung 0.2 % betragen.

Die Genauigkeit der Einstellung kann durch Einschaltung passender farbiger Schirme wesentlich vergrössert werden, weil man dann Intensitätsverschiedenheiten durch Farbunterschiede unterstützt. Man erreicht dies einfach durch das Anbringen farbiger Schirme am Okularrohr. Hat man z. B. zwei blaue Flüssigkeiten zu vergleichen, so schaltet man einen gelben Schirm von solcher Farbe ein, dass ein möglichst neutrales Grün entsteht. Ist auf der veränderlichen Seite die Schicht zu dünn, so ercheint diese nicht nur heller, sondern mehr gelbgrün, ist sie zu dick, dunkler und mehr blaugrün. Ähnliches erreicht man mit einem rothen Schirm, der ein neutrales Violett erzeugt. Man kann für jede farbige Lösung, die zu untersuchen ist, einen oder einige besonders geeignete Schirme aufsuchen; da meist grössere Reihen mit Lösungen von der gleichen Farbe auszuführen sind, lohnt sich einige Sorgfalt in dieser Richtung durch eine erhebliche Erleichterung der Messungen.

Die farbigen Schirme stellt man sich aus Gelatineblättchen her, die entsprechend gefärbt sind. Man lässt farblose Gelatine einige Stunden in kaltem Wasser quellen, giesst das nicht aufgenommene Wasser ab, schmilzt im Wasserbade und setzt passende, wasserlösliche Farbstoffe zu. Dann werden Spiegelplatten mit einer Lösung von Wachs in Äther abgerieben, horizontal gestellt, und mit der gefärbten Gelatine, der man vorteilhaft ein wenig Glycerin zusetzt, 1—2 mm hoch bedeckt. Nach dem Trocknen, welches mehrere Tage dauern kann, lassen sich die Platten von den Unterlagen abziehen; sie werden auf kleine runde Rahmen von Pappe oder Zink gespannt, welche man auf das Okular des Kolorimeters legt. Auch kann man einen nicht mit Wachs abgeriebenen 10 cm langen,

2—3 cm breiten Glasstreifen etwas geneigt aufstellen, so dass die Gelatine an einem Ende dicker ist, als am anderen; man erhält auf diese Weise einen Keil von zunehmender Färbung, den man benutzen kann, um eine für einen gegebenen Fall bestens geeignete Farbstärke des Schirms aufzusuchen. Ein solcher Glaskeil muss mit der Längsrichtung parallel zur Kante des Prismas benutzt werden, damit die kleinen Unterschiede der Farbstärke auf beide Hälften des Gesichtsfeldes in gleicher Weise wirken.

An Stelle der Gelatine kann man auch Kollodium benutzen, welches mit alkohollöslichen Farben zu färben ist. Man hat den Vorteil des schnelleren Trocknens, muss aber die Schichten wegen ihrer Dünne auf dem Glase lassen.

Hat man oft mit der farbigen Lösung zu wechseln, so kann man auch eine Zelle aus zwei um 1—2 mm entfernten Glasplatten benutzen, welche mit Flüssigkeiten von der gewünschten Farbe gefüllt wird. Um eine solche Zelle herzustellen, biegt man einen Glasstab in die gewünschte Form, kittet ihn flach auf eine Platte, die als Handhabe dient (ein ebenes Brettchen) und schleift zunächst die eine Seite mit Schmirgel auf einer Platte von Gusseisen, im Notfalle auch auf einer Cementplatte oder einem ebenen Ziegelstein an. Hat man eine zusammenhängende Schifffläche erzielt, so wird der Glasstab abgelöst, mit der geschliffenen Seite an den Träger gekittet und an der anderen Seite geschliffen, bis auch hier eine zusammenhängende Fläche entstanden ist. Nun wird der fertige Rahmen zwischen zwei ebene Glasplatten, am besten dünnes Spiegelglas gelegt, das Ganze durch eine federnde Zange zusammengehalten, und vorsichtig erwärmt, bis Spiegellack darauf augenblicklich schmilzt. Man fährt nun mit einem dünnen Stück Siegellack die Fugen von aussen entlang, wobei der schmelzende Lack sich sofort kapillar in die Fugen zieht, ohne dass ein Überschuss in das Innere tritt, und lässt, nachdem alle Fugen sich fehlerfrei gefüllt haben, erkalten. Fig. 164 zeigt eine derartige Zelle. Sie wird mit einer feinen Pipette gefüllt, und kann ohne besondere Vorsicht gehandhabt werden, da die Flüssigkeit wegen des kapillaren Gegendruckes nicht aus der engen Öffnung ausfliesst. Auch kann man letztere, wenn man will, mit Klebwachs schliessen. Rascher, aber nicht ganz so sauber kann man die Absorptionsgefässe herstellen, wenn man an Stelle des abgeschliffenen Glasringes einzelne Glasstreifen nimmt, wie in Fig. 165 angedeutet ist.

