

Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten

(IV. Mitteilung)¹

D-Schlieren und verwandte Erscheinungen

Von

EDGAR SCHALLY

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 9 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1931)

Einleitung. In einer früheren Mitteilung über diesen Gegenstand² berichteten wir gelegentlich über Schlieren, die man beim Zusammenfließen *gleichstark lichtbrechender* Lösungen beobachten kann. Die Versuche erstreckten sich auf wässrige Lösungen von anorganischen Salzen und von Harnstoff sowie auf einige rein organische Stoffpaare, wie Benzol-, Toluol-, Chloroformlösungen usw.

Das vorhandene Material war jedoch nicht ausreichend, um über die Natur der erwähnten Schlieren, die wir *D-Schlieren* nannten³, ein abschließendes Urteil zu gewinnen. Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, durch Beibringung entsprechenden Versuchsmaterials die damals ausgesprochenen Vermutungen zu prüfen. Bevor ich auf den eigentlichen Teil der Arbeit eingehe, möchte ich einiges über Zusammenhänge zwischen *Schlierenstruktur* und *Schlierenschattierung* vorausschicken, wobei der Vollständigkeit halber einige Wiederholungen erlaubt sein mögen.

¹ Die III. Mitteilung wird in der Z. f. anal. Chem. veröffentlicht werden und betrifft die visuelle Methode der Schlierenbeobachtung.

² F. EMICH, Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten, II. Mitteilung, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 351, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl.

³ Vgl. die Überschrift des dritten Kapitels der II. Mitteilung I. c. und die Zusammenfassung daselbst S. 359.

I. KAPITEL.

Bezeichnung und Einteilung der Schlieren
nach ihrer Schattierung und Ursache.

1. Einfache Schlieren. Wenn zwischen der Fließ- und Standprobe ein *Unterschied im Brechungsindex besteht*, wenn außerdem die beiden Proben nicht merkbar aufeinander wirken, dann erhält man beim Zusammenfließen *einfache Schlieren*, u. zw. *positive*, wenn die stärker brechende Probe zufließt, im umgekehrten Falle *negative Schlieren* (vgl. Fig. 9 a und 9 b auf Tafel 1). Eine positive Schliere ist in unserem Schlierenmikroskop und bei der angegebenen Arbeitstechnik daran erkenntlich, daß die Schattierung stets *dunkel—hell* (D—H) ist, wenn man sie vom *unscharfen Schatten ausgehend* betrachtet, *gleichgültig, ob sich dieser im rechten oder im linken Teil des Gesichtsfeldes befindet*⁴. Eine negative Schliere (die Fließprobe ist schwächer brechend als die Standprobe) zeigt in diesem Sinne stets die Schattierung *hell—dunkel* (H—D). Werden bei einem Versuch, der eine positive, also (D—H) und z. B. fallende Schliere liefert (vgl. Fig. 9 a auf Tafel 1), die Fließ- und Standprobe in der Weise vertauscht, daß man erstere in eine Küvette bringt, letztere in die Kapillare saugt und die beiden hierauf zusammenfließen läßt, dann beobachtet man *die Umkehr in der Schattierung*, indem eine negative Schliere (H—D) erhalten wird; ferner wird auch die Fließrichtung die entgegengesetzte, denn die Schliere steigt entlang der Kapillare empor (vgl. Fig. 9 b auf Tafel 1).

Im folgenden werden uns in erster Linie jene Momente zu beschäftigen haben, die für das Zustandekommen der Schliere, also für deren *Schattierung*⁵, maßgebend sind. Alle jene Faktoren dagegen, die, wie z. B. die Zähigkeit der Lösungen, die Dichtedifferenz zwischen Fließ- und Standprobe und vieles andere, in ihrem Zusammenwirken bedingen, ob die dunklen und hellen Streifen der Schliere schmal oder breit, ob sie scharf begrenzt oder verschwommen sind, ob die Schliere steigend oder fallend ist, kurz gesagt, die für die *Gestalt der Schliere* verantwortlich

⁴ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 281, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 757.

⁵ Unter Schlierenschattierung oder Schattenverteilung der Schliere verstehen wir die bei den Versuchen beobachtete Gesetzmäßigkeit in der Aufeinanderfolge von dunklen und hellen Streifen, aus der wir die Schlüsse ziehen, die uns auf die Ursache der Schliere führen.

gemacht werden müssen, können wir aus unseren Betrachtungen zunächst ausschließen, da die bisherigen Versuche lehrten, daß dadurch zwar die Schlierenstärke, aber *nicht* die Schattierung der Schliere verändert werden kann.

Außer den schon früher erwähnten Bezeichnungen für *einfache Schlieren* mit „+“ oder „-“ bzw. mit „D—H“ oder „H—D“ kann man auch noch in Anlehnung an die in der II. Mitteilung (Monatsh. S. 356) gebrachten *Schlierenschemen* den Horizontalschnitt durch die Schliere (Fließ- und Standprobe) für die Darstellung verwenden.

Der Horizontalschnitt durch die Schliere führt uns zu einer weiteren, recht einfachen Art, Schlieren darzustellen. Sie besteht in der *Aufnahme eines Diagramms*, das ich *Schlierenprofil* nennen möchte. (Vgl. nebenstehende Fig. 1 und 2.)

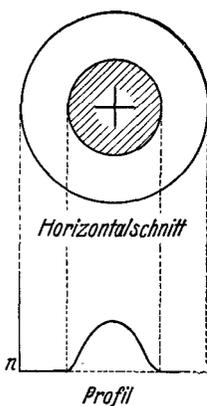


Fig. 1. Horizontalschnitt und Profil einer einfachen positiven Schliere (D—H). (Schliere von Fig. 9a auf Tafel I.)

Beim Horizontalschnitt begrenzt der äußere Kreis die Standprobe, der innere, schraffierte, die Schliere; die Darstellungen sind rein schematisch.

Das Schlierenprofil trägt zwar mehr der Ursache der Schliere Rechnung als ihrem Aussehen, doch läßt sich aus dem Profil ohneweiters die Schattierung herauslesen, und umgekehrt gibt das Profil die Möglichkeit, aus der beobachteten Schlierenschattierung auf den strukturellen Aufbau der Schliere schließen zu können. Ferner lassen sich aus den Profilen verschiedener Schlieren zwischen diesen etwa bestehende Zusammenhänge erkennen.

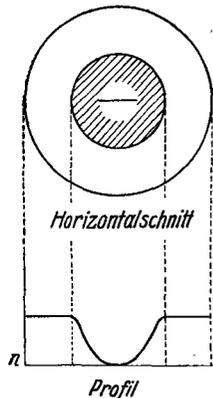


Fig. 2. Horizontalschnitt und Profil einer einfachen negativen Schliere (H—D). (Stellt den Gegenversuch zur Schliere der Fig. 1 dar und entspricht der Schliere von Fig. 9b auf Tafel I.)

Will man auf Grund einer Schlierenbeobachtung über das gegenseitige Verhalten zweier Lösungen sicheren Aufschluß erhalten, dann sind in der Regel *zwei* Beobachtungen vorzunehmen; man begnügt sich nicht mit der ersten Schlierenbeobachtung, sondern stellt mit denselben Lösungen sogleich den *Gegenversuch* in der Weise an, daß Fließ- und Standprobe vertauscht werden. In Fig. 9 a und 9 b sind zwei solche Schlieren („Versuch und Gegenversuch“) zu sehen. Während nun weder aus unseren früher benützten Bezeichnungen ($\downarrow +$, $\uparrow -$)⁶, noch aus dem Hori-

⁶ Siehe I. Mitteilung I. c., S. 273.

zontalschnitt oder gar der Schliere selbst zu entnehmen ist, ob es sich gegebenenfalls tatsächlich um den Gegenversuch handelt, kann ein solcher Zusammenhang zwischen zwei Schlieren, als Versuchs- und Gegenversuchsschliere, in den Profilen durch die Ordinatenlängen ohne weiteres ersichtlich gemacht werden. (Vgl. Fig. 1 und 2.)

Das Profil kommt folgendermaßen zustande:

Als Ordinaten trägt man die Brechungsindizes auf, die man mit einem Refraktometer messen würde, wenn man vom linken Rand der Standprobe (in einer Horizontalen) Punkt für Punkt bis zur Schliere, durch diese hindurch und weiter durch die Standprobe bis an deren rechten Rand das Gebiet abtasten würde. Auf der Abszisse kommt die räumliche Ausdehnung zur Geltung, wie die strichlierten Linien vom Horizontalschnitt herab erkennen lassen.

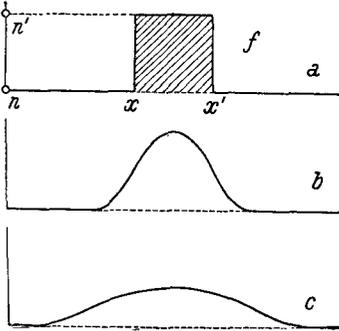


Fig. 3.

auf unveränderte Standprobe trifft, zeigt beistehende Fig. 3 a. n' ist der Brechungsindex der Fließprobe, n jener der Standprobe, $(n'-n)$ ist daher der die Schliere verursachende Brechungsunterschied zwischen Fließ- und Standprobe, also ein Maß für die Schlierenstärke, die im Profil zum Ausdruck kommt.

Durch die Strecke $(x'-x)$ kann entweder der Durchmesser der Ausströmöffnung der für die Fließprobe verwendeten Kapillare, oder aber die Menge der Fließprobe zum Ausdruck gebracht werden, die in der Zeiteinheit zur Standprobe strömt⁷. In diesem Falle könnte man das Produkt $(n'-n) \cdot (x'-x)$, also die in der Figur schraffierte Fläche f als Maß für die Änderung des Brechungsvermögens der Standprobe, deren Menge auch in entsprechender Weise darstellbar ist, durch die zuströ-

⁷ Wird durch die Strecke $(x'-x)$ die Menge der Fließprobe zum Ausdruck gebracht, dann hat natürlich diese Strecke mit dem Durchmesser der Ausströmöffnung unmittelbar nichts mehr zu tun. Man kann sich aber selbstverständlich unter der Voraussetzung, daß wir es mit einer kreisförmigen Ausströmöffnung zu tun haben, in diesem Falle aus dem numerischen Wert von $(x'-x)$ jenen des Durchmessers der Ausströmöffnung errechnen: es ist der Durchmesser $d = 2\sqrt{\frac{(x'-x)}{\pi}}$.

Anmerkung. Einem Schlierenprofil möge zunächst nur formaler Wert beigemessen werden. Zur exakten Definition müßte noch eine Reihe von Angaben gemacht werden, wie z. B. die der Entfernung jenes Horizontalschnittes von der Ausströmöffnung der Kapillare, für welchen das Profil gilt; vor allem müßte auch die Zeit nach Beginn des Ausströmens der Fließprobe und anderes angegeben werden.

Das Profil einer positiven Schliere, dicht an der Ausströmöffnung der Kapillare, wo noch unveränderte Fließprobe

mende Fließprobe verwenden. In dem Maße, in dem sich das in der Fläche f als $(x'-x)$ enthaltene Quantum Fließprobe, das wir nun verfolgen wollen, von der Ausströmöffnung der Kapillare entfernt, findet der Ausgleich des Brechungsvermögens zwischen Fließ- und Standprobe infolge Vermischens statt. Es wird also bei einer positiven Schliere der Wert $(n'-n)$ zunächst in den an die Standprobe grenzenden Partien abnehmen und allmählich wird diese Abnahme auch in das Innere der Schliere fortschreiten. Da im Schlierenprofil die Größe der Fläche f konstant bleibt, muß $(x'-x)$ zunehmen. Diese Änderung von $(n'-n)$ und $(x'-x)$, die von der gegenseitigen Reibung der beiden Flüssigkeiten, von ihrer Mischbarkeit und anderem abhängig ist, dürfte kaum zu einem linearen Übergang des Brechungsindex von der Standprobe bis zum Schliereninnern führen, sondern Profile ergeben, wie sie durch die in Fig. 1 und 2 sowie in Fig. 3 b und c dargestellten Kurven charakterisiert sind.

An der Schliere Fig. 9 a auf Tafel 1 kann man die Abnahme von $(n'-n)$ an der Verminderung des Kontrastes *hell-dunkel* und die Zunahme von $(x'-x)$ an der allmählichen Verbreiterung der Schliere von der Ausströmöffnung bis an den Bildrand deutlich erkennen.

2. Wir wenden uns nun zur Besprechung von Schlieren, die beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens entstehen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen können wir ganz allgemein behaupten, daß, *wenn gleichbrechende Fließ- und Standproben Schlieren geben, diese stets Doppelschattierung besitzen.*

Die Doppelschattierung kommt auf folgende Art zustande:

Beim Vermischen der beiden gleichbrechenden Proben entstehen anders brechende Mischungen, die sich in *ringmantel-* bzw. *zylindermantelförmigen* Zonen zwischen der Fließ- und Standprobe ausbreiten, wobei das Vorhandensein von noch nicht veränderter Fließprobe, die von diesen Mischungszone umhüllt wird, für das Zustandekommen der Doppelschattierung wesentlich ist.

Bei den einfachen Schlieren besitzt der annähernd zylindrische, sich in die Standprobe ergießende Strahl der Fließprobe das von der Umgebung abweichende Brechungsvermögen; einer einfachen Schliere liegt daher eine optisch inhomogene Stelle von der Form eines kleinen *Vollzylinders* zugrunde. Bei den doppeltgeschattierten Schlieren besitzt hingegen nicht die Fließprobe, sondern wie gesagt, die sie umgebende *Mischungszone* ein anderes Brechungsvermögen wie die Umgebung; einer doppeltgeschattierten Schliere liegt also eine optisch inhomogene Stelle von der Form eines *Hohlzylinders* bzw. Röhrchens zugrunde. Den hierbei sich abspielenden Vorgang kann man sich etwa folgendermaßen vorstellen.

Zwischen dem nach innen fortschreitenden Mischungsvorgang von Fließ- und Standprobe und dem steten Nachströmen unveränderter Fließprobe — von innen nach außen — kommt es zu einem *stationären Zustand*, so daß mit der Ausbildung des oben erwähnten, anders als die Umgebung

brechenden Zylindermantels eine bestimmt geformte Schliere erhalten wird, die wie festgebannt erscheint, wengleich das gesamte flüssige System sich in beträchtlich strömender Bewegung befindet.

Die Schlieren mit Doppelschattierung zerfallen in zwei grundsätzlich voneinander zu unterscheidende Gruppen:

A. In doppeltschattierte Schlieren, deren *Schattierung* beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe *keine* Umkehr zeigt. (Vgl. Fig. 10 a und b sowie Fig. 11 a und b auf Tafel 1 und 2.) Die Ursachen dieser Art von Schlieren können so mannigfacher Natur sein, daß kein Bedürfnis besteht, sie durch einen gemeinsamen Namen zu kennzeichnen.

B. In doppeltschattierte Schlieren, deren *Schattierung* nach dem Vertauschen von Fließ- und Standprobe in umgekehrter Folge auftritt. Nur die Schlieren dieser Gruppe werden in Hinkunft als „D-Schlieren“ bezeichnet. (Vgl. Fig. 12 a und 12 b auf Tafel 2.)

Anmerkung: Die Überschrift des 3. Kapitels der zitierten zweiten Mitteilung S. 351 lautet: „Über Schlieren, die beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens entstehen (D-Schlieren),“ und läßt erkennen, daß ursprünglich die Bezeichnung „D-Schlieren“ allgemeiner gehalten war; danach wären z. B. auch die in die Gruppe A. fallenden Schlieren als D-Schlieren anzusprechen. Es ist jedoch zweckmäßig, nur jenen Schlieren einen gemeinsamen Namen zu geben, die nicht nur ähnliches Aussehen zeigen, sondern auch in einem ursächlichen Zusammenhang stehen.

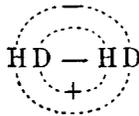
Obzwar nun diese beiden Arten von Schlieren mit Doppelschattierung (A und B), wie wir noch sehen werden, *ursächlich streng voneinander unterschieden* sind, können dennoch gewisse Übergangsformen zwischen ihnen zustande kommen, wenn etwa zweierlei Vorgänge *mit gleicher Stärke* und natürlich gleichzeitig schlierenbildend wirken. Überwiegt dagegen die schlierenbildende Wirkung des einen, dann kann das Phänomen des anderen verdeckt werden. Genaueres folgt später.

Zu A. **Doppeltschattierte Schlieren**, bei denen Versuch und Gegenversuch gleichschattierte Schlieren ergeben.

Jene doppeltschattierten Schlieren, die beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe *keine* Umkehr der Schattenverteilung aufweisen, entstehen stets, wenn sich *gleichstark lichtbrechende* Fließ- und Standprobe aus irgendeinem Grund zu *Lösungen von anderem Brechungsvermögen vereinigen*. Die entstandene Mischung kann nun entweder *stärker* oder *schwächer* brechend sein als Fließ- und Standprobe. Es bestehen somit *für die Schattierung* dieser Gruppe von Schlieren *nur zwei* Möglichkeiten, die wir im *Horizontalschnitt* und Profil der Schliere darstellen wollen. In diesen Darstellungen kommt erstens die *Nichtumkehrbarkeit* der

Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe zum Ausdruck, zweitens erklären sie die Schattierung der Schliere.

a) Wenn die Mischung *schwächer* brechend ist, als es Fließ- und Standprobe sind, dann wird die Mischungszone die äußere Kontur einer *negativen* (H—D) Schliere ergeben, in deren Innerem eine *positive* (D—H) Schliere von der noch unveränderten, stets zuströmenden Fließprobe erhalten wird. Daraus läßt sich die beobachtete Doppelschattierung ableiten, wie durch die punktierten Linien angedeutet wird:



Wir sagen: „Eine positive Schliere wird von einer negativen umhüllt.“ Die Fig. 4 entspricht z. B. den Schlieren, die in Fig. 10 a und b auf Tafel 1 wiedergegeben sind.