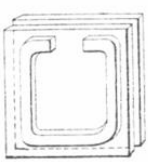

Fig. 164.

Noch leichter kann man sich ein keilförmiges Gefäss herstellen, wenn man zwei Mikroskop-Objektträger so auf einander legt, dass sie an der einen Schmalseite sich berühren, während sie an der anderen durch ein zwischengelegtes Stückchen Draht, Pappe oder dergl. um etwa ein Millimeter entfernt gehalten werden, und das Ganze mit einer federnden Zange zusammenhält. Man erwärmt wiederum bis zum Schmelzen des Siegellacks und füllt die Seiten des Keils mit solchem aus, doch muss man sich hüten, zu stark zu erwärmen, da sonst der Siegellack unregelmässig in das Innere fliesst. Auch hier wird die flüssige Füllung kapillar festgehalten.

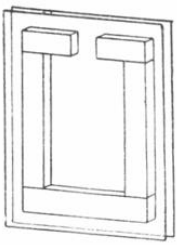

Fig. 165.

Spektrokolorimetrie und Spektrophotometrie. Das vorstehend beschriebene Verfahren versagt in dem Falle, dass Flüssigkeiten von verschiedener Färbung in Bezug auf ihre Absorption in bestimmten Spektralgebieten verglichen werden sollen. Bei physiko-chemischen Arbeiten werden solche Aufgaben verhältnismässig selten auftreten, nämlich dann, wenn die Konzentration eines farbigen Stoffes *A* in einer Lösung, die einen zweiten farbigen Stoff *B* gleichzeitig enthält, bestimmt werden soll. Man beobachtet dann die Absorption in einem Spektralgebiet, in welchem zwar der Stoff *A*, nicht aber der Stoff *B* eine einigermassen erhebliche Absorption ausübt. Man verwendet in solchen Fällen prismatisch zerlegtes Licht, oder schaltet in den Weg der Strahlen Farbenschirme ein, die nur bestimmte Spektralgebiete durchlassen. Über hierzu geeignete farbige Lösungen siehe Landolt, Ber. **27**, 2872 (1894), Popowitzky, Phot. Corr. **1899**, 452. Über ein kleines Spektrokolorimeter aus der Zeissschen Werkstatt siehe Zeitschr. Instrum. **20**, 299.

Wenn die Einstellung der Vergleichsfelder auf Helligkeitsgleichheit nicht durch Veränderung der Schichtdicke, sondern durch messbare Abschwächung des einfallenden Lichtes erfolgt, so gewährt der Apparat — das Spektrophotometer — die Möglichkeit, für die Absorption des Lichtes durch den gegebenen Stoff eine allgemeine Masszahl, den „Extinktionskoëffizienten" aufzustellen, welcher für einen bestimmten Stoff ebenso charakteristisch ist, wie z. B. der Siedepunkt.