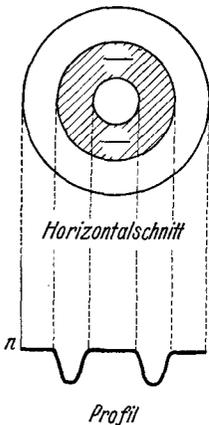


Fig. 4. Horizontalschnitt und Profil einer HD—HD-Schliere, die ihre Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht umkehrt (vgl. Fig. 10 a und b auf Tafel I).

Der äußerste Kreis im Horizontalabschnitt (Fig. 4) begrenzt die Standprobe, der schraffierte Kreisring stellt die schwächer brechende (—) Mischungszone dar, während der innerste Kreis das Gebiet der noch unveränderten Fließprobe umgrenzt. Die entsprechenden Abschnitte im Profil ergeben sich aus den strichlierten Vertikalen. Im übrigen gilt auch für dieses wie für die folgenden Profile das schon beim Profil der einfachen Schlieren Gesagte. Die in der Fig. 4 dargestellten Schlieren entstehen durch die bei der Neutralisation der Schwefelsäure durch Kalilauge erfolgende Erwärmung in der Mischungszone. Es ist einerlei, ob die Lauge oder die Säure als Fließprobe verwendet wird, denn stets erfolgt die Erwärmung und *erniedrigt*, da der Salzbildung keine größere entgegengesetzte Wirkung zukommt, den Brechungsindex der Mischungszone. Das Vertauschen von Fließ- und Standprobe

ändert nichts an der Struktur der Schliere, d. h. aus einer *fallenden Schliere* HD—HD erhält man im Gegenversuch eine *steigende Schliere* HD—HD, die Schattierung hat sich *nicht* umgekehrt. Wir erhalten daher auch für die eine Schliere denselben Horizontalschnitt und dasselbe Profil wie für jene des Gegenversuches.

b) Wenn die Mischung *stärker* brechend ist, als es Fließ- und Standprobe sind, dann wird die Mischungszone die äußere Kontur einer *positiven* (D—H) Schliere abgeben, in deren Innerem eine *negative* (H—D) Schliere von der noch unveränderten, stets zuströmenden Fließprobe gebildet wird; als Gesamterscheinung resultiert eine Doppelschliere mit der Schattierung



Da die Brechungsexponenten der Methylalkohol-Wassergemische eine Kurve mit einem ausgesprochenen Maximum bei etwa 50%igen Lösungen ergeben, ist es möglich, je zwei beliebige Methylalkohol-Wasserlösungen verschiedener Konzentration, aber gleichen Brechungsvermögens herzustellen, die beim Vermischen Lösungen mit *stärkerem* Brechungsvermögen ergeben (vgl. Fig. 5).

Die Erhöhung des Brechungsvermögens findet statt, weil sich die Lösungen unter Volumskontraktion mischen, und da die Kontraktion unabhängig davon erfolgt, welche der beiden Proben als Fließprobe verwendet wird, *kehrt sich auch die Schattierung der Schlieren beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht um.*

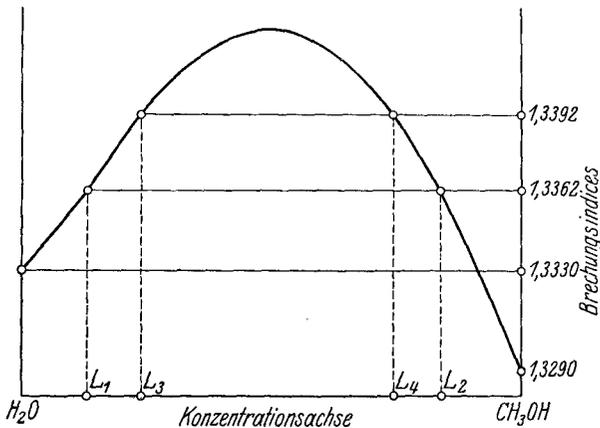


Fig. 5. Die Brechungsexponenten der Methylalkohol-Wassergemische⁸.

Die Schlieren zeigen die Schattierung D H—D H. Wir sagen: „Eine negative Schliere wird von einer positiven umhüllt.“ (Vgl. die in Fig. 11 a und 11 b auf Tafel 2 wiedergegebenen Schlieren sowie deren Darstellung in Fig. 6.)

⁸ Vgl. DOROSZEWSKI und S. DWORZANCZYK, Über die Brechungsexponenten der Gemische des Methylalkohols mit Wasser. Chem. Centr. 1910 (I), S. 155.

Der äußerste Kreis umschließt wieder die Standprobe, der schraffierte Ring stellt die hier stärker brechende Mischungszone (+) dar und die innere Kreisfläche die noch unveränderte Fließprobe. Den Zusammenhang zwischen dem Profil und dem Horizontalschnitt deuten die strichlierten Vertikallinien an.

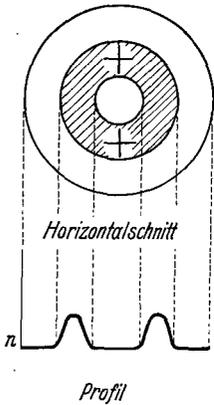


Fig. 6. Horizontalschnitt und Profil einer D H — D H-Schliere, die ihre Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe nicht umkehrt (vgl. Fig. 11 a und b auf Tafel 2).

Endlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß sekundär auftretende Strömungen in der Standprobe, wenn sie der Fließrichtung der Schliere entgegengerichtet sind, das Zustandekommen oben erwähnter Mischungen stören und dadurch die regelmäßige Ausbildung dieser Schlieren verhindern können. (Vgl. z. B. die in Fig. 10 a wiedergegebene Schliere, Tafel 1.)

Zu B. D-Schlieren.

Wenn gleichbrechende Fließ- und Standprobe beim Zusammenfließen D-Schlieren geben, dann weisen die aus den beiden Lösungen erhaltbaren Mischungen *kein wesentlich anderes Brechungsvermögen* auf, als die beiden Komponenten. Damit stehen die D-Schlieren bereits im Gegensatz zu den unter A. beschriebenen doppelschattierten Schlieren. Grundsätzlich unterscheiden sie sich von ihnen durch ihr Verhalten beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe. Bei den D-Schlieren ist nicht nur die Umkehr der Fließrichtung, sondern auch jene der Schattierung zu beobachten, indem z. B. *die fallende Schliere H D—H D* im Gegenversuch eine *steigende Schliere D H—D H* ergibt. (Vgl. Fig. 12 a und 12 b.)

Unter A. wurde gezeigt, daß eine doppelschattierte Schliere (Doppelschliere) gedanklich in zwei einfache Schlieren zerlegt werden kann. Auf Grund der angeführten Überlegungen wurde diese Auflösung in der Weise vorgenommen, daß wir z. B. bei der Schliere



sagten, daß eine D H-Schliere von einer H D-Schliere umhüllt wird, wie durch die punktierten Linien angedeutet ist. Bei den behandelten Schlieren entspricht nun *diese Zerlegung auch vollkommen ihrem Aussehen*. (Vgl. hierzu etwa die Fig. e und g von Tafel 1 und 2 der II. Mitteilung sowie die Fig. 10 a und b auf Tafel 1 dieser Abhandlung.)

Die D-Schlieren zeigen uns hingegen Formen, welche die innere Schattierung nicht mehr als zusammenhängend erkennen lassen und würden daher *dem Aussehen nach* eine Auflösung verlangen, welche, wie durch die punktierten Linien angedeutet wird, bei einer

$$\widehat{HD} - \widehat{HD}$$

Schliere zu zwei negativen Schlieren führt, welche die Kontur der Erscheinung bilden. (Vgl. z. B. Fig. 12 a auf Tafel 2.) Eine solche Auflösung würde allein nur dem *Aussehen* der D-Schlieren Rechnung tragen, sich sonst aber kaum begründen lassen; vielmehr müssen wir auch den D-Schlieren auf Grund unserer Überlegungen einen Aufbau im Sinne der Schemen

$$\widehat{HD} - \widehat{HD} \quad \text{bzw.} \quad \widehat{DH} - \widehat{DH}$$

zuschreiben. Diese *Unterschiede im Aussehen* zwischen Schlieren der Gruppe A. und B. sind jedoch keineswegs dergestalt, daß es möglich wäre, etwa schon nach dem Aussehen einer einzigen Schliere zu entscheiden, ob sie der Gruppe A. oder B. angehört; erst der Gegenversuch (Vertauschen von Fließ- und Standprobe) ermöglicht die Entscheidung.