Die verschiedenen Formen der Spektrophotometer beruhen grossenteils darauf, dass man vor die Hälfte des Spaltes eines Spektralapparates den absorbierenden Stoff bringt; man erhält

dann zwei Spektra neben einander, das eine normal, das andere je nach den Absorptionsverhältnissen an verschiedenen Stellen verschieden geschwächt. Durch eine passende Vorrichtung wird nun das erste solange messbar geschwächt bis es (an der beobachteten Stelle des Spektrums) mit dem zweiten gleich hell ist, und der gemessene Betrag dieser Lichtschwächung bestimmt die Absorption durch den vorgelegten Körper. Die verschiedenen Spektrophotometer unterscheiden sich wesentlich nur durch die Mittel, durch welche die Lichtschwächung bewirkt wird; bei den Apparaten von Glan[1]) und Hüfner[2]) werden dazu die Eigenschaften des polarisirten Lichtes benutzt, bei dem ältesten und einfachsten Apparat von Vierordt[3]) dient dazu die Änderung der Spaltbreite, die bei Krüss symmetrisch gemacht worden ist[4]).

Um die Lichtschwächung durch Reflexion an den Flächen des absorbierenden Körpers, insbesondere der Zelle bei der Untersuchung von Lösungen nicht besonders in Rechnung bringen zu müssen, benutzt man nach dem Vorgange von Schulz einen Glaskörper von bestimmter Dicke (gewöhnlich 1 cm), den man in die etwas weitere Zelle bringt. Die Zelle wird so vor dem Spalt aufgestellt, dass die obere Fläche des Schulzschen Körpers durch die Spaltmitte geht; die obere Spalthälfte empfängt dann Licht, welches durch die ganze Flüssigkeitsdicke gegangen ist, während das Licht der unteren im übrigen die gleichen Reflexionsverluste gehabt hat, aber um eine um 1 cm kürzere Flüssigkeitsschicht gegangen ist. Die zu beobachtende Lichtschwächung rührt also nur von der Absorption durch die 1 cm dicke Schicht der Lösung her.

Der Extinktionskoëffizient E wird nun durch die allgemeine Beziehung definiert

$$i = i_0 \cdot 10^{-Ed}$$

wo i die Intensität des durchgegangenen, i_0 die des eindringenden Lichtes, d die Schichtdicke ist. Es folgt $log \frac{i}{i_0} = -Ed$ oder

$$E = \frac{1}{d} log \frac{i_0}{i}$$

[1]) Wied. Ann. **1**, 351 (1877).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **3**, 562 (1889).

[3]) Pogg. Ann. **140**, 172 (1870).

[4]) Über Lichtschwächung durch rotierende Scheiben siehe Zeitschr. Instrum. **16**, 299 (1896).

und wenn bei Anwendung des Schulzschen Körpers $d = 1$ ist, $E = log \frac{i_0}{i}$. Die Grösse E wird gewöhnlich der Extinktionskoëffizient der fraglichen Lösung genannt. Sie lässt sich definieren als der reciproke Wert derjenigen Schichtdicke d, bei welcher $log \frac{i_0}{i} = 1$ ist, d. h. bei welcher $i = \frac{1}{10} i_0$ ist. Es ist dies die Schichtdicke, durch welche das einfallende Licht auf ein Zehntel geschwächt wird. Ist c die Konzentration des Stoffes, so erfolgt gleiche Absorption, wenn das Produkt cd konstant ist. Hat man also den spezifischen Extinktionskoëffizienten E_0 für die Konzentration Eins bestimmt, und findet für eine unbekannte Konzentration c den Extinktionskoëffizienten E, so ist $E = cE_0$, und $c = \frac{E}{E_0}$. Auf diese Weise findet man die Konzentration c aus der Bestimmung des Verhältnisses $\frac{i}{i_0}$.

Die Definition des spezifischen Extinktionskoëffizienten E_0, resp. der Konzentration Eins würde im Sinne des rationellen Masssystems zunächst auf die Konzentration von 1 g in einem Kubikcentimeter herauskommen. Für die vorliegenden Zwecke wird der tausendste Teil hiervon, 1 g im Liter, als praktische Konzentration Eins zu bezeichnen sein, und der spezifische Extinktionskoëffizient $e_0 = \frac{1}{1000} E_0$ ergiebt sich demnach als der Logarithmus des Verhältnisses $\frac{i_0}{i}$, wenn der fragliche Körper zu 1 g im Liter aufgelöst ist, und mit einem Schulzschen Körper von 1 cm Dicke beobachtet wird.