Wenn bei einer doppelt-schattierten Schliere die Mischungszone veränderten Brechungsvermögens relativ breit ausgebildet ist und der Übergang des Brechungsvermögens von der Mischungszone zur Standprobe und zur Fließprobe ein allmählicher ist, dann sieht die Schliere so aus, daß man ihren Aufbau im Sinne des Schemas

$$\widehat{HD} - \widehat{HD}$$

ohne weiteres erkennen kann, wogegen eine sehr schmale Mischungszone mit entsprechend schroffen Gegensätzen im Brechungsvermögen, die den D-Schlieren eigen zu sein scheint, Schlieren vom *Aussehen*

$$\widehat{HD} - \widehat{HD} \quad \text{bzw.} \quad \widehat{DH} - \widehat{DH}$$

ergibt. (Vgl. Fig. 12 a und 12 b auf Tafel 2.)

Um die Umkehr der Schattierung bei den D-Schlieren erklären zu können, müssen wir, wie bereits in der vorigen Mitteilung kurz erwähnt wurde, für die D-Schlieren eine *zweiteilige* Mischungszone im Sinne der Fig. 7 und 8 annehmen.

Der äußere, nicht schraffierte Kreisring stellt das Gebiet der noch unveränderten Standprobe, die innerste, nicht schraffierte Kreisfläche die noch unveränderte Fließprobe dar. Dazwischen liegt das schraffierte Gebiet mit verändertem Brechungs-

vermögen. In der Fig. 7 ist in der der Standprobe anliegenden Zone die Abnahme des Brechungsvermögens durch das (—)-Zeichen, die Zunahme des Brechungsvermögens in der der Fließprobe anliegenden Zone durch das (+)-Zeichen ausgedrückt. Vertauscht man Fließ- und Standprobe, dann tauscht auch die schwächer brechende Zone ihren Platz mit der stärker brechenden und wir erhalten eine Schliere, für die das in Fig. 8 dargestellte Schema gilt. Die analogen Betrachtungen lassen sich natürlich an Hand der Profile anstellen, deren Aufbau und Zusammenhang mit dem Horizontalschnitt durch die Schliere sich aus dem Gesagten sowie aus den eingezeichneten Vertikallinien ohne weiteres ergibt.

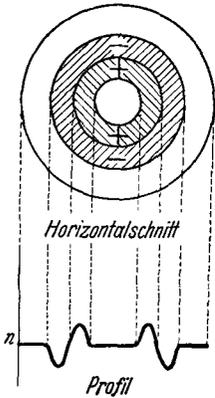


Fig. 7. Horizontalschnitt und Profil einer „D-Schliere“ HD—HD (entspricht der in Fig. 12 a wiedergegebenen Schliere).

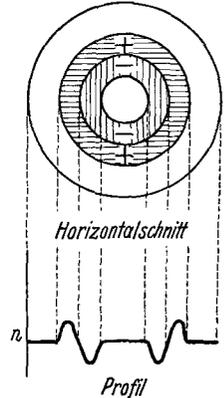


Fig. 8. Horizontalschnitt und Profil einer „D-Schliere“ DH—DH (stellt den Gegenversuch zur Schliere der Fig. 7 dar und entspricht der in Fig. 12 b auf Tafel 2 wiedergegebenen Schliere).

Es läßt sich z. B. aus dem Profil der Fig. 7 die Schattierung der dazugehörigen Schliere wie folgt ableiten. Wenn wir gleichzeitig vom

äußersten linken und rechten Rand des Profils nach innen zu wandern, bewegen wir uns zunächst im Gebiete der noch unveränderten Standprobe auf den beiden horizontalen Geraden bis zu den zwei absteigenden Ästen der vielleicht an Sinuskurven erinnernden Linienzüge. Wir können also an der äußeren, d. i. an der der Standprobe zugewendeten Zone, eine Abnahme des Brechungsvermögens registrieren, d. h. die äußere Kontur der „D-Schliere“ ist durch eine negative Schliere (H—D) gegeben. Im Inneren des Profils, also der Fließprobe zugewendet, begegnen wir den beiden nach aufwärts steigenden Ästen, wenn wir die entsprechende Wanderung von der Mitte des Profils nach außenhin unternehmen. Wir haben demnach im Inneren eine positive Schliere (D—H), die von einer negativen Schliere (H—D) umhüllt wird. Das Profil verrät uns also eine HD—HD-Schliere, die nach dem Vertauschen von Fließ- und Standprobe die Schattierung umgekehrt zeigt, daher als „D-Schliere“ anzusprechen ist.

Endlich sei darauf aufmerksam gemacht, daß die für die D-Schlieren entworfenen Profile eigentlich noch eine dritte, sehr schwache Schliere im Innersten der D-Schliere erwarten lassen, die durch den Brechungsunterschied zwischen der noch unveränderten Fließprobe und der inneren Zone veränderten Brechungsvermögens hervorgerufen wird. In Abb. 12 a und b auf Tafel 2 sind bei genauer Betrachtung in der Tat die geforderten Schat-

tierungen zu entdecken, und man müßte vollkommen exakt die Schliere der Fig. 7 $H D h-d H D$, jene der Fig. 8 $D H d-h D H$ anführen, doch wollen wir auch fernerhin die innerste Schliere bei unseren Angaben vernachlässigen, da sie für unsere Zwecke derzeit belanglos ist; bei unseren früheren Angaben wurde auf diese innerste Schattierung ebenfalls keine Rücksicht genommen.

II. KAPITEL.

Behandlung der Schlierenversuche mit den gleichbrechenden Lösungen.

1. D-Schlieren, beobachtet an verdünnten wässrigen Lösungen von Alkoholen und Kohlehydraten.

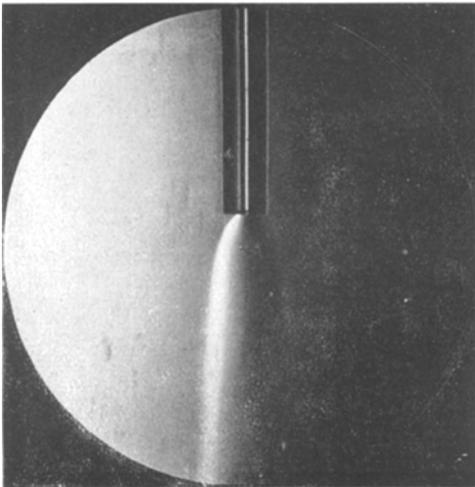
Es war vor allem von Interesse, der Ursache des eigenartigen Aufbaues der Mischungszone bei den D-Schlieren nachzugehen, wobei nicht zu leugnen ist, daß gerade die Zusammensetzung der Mischungszone aus einem stärker brechenden und einem schwächer brechenden Ringmantel den Gedanken nahelegt, der schon in der II. Mitteilung ausgesprochen wurde, daß wir es hier vor allem mit Diffusionserscheinungen zu tun haben. Von den zu den Versuchen verwendeten Stoffen: Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Glycerin, Traubenzucker und Rohrzucker, ferner Milchzucker, Malzzucker und Raffinose wurden gleichbrechende *wässerige* Lösungen bereitet und diese paarweise zueinander fließen gelassen. Hinsichtlich der Arbeitsweise sei auf die früheren Mitteilungen verwiesen; gearbeitet wurde bei Zimmertemperatur ($17-20^{\circ} C$). Als Beobachtungsgefäße dienten die mit Glas verschmolzenen Küvetten von Carl Zeiß, Jena.

Für die Beobachtung von D-Schlieren, die ausschließlich im Schlierenmikroskop vorgenommen wurde, erweisen sich Kapillaren als vorteilhaft, die eine *engere* Ausströmöffnung besitzen als jene, die man beim Beobachten einfacher Schlieren für dieselben Lösungen verwenden würde.

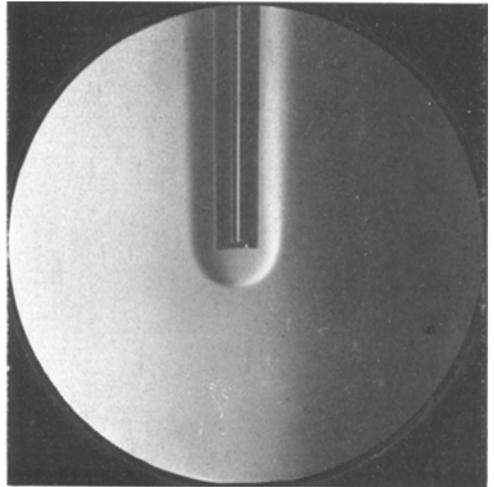
Von Methylalkohol wurde die *methylalkoholärmere* der beiden gleichbrechenden Lösungen (L_1 der Fig. 5) verwendet. Die Versuchsergebnisse sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen. Die Höhe der Fließprobe in der Kapillare betrug $5-7\text{ cm}$, die Ausströmöffnung hatte einen Durchmesser von rund 0.1 mm .