Eine für chemische Zwecke geeignetere Grösse ist natürlich der molekulare Extinktionskoëffizient der sich auf Lösungen bezieht die ein Mol im ccm resp. im Liter enthalten.

Man kann den spezifischen und molekularen Extinktionskoëffizienten auch folgendermassen definieren: er ist der Wert von $log \frac{i_0}{i}$ für den Fall, dass ein Lichtstrahl von 1 qcm Querschnitt 1 g (oder 1 mg) resp. 1 Mol (oder 1 Millimol) des Stoffes durchsetzt.

Um das Verhältnis $\frac{i_0}{i}$ zu bestimmmen, dient beim Glanschen Photometer die Ablesung α am Teilkreise des Nikols, welche $\frac{i_0}{i} = \frac{1}{tg^2 \alpha}$ ergiebt. Beim Hüfnerschen Photometer gilt entsprechend $\frac{i_0}{i} = \frac{1}{cos^2 \alpha}$.

Beim Vierordtschen Apparat ist $\frac{i_0}{i} = \frac{\delta}{\delta_0}$, wo δ_0 und δ die Spaltbreiten sind, welche beiden Spektren entsprechen; δ_0 und δ werden an den geteilten Messtrommeln der Bewegungschrauben abgelesen.

Über die Technik der beiden erwähnten Polarisationsphotometer sei auf die oben angeführten Quellen verwiesen. Der im Gebrauch einfachste Apparat ist der Vierordtsche, welcher in zweckmässiger Ausführung von H. Krüss in Hamburg in Gestalt seines Universal-Spektralapparates hergestellt ist. Derselbe ist ein Spektralapparat mit geteiltem Spalt; beide Spalthälften können unabhängig bewegt werden und ihre Weite wird an geteilten Trommeln der Schrauben abgelesen. Vor dem Spalt wird der Hüfner-Albrechtsche Rhombus (Fig. 166, *R*) so angebracht, dass seine Kante genau an die Grenze beider Spalthälften fällt. Vor den Rhombus kommt das Absorptionsgefäss mit dem Schulzschen Körper, dessen obere Seite gleichfalls in der Kantenhöhe des Rhombus liegt, und schliesslich die Lampe. Man benutzt zweckmässig Auersches Gasglühlicht und schaltet eine mattgeschliffene Glasplatte dazwischen, um ein grösseres, gleichförmig beleuchtetes Feld zu haben. Das Seitenlicht wird sorgfältig abgeblendet. Der Strahlengang vor dem Spalt ist durch Fig. 166 angegeben. *A* ist die Auersche Gaslampe, *Z* ist die Zelle mit dem Schulzschen Körper *K*, *R* ist der Hüfner-Albrechtsche Rhombus, welcher, wie ersichtlich, dazu dient, die beiden Lichtbündel bis zu genauer Berührung in der Spaltebene zu bringen, s_1 s_2 endlich ist der Doppelspalt, an den sich das nicht gezeichnete Spektrometer gewöhnlicher Konstruktion anschliesst.

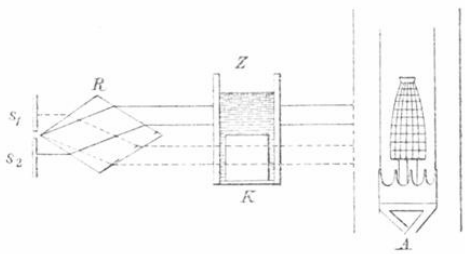

Fig. 166.