TAFEL I

Fig. 9 a. Einfache positive Schliere \downarrow D — H. Fig. 9 b. Einfache negative Schliere \uparrow H — D.

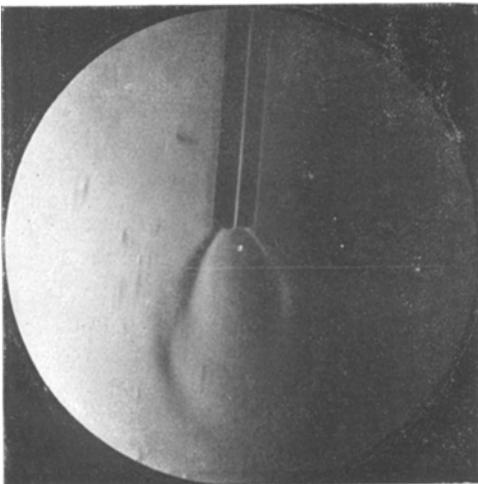


Fließprobe: Natriumchloridlösung ($1 \cdot 3340 n_D^{20}$).
Standprobe: destilliertes Wasser.

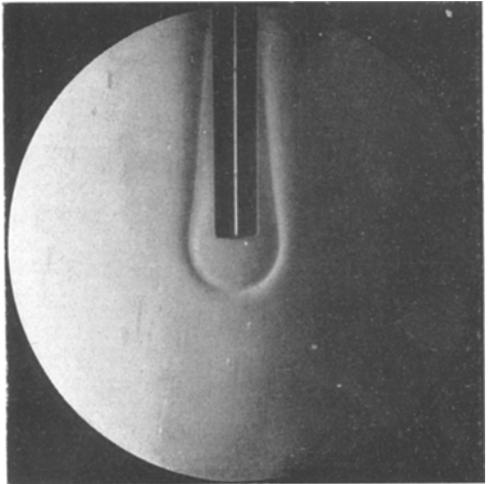


Fließprobe: destilliertes Wasser.
Standprobe: wässrige Natriumchloridlösung
($1 \cdot 3340 n_D^{20}$).

Fig. 10 a. Doppelschatt. Schliere \downarrow HD — HD. Fig. 10 b. Doppelschatt. Schliere \uparrow HD — HD.



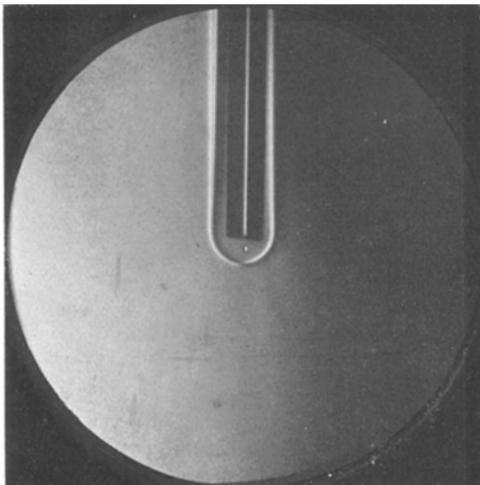
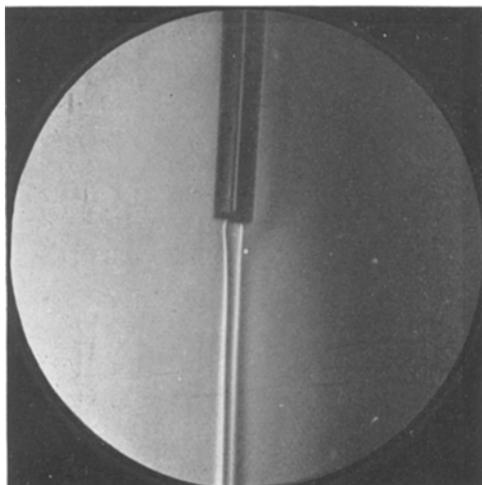
Fließprobe: verd. Schwefelsäure ($n_D^{20} 1 \cdot 3345$).
Standprobe: verdünnte Kalilauge ($n_D^{20} 1 \cdot 3345$).



Fließprobe: verdünnte Kalilauge ($n_D^{20} 1 \cdot 3345$).
Standprobe: verd. Schwefelsäure ($n_D^{20} 1 \cdot 3345$).

TAFEL II

Fig. 11 a. Doppelschatt. Schiere \downarrow DH — DH. Fig. 11 b. Doppelschatt. Schiere \uparrow DH — DH.



Gleichbrechende Lösungen von:

Fließprobe: Methanol + viel Wasser

(n_D^{20} 1.3392) L_3 der Fig. 5.

Standprobe: Methanol + wenig Wasser

(n_D^{20} 1.3392) L_4 der Fig. 5.

Fließprobe: Methanol + wenig Wasser

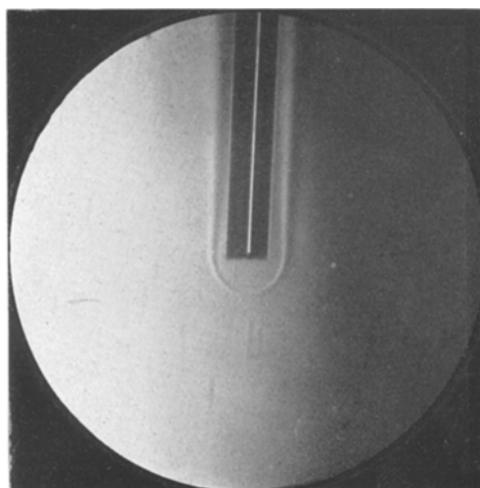
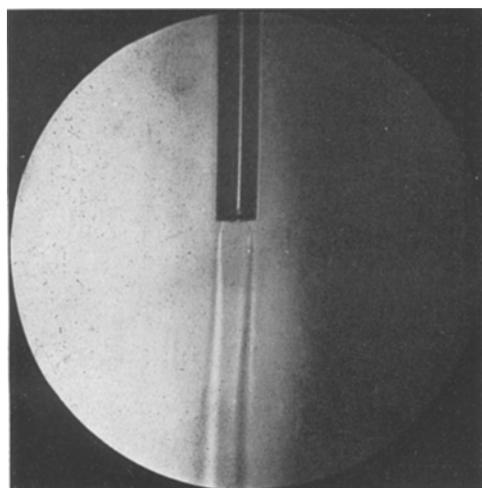
(n_D^{20} 1.3392) L_4 der Fig. 5.

Standprobe: Methanol + viel Wasser

(n_D^{20} 1.3392) L_3 der Fig. 5.

Fig. 12 a. D-Schliere \downarrow HD — HD.

Fig. 12 b. D-Schliere \uparrow DH — DH.



Gleichbrechende Lösungen von:

Fließprobe: wässrige Äthylalkohollösung

(n_D^{20} 1.3392).

Standprobe: Methanollösung wie oben L_3

der Fig. 5.

Fließprobe: Methanollösung wie oben L_3

der Fig. 5.

Standprobe: wässrige Äthylalkohollösung

(n_D^{20} 1.3392).

Versuchszusammenstellung I.
Gleichstark lichtbrechende Lösungen.

Fließprobe	Standprobe Lösung von	Brechungs- exponent	Fließrichtung, Schattierung	Profil
Methylalkohol L_1	Methylalkohol L_1	$n_D^{20} = 1.3362$		keine Schliere
Äthylalkohol	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Äthylalkohol		↑ DH — DH	
Methylalkohol L_1	Propylalkohol		↑ DH — DH	
Propylalkohol	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Isopropylalkohol		↑ DH — DH	
Isopropylalkohol	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Glyzerin		↑ DH — DH	
Glyzerin	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Traubenzucker		↑ DH — DH	
Traubenzucker	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Methylalkohol L_1	Rohrzucker		↑ DH — DH	
Rohrzucker	Methylalkohol L_1		↓ HD — HD	
Äthylalkohol	Äthylalkohol			keine Schliere
Äthylalkohol	Propylalkohol	↑ DH — DH		
Propylalkohol	Äthylalkohol	↓ HD — HD		
Äthylalkohol	Isopropylalkohol	↑ DH — DH		
Isopropylalkohol	Äthylalkohol	↓ HD — HD		
Äthylalkohol	Glyzerin	↑ DH — DH		
Glyzerin	Äthylalkohol	↓ HD — HD		
Äthylalkohol	Traubenzucker	↑ DH — DH		
Traubenzucker	Äthylalkohol	↓ HD — HD		
Äthylalkohol	Rohrzucker	↑ DH — DH		
Rohrzucker	Äthylalkohol	↓ HD — HD		
Propylalkohol	Propylalkohol		keine Schliere	
Propylalkohol	Isopropylalkohol		keine Schliere	
Isopropylalkohol	Propylalkohol		keine Schliere	

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-Exponent	Fließrichtung Schattierung	Profil
Propylalkohol ⁹	Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3362$	↑ DH—DH	
Glyzerin	Propylalkohol ⁹		↓ HD—HD	
Propylalkohol ⁹	Traubenzucker		↑ DH—DH	
Traubenzucker	Propylalkohol ⁹		↓ HD—HD	
Propylalkohol ⁹	Rohrzucker		↑ DH—DH	
Rohrzucker	Propylalkohol ⁹		↓ HD—HD	
Glyzerin	Glyzerin		keine Schliere	
Glyzerin	Traubenzucker		↑ DH—DH	
Traubenzucker	Glyzerin		↓ HD—HD	
Glyzerin	Rohrzucker		↑ DH—DH	
Rohrzucker	Glyzerin		↓ HD—HD	
Traubenzucker	Traubenzucker		keine Schliere	
Traubenzucker	Rohrzucker		↑ DH—DH	
Rohrzucker	Traubenzucker		↓ HD—HD	
Rohrzucker	Rohrzucker	keine Schliere		

Diese Versuche ergaben zwei beachtenswerte Tatsachen: Erstens ist es auffallend, daß sich die verwendeten Stoffe derart in eine Reihe ordnen lassen, daß jedes Glied derselben zu allen in der Reihe folgenden Stoffen, als Fließprobe in der gleichstark lichtbrechenden wässerigen Lösung verwendet, eine Schliere (DH—DH) ergibt, wogegen zu jedem in der Reihe vorangegangenen Stoff die Schliere (HD—HD) erhalten wird; außerdem deckt sich diese Reihe, die nach den beobachteten D-Schlieren aufgestellt wurde, mit jener, die man nach der Einordnung der verwendeten Stoffe nach ihrer Molekulargröße erhält:

Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol und Isopropylalkohol, Glyzerin, Glukose, Saccharose.

Die gleich großen Moleküle Propyl- und Isopropylalkohol geben in gleichbrechender Lösung keine Schlieren.

Die beobachteten D-Schlieren sind schwach bis sehr schwach

⁹ Die Lösung des Isopropylalkohols verhält sich genau so wie die des Propylalkohols.

für Lösungen benachbarter Stoffe, die Schlieren werden um so stärker, je weiter die Glieder in der Reihe auseinanderliegen.

Man kann zweitens aus dem Schlierenprofil, welches sich aus der beobachteten Schattierung ableitet, erkennen, daß die Zone der Abnahme des Brechungsexponenten stets der Lösung mit kleinerem Molekül des gelösten Stoffes zugewendet liegt, dagegen die Zone des stärkeren Brechungsvermögens jener Probe zugewendet ist, die den Stoff mit größerem Molekül gelöst enthält.

Unter der Voraussetzung, daß der Stoff mit kleinerem Molekül rascher in die Umgebung diffundiert als der mit großem Molekül¹⁰, muß, wenn Diffusion die Ursache der D-Schlieren ist, tatsächlich die Lösung des Stoffes mit kleinerem Molekül in ihrer Grenzzone eine Konzentrationsabnahme, somit ein Sinken des Brechungsvermögens zeigen. Da umgekehrt der Stoff mit größerem Molekül nicht so rasch hinaus-, als jener mit kleiner Molekül hereinwandert, ist zu erwarten, daß die Lösung des größer molekularen Stoffes in ihrer Grenzzone eine Konzentrationszunahme, somit eine Erhöhung des Brechungsvermögens erfährt. Nach den bisherigen Versuchsergebnissen erweist sich nicht nur diese Überlegung als zutreffend, es erfährt dadurch auch der für die D-Schliere abgeleitete Horizontalschnitt mit der „zweiteiligen Mischungszone“ die eigentliche Begründung.

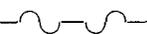
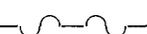
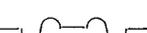
Die angeführten Versuche wurden nun mit konzentrierteren Lösungen ($n_D^{20} \sim 1.3392$) wiederholt; wir erhielten dabei dieselben Resultate wie früher mit dem Unterschied, daß die Lösungen ($n_D^{20} \sim 1.3392$) stärkere D-Schlieren ergaben als die minder konzentrierten Lösungen. Daran schließen sich ferner die Versuche der Zusammenstellung II.

Versuchszusammenstellung II.

Gleichstark lichtbrechende Lösungen.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil	
Lösung von		exponent	Schattierung		
Rohrzucker	Milchzucker	} $n_E^{20} = 1.3392$	keine Schliere	keine Schliere	
Milchzucker	Rohrzucker				
Rohrzucker	Maltose		} kaum wahrnehmbare D-Schliere, jedoch als solche vorhanden	↑ DH — DH	
Maltose	Rohrzucker				
Rohrzucker	Raffinose		} ↓ HD — HD		
Raffinose	Rohrzucker				

¹⁰ Vgl. hiezu etwa: WILLIAM OEHLM, Z. f. physik. Chem. 50, 1904, S. 309, und daselbst 70, 1910, S. 378; E. RIECKE: Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse. Z. physik. Chem. 6, 1890, S. 564.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil
Lösung von		exponent	Schattierung	
Milchzucker	Milchzucker	} $n_D^{20} = 1.3392$		keine Schliere
Milchzucker	Maltose			kaum wahrnehmbare Schliere
Maltose	Milchzucker			kaum wahrnehmbare Schliere
Milchzucker	Raffinose		↑ D H — D H	
Raffinose	Milchzucker		↓ H D — H D	
Maltose	Maltose			keine Schliere
Maltose	Raffinose		↑ D H — D H	
Raffinose	Maltose		↓ H D — H D	

Diese Versuche ergänzen die aufgestellte Reihe der verwendeten Stoffe. An die Saccharose schließt sich als weiteres Glied die Raffinose an. In dieselbe Gruppe wie die Saccharose fallen die Laktobiose und die Maltose, da sie untereinander kaum wahrnehmbare Schlieren geben. Es scheinen jedoch diese drei Bienen nicht ganz gleich diffusibel zu sein, wie besonders die Andeutung von D-Schlieren zwischen Maltose und Rohrzucker vermuten läßt. OEHOLM¹¹ hat gefunden, daß die drei Isomeren tatsächlich *nicht* dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, sondern daß Rohrzucker die größte, Maltose die kleinste Diffusionsgeschwindigkeit von ihnen zeigt.

Wir können mit Genugtuung feststellen, daß der einfache Schlierenversuch dasselbe Resultat (zunächst allerdings nur qualitativ) geliefert hat wie die zeitraubenden Diffusionsversuche.

2. D-Schlieren und Inversionsversuch.

Wir kommen nun zur Beschreibung weiterer Versuche, die in ziemlich eindringlicher Weise dafür sprechen, daß wir es bei den D-Schlieren wirklich mit Diffusionsschlieren zu tun haben. Von der mit einer Glukoselösung ($n_D^{20} \sim 1.3392$) gleichbrechenden Saccharoselösung wurde eine Hälfte ohne Zusatz aufbewahrt, während die andere gerade mit so viel Salzsäure versetzt wurde, daß die dadurch erfolgte Änderung des Brechungsvermögens weder mittels des Refraktometers noch an einer Schlierenbildung mit der unveränderten Probe derselben Lösung nachgewiesen werden konnte. (Auf etwa 50 cm³ Rohrzuckerlösung kamen zirka zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure.) Von der angesäuerten

¹¹ L. W. OEHOLM, Die freie Diffusion der Nichtelektrolyte, l. c. 70, S. 401.

Probe der Rohrzuckerlösung, die in der folgenden Zusammenstellung mit „Rohrzucker + H“ bezeichnet wird, wurde ein Teil in verschmolzenen Glasröhrchen etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Inversion erfolgte. Der andere Teil der angesäuerten Probe wurde bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Die beim Vergleich der verschiedenen Proben erhaltenen Resultate sind in der folgenden Zusammenstellung III angeführt.