Beim Gebrauch des Apparates hat man zunächst zu prüfen, ob die Nullstellung der Schraubentrommeln mit dem Schluss des Spaltes zusammenfällt, sodann ist das zu untersuchende Spektralgebiet mit dem Fernrohr einzustellen und mit Hilfe der Schiebeblende im Okular soweit einzuengen, dass nur Licht von der beabsichtigten Farbe sichtbar bleibt. Dann wird der Rhombus so orientiert, dass seine vordere Kante mit der Grenze beider Spalthälften möglichst genau zusammenfällt, was am leichtesten gelingt,

wenn man einen Spalt viel weiter als den anderen öffnet, und schliesslich die Absorptionszelle eingeschaltet. Der obere Spalt wird auf eine bestimmte Breite, 100 oder 200 Trommelteile eingegestellt, worauf der untere soweit verengt wird, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich erscheinen.

Um etwaige Verschiedenheiten des Gesichtsfeldes von vornherein auszugleichen, ist es zweckmässig, zunächst den unteren Spalt auf die Breite von 100, resp. 200 Trommelteilen zu stellen, die Zelle mit Wasser zu füllen und nun den oberen Spalt zu verstellen, bis Gleichheit vorhanden ist. Diese Stellung des oberen Spaltes bleibt dann unverändert, und wird als 100, resp. 200 in Rechnung gebracht.

Genauere Anweisungen, sowie nützliche Hilfstabellen für die Kolorimetrie und Spektrophotometrie finden sich in dem Buche: Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse von G. und H. Krüss. Hamburg und Leipzig, 1891. Über photographische Spektrophotometrie im Ultraviolett siehe Simon, Wied. Ann. **59**, 91 (1896).

Drehung der Polarisationsebene[1]. Flüssige organische Verbindungen besitzen zuweilen die Eigenschaft, dass sie die Ebene des polarisierten Lichtes beim Durchgang drehen. Der Winkel α der Drehung ist proportional der durchstrahlten Strecke und abhängig von der Wellenlänge des Lichtes sowie der Temperatur. Die Abhängigkeit des Winkels α von der Wellenlänge λ kann durch eine Gleichung $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ dargestellt werden; über den Einfluss der Temperatur ist Allgemeines nicht bekannt. Mit der chemischen Natur der Stoffe hängt die Eigenschaft der Drehung insofern zusammen, als nur Verbindungen mit „asymmetrischem Kohlenstoffatom", d. h. in denen ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen anderen Elementen oder Radikalen verbunden ist, die Eigenschaft der Drehung zeigen; solche Stoffe komen im Allgemeinen in je zwei Formen vor, von denen die eine eine ebenso starke Drehung nach rechts zeigt, wie die andere sie nach links aufweist.

Man definiert am rationellsten als molekulares Drehvermögen[m] den Winkel, um welchen ein Mol des Stoffes, das sich in einer Röhre von 1 qcm Querschnitt befindet, polarisiertes Licht von bestimmter Wellenlänge (meistens Natriumlicht) dreht. Gewöhnlich ist, da die Zahlen auf diese Weise zu hoch auszufallen pflegen, eine zehn-

---

[1]) Über Technik und Theorie vergl. das ausführliche Werk von Landolt. Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. (Braunschweig, 1898).

mal so kleine Einheit im Gebrauch, doch ist im Interesse der Durchführung des „absoluten“ Masssystems die oben gegebene Einheit vorzuziehen. Ist daher α der Winkel, um welchen eine Schicht von l *cm* eines Stoffes mit dem Molekularvolum φ die Polarisationsebene gedreht hat, so ist die molekulare Drehung

$$[m] = \alpha \frac{\varphi}{l} = \alpha \frac{m}{ld},$$

wo in der zweiten Gleichung m das Molekulargewicht, d die Dichte, also $\varphi = \frac{m}{d}$ ist.

Für Lösungen gilt dieselbe Definition, dabei stellt φ das Molekularvolum der Lösung, d. h. das Volum in ccm, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist, dar. Für m ist das Gewicht der Lösung zu nehmen, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist. Bei Lösungen ist das molekulare Drehvermögen von der Natur und Menge des Lösungsmittels abhängig, und man bestimmt womöglich die Grenzwerte desselben für die Mengen o und ∞ des Lösungsmittels.