Versuchszusammenstellung III.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil
Lösung von		exponent	Schattierung	
Rohrzucker	Rohrzucker + H	$n_D^{20} = 1.3392$	keine Schliere	
Glukose	Rohrzucker		↑ D H — D H	
Glukose	Rohrzucker + H		↑ D H — D H	
Rohrzucker + H	Glukose		↓ H D — H D	
Invertzucker	Rohrzucker		↓ D H — D H	
Rohrzucker	Invertzucker		↑ H D — H D	
Invertzucker	Rohrzucker + H		↓ D H — D H	
Rohrzucker + H	Invertzucker		↑ H D — H D	
Invertzucker	Glukose		↓ D — H	
Glukose	Invertzucker	↑ H — D		

Die bei der Inversion erfolgende Zerlegung des Rohrzuckers gibt sich also an den Schlieren zu erkennen. Die Probe, die durch Erhitzen invertiert wurde, liefert sowohl mit der nichterhitzten, aber angesäuerten Probe wie mit der ursprünglichen Saccharoselösung dieselben *D-Schlieren* wie die Glukoselösung, wogegen mit der Glukoselösung *keine D-Schlieren* erhalten werden.

Das Ausbleiben der D-Schlieren beim Zusammenfließen der Lösungen von Invertzucker und Glukose steht mit den bisherigen Erfahrungen im vollen Einklang; es besagt nichts anderes, als daß die gelösten Stoffe ähnliche bzw. gleiche Diffusibilität, somit die ähnliche Molekülgröße besitzen müssen¹².

Aus der Schattierung der D-Schlieren, die ihrerseits zwischen den Lösungen von Invertzucker und Rohrzucker auf-

¹² Es braucht wohl nicht besonders betont werden, daß die obige Folgerung auf der bekannten Beziehung $\sqrt{M} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ fußt und nur dort verwendbar ist, wo diese Beziehung Gültigkeit hat. *M* ist das Molekulargewicht, *k* der Diffusionskoeffizient.

treten, folgt ohne weiteres die größere Diffusibilität von Invertzucker gegenüber Rohrzucker. Daraus ergibt sich also, lediglich auf Grund der D-Schlieren-Beobachtung, daß Invertzucker kleinere Moleküle hat als Rohrzucker, aber eine ähnliche Molekülgröße wie Glukose besitzen muß. Analoge Versuche mit Eiweiß sind geplant.

Daß die erhaltene Invertzuckerlösung mit der Glukoselösung sehr schwache *einfache* Schlieren gibt, ist an sich belanglos, denn es ist leicht einzusehen, daß bei der Inversion der Rohrzuckerlösung eine Änderung des Brechungsvermögens erfolgen kann. Bei den in der Zusammenstellung III angeführten Versuchen ist also die Invertzuckerlösung nicht mehr völlig gleichbrechend mit der Glukoselösung, wie das Auftreten der einfachen Schlieren beweist. Daher kann die Invertzuckerlösung auch mit der ursprünglichen Saccharoselösung nicht mehr gleichbrechend sein, da letztere denselben Brechungsindex hat wie die Glukoselösung. Dennoch konnten, jedenfalls infolge der sehr kleinen in Frage kommenden Brechungsunterschiede beim Zusammenfließen der Invertzucker- und Saccharoselösung die in der Zusammenstellung angegebenen D-Schlieren einwandfrei beobachtet werden.

3. Veränderung und Maskierung der D-Schlieren durch fremden Einfluß.

Damit wird die ziemlich wichtige Frage aufgeworfen, *in welcher Weise D-Schlieren verändert werden,*

a) wenn die beiden gleichbrechenden Lösungen der verschieden diffusiblen Stoffe Mischungen mit einem anderen Brechungsvermögen ergeben, d. h. sich unter Erscheinungen vermischen, die zu doppeltgeschattierten Schlieren führen, die *keine* Umkehr der Schattierung bei der Gegenversuchsschliere zeigen und

b) wenn die beiden Proben zwar keine anders brechenden Mischungen ergeben, selbst aber praktisch nicht *mehr völlig gleichbrechend* sind.

Zu a) *Maskierung der D-Schlieren durch doppeltgeschattierte Schlieren, die keine Umkehr in der Schattenfolge zeigen.*

a) *Versuche:* Wenn wir bei den Versuchen der Zusammenstellung I statt der Methylalkohollösung L_1 , die *gleichbrechende methylalkoholreichere Lösung* L_2 (vgl. Fig. 5) verwenden, dann können wir annehmen, daß ähnliche Kontraktionserscheinungen, wie sie beim Zusammenfließen der beiden gleichbrechenden Methylalkohollösungen beobachtet wurden (vgl. die Schlieren in Fig. 11 a und b), auch auftreten, wenn die methylalkoholreichere Lösung L_2 mit der gleichbrechenden Äthylalkohol-, Propylalkohollösung usw. zusammenfließt.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten.

Versuchszusammenstellung IV
Gleichstark lichtbrechende Lösungen.

Fließprobe	Standprobe	Brechungs-	Fließrichtung,	Profil
Lösung von		exponent	Schattierung	
Methylalkohol L_2	Methylalkohol L_1	$n_D^{20} = 1.3362$	↑ DH — DH	
Methylalkohol L_1	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Äthylalkohol		↑ DH — DH	
Äthylalkohol	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Propylalkohol		↑ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Isopropylalkohol		↑ DH — DH	
Propylalkohol	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Isopropylalkohol	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Glyzerin		↑ DH — DH	
Glyzerin	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Glukose		↑ DH — DH	
Glukose	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	
Methylalkohol L_2	Saccharose		↑ DH — DH	
Saccharose	Methylalkohol L_2		↓ DH — DH	

Nach den Versuchen dieser Zusammenstellung kommen bei den angeführten Flüssigkeitspaaren D-Schlieren überhaupt nicht zur Entwicklung, wengleich sie nach den Versuchen der Zusammenstellung I zu erwarten wären. Sie werden offenkundig durch die viel stärker auf das Brechungsvermögen wirkende Kontraktion verdeckt. Die hier beobachteten Schlieren sind auch wesentlich *stärker* als die D-Schlieren der Zusammenstellung I.

Die angegebenen Profile haben den Zweck, den Typus dieser Schlieren zu kennzeichnen, und sind natürlich als sehr *idealisierte* Formen anzusehen. Nach den in der Einleitung für die einfachen Schlieren dargelegten Gründen ist es schwer möglich, ein Profil der Wirklichkeit völlig entsprechend wiederzugeben. Bei den mehrfach schattierten Schlieren sind die Verhältnisse aber noch wesentlich komplizierter als bei den einfachen. Wir wollen uns hierüber folgende Betrachtungen erlauben, bei denen wir von der Annahme ausgehen, daß sich die beiden in Frage kommenden Ursachen in ihrer Wirkung nicht anderweitig beeinflussen, sondern daß sich die Gesamtwirkung summarisch aus den Einzelwirkungen ergibt.

β) Vergleich der Wirkung der Kontraktion und Diffusion bei den Schlieren der Zusammenstellung IV.

¹³ Vgl. I. Kapitel, Fig. 6.

Von den Methylalkohol-Wassergemischen besitzen die etwa 50%igen Lösungen bekanntlich das stärkste Brechungsvermögen. Es beträgt deren n_D bei Zimmertemperatur zirka 1.3430. Beim Vermischen gleicher Teile der in der Zusammenstellung IV als Fließ- und Standprobe gegenübergestellten gleich lichtbrechenden Flüssigkeiten erhält man (mit dem Refraktometer gemessen) ebenfalls Lösungen von ähnlich hohem Brechungsvermögen, wie es die 50%ige Wasser-Methylalkohollösung besitzt.

Da beim Zusammenfließen der Proben zur Beobachtung der Schlieren diese stark brechenden Lösungen (zumindest vorübergehend) entstehen, ergeben sich infolge der Kontraktionswirkung für die Schlieren Brechungsunterschiede von etwa $7 \cdot 10^{-3}$ als Differenz von 1.3430 und 1.3362, dem ursprünglichen Brechungsvermögen der verwendeten Lösungen.

Bei den in der Zusammenstellung I angegebenen D-Schlieren darf man nach ihrer Intensität auf Brechungsunterschiede von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$ schließen¹⁴.

Da die D-Schlieren im Gegensatz zu den übrigen doppelt-schattierten Schlieren durch eine nur *vorübergehend* beim Zusammentreffen von Fließ- und Standprobe auftretende Inhomogenisierung zustande kommen, besitzen die homogenen Mischungen der beiden Proben wiederum fast das gleiche Brechungsvermögen wie die ursprünglichen Lösungen. Als Kontrollinstrument war daher zur Ermittlung der Stärke der D-Schlieren das Refraktometer nicht verwendbar.

Bei den Versuchen der Zusammenstellung IV dürfte sich die Stärke der durch die Kontraktion verursachten Doppelschlieren (Δn zwischen Mischungszone und Fließ- bzw. Standprobe zirka $7 \cdot 10^{-3}$) zur Stärke der nach der Zusammenstellung I anzunehmenden D-Schlieren (Δn zirka $1 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$) wie 70 : 1 bis 9 : 1 verhalten.