Zur Messung der Drehung der Polarisationsebene kommen wesentlich nur die Apparate von Wild und die von Jellet und Cornu, die „Halbschattenapparate“ in Betracht, von denen die letzteren im allgemeinen vorzuziehen sind. Die Apparate bestehen beide aus zwei Nicolschen Prismen, zwischen welche die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit geschaltet wird, und unterscheiden sich nur durch die Hilfsmittel, die Stellung des einen Polarisators zur Ebene des polarisierten Lichtes zu bestimmen. Beim Wildschen Apparat dient dazu ein Savartsches Polariskop, welches im allgemeinen parallele Interferenzstreifen im Gesichtsfelde eines kleinen Okularfernrohrs erzeugt, welche verschwinden, wenn die Ebenen der beiden Nicols parallel oder senkrecht zu einander stehen, also bei einer vollständigen Kreisdrehung vier Male. Durch eine Drehung des Savartschen Polariskops relativ zu einem Nicol (was bei neueren Apparaten von vornherein ausgeführt ist) kann man zwei von diesen Einstellungen auf Kosten der beiden anderen sehr verbessern, indem bei zweien das Verschwinden und Wiedererscheinen der Streifen in der Mitte des Gesichtfeldes alsdann bei viel geringeren Drehungen eintritt.

Um den Wildschen Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man die Beobachtungsröhre mit Wasser, verschliesst sie mit den beigelegten Glasplatten und Kappen, legt sie in den Apparat und

richtet diesen auf ein helles Natriumlicht. Nun wird das Okular so lange verschoben, bis man im Gesichtsfelde die horizontalen Streifen möglichst scharf sieht; der Index soll dabei nicht auf Null stehen. Dreht man nunmehr mittelst des Knopfes an der langen Triebstange den vorderen Nicol bis in die Nullstellung, so sieht man die Streifen sich in der Mitte theilen und sich gegen beide Seiten des Gesichtsfeldes zurückziehen. Dreht man weiter, so gehen sie wieder zusammen, und als Einstellung sieht man die Stellung an, bei welcher eben die Umkehrung erfolgen wollte, also das Gesichtsfeld am freiesten von Streifen ist. Auf diese Weise wird zunächst der Nullpunkt ermittellt, und nöthigenfalls seine Korrektur bestimmt: alsdann wird die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, und die Beobachtung in gleicher Weise wiederholt; der Unterschied beider Ablesungen giebt den Drehungswinkel.

Für viele angenehmer im Gebrauch sind die Halbschattenapparate, welche auf folgendem Prinzip beruhen. Am Objektivende werden zwei polarisierte Lichtbündel erzeugt, deren Ebenen um ein Geringes (1 bis 5^0) gegen einander geneigt sind. Dieselben fallen in das drehbare Okularnicol, dessen Ebene zu der des Objektivnicols senkrecht steht. Es wird dann zwei um den gleichen kleinen Winkel entfernte Stellungen des letzteren geben, bei welchen entweder das rechte, oder das linke Lichtbündel ausgelöscht wird; dazwichen befindet sich eine Stellung, wo beide Bündel gleich dunkel erscheinen, und diese bestimmt die Einstellung. Um die Gleichheit möglichst sicher beurteilen zu können, ist am Okular ein Fernrohr angebracht, welches scharf auf die Grenzlinie beider Bündel an dem Orte ihrer Erzeugung eingestellt ist.

Die Ausführung des Gedankens ist auf mehrfache Weise erfolgt; gegenwärtig kommen wesentlich die Formen von Laurent und von Lippich in Betracht. Bei der ersteren, die relativ wohlfeil herzustellen ist, dient zur Erzeugung der beiden Lichtbündel eine Quarzplatte von bestimmter Dicke, mit welcher die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckt wird; die Dicke der Platte ist so bemessen, dass das hindurchtretende gelbe Licht geradlinig polarisiert bleibt. Indem der Polarisator am Objektivende um den gewünschten kleinen Winkel gegen die Quarzplatte gedreht wird, erhält man um die Kante der letzteren als Mittellinie die beiden nach rechts und links geneigten Bündel polarisierten Lichtes.

Bei dem Apparat von Lippich wird derselbe Zweck durch ein zweites kleineres, das halbe Gesichtsfeld bedeckendes Nicolsches Prisma am Objektiv erreicht. Dadurch wird die Herstellung

viel kostspieliger, dagegen hat der Apparat den Vorteil, dass er für alle Arten Licht anwendbar ist, während der Apparat von Laurent nur für eine Art brauchbar ist, resp. für jedes andere Licht eine andere Quarzplatte haben müsste.

Halbschatten von beliebiger Form lassen sich nach Poynting herstellen, wenn man anstatt der Laurentschen Platte, oder des Lippichschen Halbnicols eine Zelle mit Zuckerlösung benutzt, in welcher sich eine Glasplatte nach Art des Schulzschen Körpers (Seite 251) befindet. Der Halbschattenwinkel wird durch Veränderung der Konzentration der Zuckerlösung variiert. Die Vorrichtung ist für monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge verwendbar. Vergl. Perkin, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 454 (1896).

Die Benutzung dieser Apparate erfolgt ähnlich wie die des Wildschen: man legt eine mit Wasser gefüllte Röhre ein, stellt das Okular scharf auf die Grenzlinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ein, bestimmt den Nullpunkt, bringt die Flüssigkeit in das Rohr und macht die Ablesung. Das Einstellen geschieht, indem man den Punkt gleicher Helligkeit abwechselnd von der einen und anderen Seite erreicht und das Mittel nimmt.

Die Lichtquelle wird so gestellt, dass von ihr ein deutliches Bild auf der Analysatorblende entworfen wird, was man durch einen in die Flamme gebrachten Draht prüft, dessen deutliches Bild auf einem Stückchen Papier erscheinen muss, welches man dicht vor die Analysatorblende bringt. (Bei den Apparaten von Schmidt und Haensch beträgt der Abstand zwischen Lichtquelle und Beleuchtungslinse 14 cm).

Der Halbschatten und damit die totale Helligkeit bei der Einstellung kann durch Drehen des Polarisatornicols (mittelst eines hervortretenden Hebels) verändert werden. Die Nullpunktsbestimmung erfolgt erst, nachdem der Hebel in seiner definitiven Lage fixiert ist. Die Empfindlichkeit ist am grössten bei kleinem Halbschattenwinkel und heller Lichtquelle. Fremdes Licht muss nach Möglichkeit abgeblendet werden.

Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt bei den Apparaten von Wild und Laurent $\pm$ 2′—3′, bei Lippich ca. $\pm$ 10″.

Die Beobachtungsröhren. Die gewöhnliche Ausführung der Röhren, die auch ganz praktisch ist, erfolgt in der Gestalt, dass ein dickwandiges, an den Enden senkrecht zur Achse eben abgeschliffenes Glasrohr mit aufgekitteten Messingröhren versehen wird, welche aussen ein Gewinde tragen, das recht weit und tiefgängig herzustellen ist, damit das An- und Abschrauben der Kappen nicht

zu viel Zeit beansprucht. Auf die Gewinde schrauben sich Kappen von Messing, welche unter Vermittelung eingelegter Gummiringe die Verschlussplatten anzudrücken bestimmt sind. Die Röhre ist von einem Mantel aus Blech oder Glas umgeben, welcher zwei Stutzen an den Enden nach Art eines Liebigschen Kühlers trägt, durch welche Wasser von bestimmter Temperatur geleitet wird. Diese letztere Einrichtung ist unentbehrlich, und man sorge bei Neuanschaffung von Apparaten stets dafür, dass sie mitgeliefert wird.

Um die Röhre zu füllen, wird sie zunächst gereinigt, indem man beide Kappen abschraubt, und mittelst eines Stäbchens aus Holz oder anderem nicht metallischem Material einige aus weicher Leinwand oder Watte gerollte Cylinder von passender Stärke durch die Röhre schiebt. Dann wird eine Verschlussplatte gereinigt, aufgelegt und mittelst der Kappe festgeschraubt. Man lege einen weichen Gummiring in die Kappe und schraube nicht zu stark an, da die Platten durch den Druck leicht doppelbrechend werden, und grobe Fehler verursachen können. Dann wird die Röhre umgekehrt und mit der Flüssigkeit gefüllt, so dass ein ganz flacher Meniskus sich über das Röhrenende erhebt. Die zweite Verschlussplatte wird gereinigt und seitlich so über das Röhrenende geschoben, dass die überschüssige Flüssigkeit abgestreift wird; die Röhre ist auf diese Weise ohne jede Luftblase gefüllt. Die zweite Kappe wird mit gleicher Vorsicht aufgeschraubt, und nachdem die Stutzen des Wassermantels mit der Wasserleitung von konstanter Temperatur verbunden worden sind, und die Temperatur sich ausgeglichen hat, kann die Ablesung ausgeführt werden.

Nach der Ablesung werden die Schläuche der Wasserleitung in solcher Folge gelöst, dass das Kühlwasser ablaufen kann, eine Verschlusskappe wird abgeschraubt und der Inhalt der Röhre ausgegossen. Dann kehrt man die Röhre um, schraubt die andere Kappe ab und reinigt die Röhre. Die Röhren müssen stets in reinem und trockenem Zustand aufbewahrt werden, da sonst leicht die Kappe mit ihrer Schraube in unlösbarer Weise zusammenrostet. Man kann den Wasserstrom auch vollständig umgehen, indem man Beobachtungsröhren von der Gestalt Fig. 167 anwendet, deren

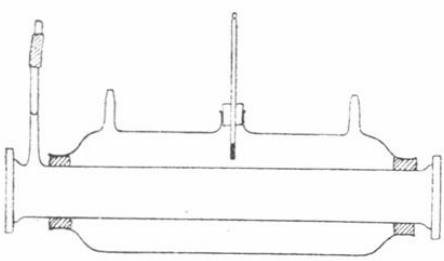

Fig. 167.

Schlussplatten aufgekittet sind. Das Rohr samt Mantel wird in den Thermostaten gelegt und nur kurz vor der Beobachtung herausgenommen.

Fluorescenz und Opalescenz. Um das Vorhandensein von Fluorescenz in durchsichtigen Medien zu konstatieren, schickt man durch den zu untersuchenden Stoff ein Strahlenbündel von begrenztem (Blenden, Linsen) Querschnitt, und betrachtet den Strahlenweg von der Seite. Wenn der Weg sich hell (gefärbt) vom Hintergrund abhebt, kann Fluorescenz oder Opalescenz (kolloidale Lösungen resp. äusserst feine Inhomogenitäten) vorliegen. Um beide Erscheinuugen zu unterscheiden betrachtet man den Strahlenweg mit einem Nicolschen Prisma oder einer Turmalinplatte. Wenn beim Drehen des Polarisators Helligkeitsmaxima und -minima auftreten liegt Opalescenz vor, im andern Fall Fluorescenz. Fluorescenz unterscheidet sich ferner von der Opalescenz dadurch, dass sie deutliche selektive Absorption und Emission zeigt.

Die Versuche sind im verdunkelten Zimmer anzustellen, das zu untersuchende Medium stellt man am besten in einem mit den notwendigen Öffnungen versehenen schwarzen Kasten (Flüssigkeiten in Gefässen mit planparalellen Wänden.) Das Auge ist vor fremden Licht zu schützen. Vergl. z. B. Tswett, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 450 (1901).

Zwölftes Kapitel.

Innere Reibung, Oberflächenspannung und Diffusion.

Innere Reibung. Das aus einer langen Kapillarröhre ausfliessende Flüssigkeitsvolum v ist gegeben durch

$$v = \frac{\pi p r^4 t}{8 \varrho l}$$

wo $\pi = 3.1416$, p der Druck, r der Radius und l die Länge der Röhre, t die Zeit ist; ϱ ist ein von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängiger Faktor, welcher der Reibungskoëffizient heisst. Dieser bestimmt sich demnach aus der Gleichung

$$\varrho = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$