Profile, die wir auf Grund dieser Überlegungen entwerfen können, gestatten in recht anschaulicher Weise, die Einzelwirkungen miteinander und mit der resultierenden Gesamtwirkung zu vergleichen. (Siehe Fig. 13.)

Der Einfachheit halber ist diesmal nur die eine auf die Mischungszone beschränkte Hälfte des Profils unter der Annahme dargestellt, daß sich erstens die beiden Faktoren in der Wirkung nicht beeinflussen, zweitens die Mischungszone für beide Schlieren gleich breit ist.

Wir gelangen dadurch zu einem Profil, das uns vom Schlierentyp der Zusammenstellung IV vielleicht eine bessere Vorstellung zu geben vermag als die oben angeführten schematischen Formen. Dabei wird aber auch völlig verständlich, warum diese Schlieren trotz des Vorhandenseins

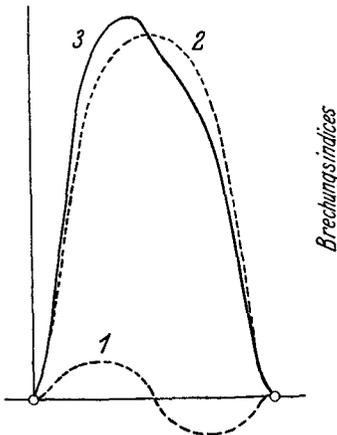


Fig. 13. Kurve 1. Profil der D-Schliere. Kurve 2. Profil der Doppelschliere, die infolge der Kontraktion entsteht. Kurve 3. Profil der durch Addition beider erhaltenen Schliere (Gesamtwirkung).

¹⁴ Vgl. das Kapitel über die Messung der Schlierenstärke I. und II. Mitteilung.

verschieden diffusibler Stoffe beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe keine Umkehr in der Schattierung zeigen können, womit sie natürlich zur Beurteilung von Diffusionsverhältnissen ungeeignet werden.

γ) Wie entwickeln sich dagegen die Schlieren, wenn die Wirkung der Diffusion neben jener des Partners stark genug erscheint, um diesem ebenbürtig zu werden bzw. das Übergewicht zu erlangen?

Der eine denkbare Grenzfall besteht darin, daß die Diffusion noch nicht hinreicht, um zu einer Schliere Anlaß zu geben, bei welcher man eine Umkehr in der Schattierung festzustellen vermag. Das Resultat eines derartigen Falles wird eine zwar entsprechend starke Schliere mit Doppelschattierung sein, die jedoch noch keine Umkehr der Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe erkennen läßt. Die Schliere ist daher für die Beurteilung von Diffusionsverhältnissen ungeeignet.

Den anderen Grenzfall haben wir in der reinen D-Schliere vor uns. Dazwischen liegen die zahlreichen Möglichkeiten, bei denen die Ausbildung der dunklen und hellen Streifen zwar nicht mit jener Deutlichkeit erfolgt, wie etwa bei den D-Schlieren der Fig. 12 a und b, aber doch hinreicht, die Schattierung als solche und die Umkehrung derselben eindeutig erkennen zu lassen.

Im übrigen kann man sich auch von diesen Dingen mittels im entsprechenden Wirkungsverhältnis dargestellter Profilskizzen sehr leicht eine Vorstellung verschaffen, ähnlich wie es bei Fig. 13 geschehen ist.

Daß durch ein derartiges Zusammenwirken verschiedener Ursachen bei *gleichbrechenden* Lösungen D-Schlieren mit einer anderen Schattierung vorgetäuscht werden könnten, als den tatsächlichen Diffusionsverhältnissen entsprechen würde, ist kaum anzunehmen. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, daß die regelmäßige Ausbildung der Schlieren sowohl durch entsprechende Dichteunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe als durch das Ausbleiben sekundärer Strömungserscheinungen gewährleistet ist, anderenfalls sind bei minder geübten Beobachtern Täuschungen nicht ausgeschlossen.

Zu b) Veränderung der D-Schlieren infolge von Brechungsunterschieden zwischen Fließ- und Standprobe.

Bei diesem „Kräftespiel“ zwischen *einfachen Schlieren* und *D-Schlieren* kann natürlich der Einfluß, den ein bestimmter Brechungsunterschied (Δn) zwischen Fließ- und Standprobe auf die D-Schlieren ausübt, von ganz verschiedener Wirkung sein. Er kommt um so mehr zur Geltung, je schwächer die D-Schliere ist. Das Aussehen der resultierenden Schliere ist davon abhängig, ob die Lösung des rascher diffusiblen Stoffes oder jene des langsamer diffusiblen, z. B. das stärkere Brechungsvermögen besitzt als die Vergleichslösung. Nachstehend folgende Versuche.

Versuchszusammenstellung V.

Fließprobe wässerige Lösung von	Brechungs- exponent	Standprobe wässerige Lösung von	Brechungs- exponent	Schattierung, Fließrichtung
Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1.3395$	Glyzerin	} $n_D^{20} = 1.3390$	↑ D H D — H D H
Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1.3390$	Glyzerin		↑ D H d — h D H
Äthylalkohol	$n_D^{20} = 1.3385$	Glyzerin		↑ D H — D h
Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3395$	Äthylalkohol		↓ h D — H d
Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3390$	Äthylalkohol		↓ H D — H D
Glyzerin	$n_D^{20} = 1.3385$	Äthylalkohol		↓ H D H — D H D

Diese wenigen Versuche lassen wiederum eine beachtenswerte Tatsache erkennen. Wenn nämlich die Lösung des *schneller* diffusiblen Stoffes die *stärker brechende* ist, dann tritt die im ersten Kapitel erwähnte dritte *innere* Schattierung der D-Schlieren stark hervor. Man erhält eine *dreifach* schattierte Schliere. Ist dagegen die Lösung mit dem Stoff der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit die stärker brechende, dann verschwindet die dritte innere Schattierung vollkommen, die Umkehrbarkeit der Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe bleibt aber erhalten.

Es ist sehr leicht möglich, daß wir es hier mit einer allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit zu tun haben, die mit dem strukturellen Aufbau der D-Schlieren eng zusammenhängt. Wir beabsichtigen, die Resultate der darüber noch im Gang befindlichen Untersuchungen zum Gegenstand einer eigenen Mitteilung zu machen und vermuten, auf diesem Wege noch verschiedene Einzelheiten über die Struktur der D-Schlieren ermitteln zu können. Als Belege für die Versuche und zur Erläuterung derselben sind wiederum eine Serie von Lichtbildern in Aussicht genommen.

Nehmen die Brechungsunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe weiterhin zu, dann verschwinden die der D-Schliere eigenen dunklen und hellen Streifen mehr und mehr, bis endlich nur die *einfache Schliere* zu sehen ist.

In der Zusammenstellung V sind die bereits schwach auftretenden Schattierungen durch kleine Buchstaben erkenntlich gemacht.

Brechungsunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe können entstehende D-Schlieren immerhin in einer Art verändern, die Täuschungen in der Beurteilung derselben möglich erscheinen läßt. *Es ist daher dringend geboten, bei Versuchen über D-Schlieren nur von möglichst gleichbrechenden Lösungen auszugehen.*

4. Kurze Beschreibung eines D-Schlierenversuches.

Um die Diffusionsgeschwindigkeit zweier Stoffe nach der Schlierenmethode vergleichen zu können, müssen die beiden in gleichbrechender Lösung *desselben* Lösungsmittels vorliegen. Man stellt sich also zunächst von den beiden Stoffen Lösungen von den gewünschten Konzentrationen her, die unter Zuhilfenahme eines Refraktometers durch entsprechendes Verdünnen der stärker brechenden der beiden Lösungen auf *gleichen* Brechungsindex gebracht werden. Die beiden gleichbrechenden Lösungen werden nun im Schlierenapparat zusammenfließen gelassen, wobei es notwendig ist, Versuch und Gegenversuch auszuführen. Wessen Stoffes Lösung man zunächst als Fließprobe verwendet, ist gleichgültig. Hat man festgestellt, daß es sich um eine D-Schliere handelt (siehe I. Kapitel (2) B), dann ergibt sich aus der Schattierung derselben unmittelbar, welcher von den angewendeten Stoffen rascher diffundiert.

Für Lösungen, die nur *sehr schwache* D-Schlieren geben, ist das ABBE-Refraktometer zur Kontrolle, ob der Brechungsexponent der beiden Lösungen hinreichend gleich ist ($\Delta n < 0.0002$), nicht mehr völlig ausreichend. In solchen Fällen wurde, wenn es die Natur der Lösungen erlaubte, ein weiteres Angleichen im Brechungsvermögen mit Hilfe des Zeißschen Flüssigkeitsinterferometers vorgenommen¹⁵.

5. Turbulenzphänomene:

Es wurde bereits in der II. Mitteilung erwähnt, daß bei manchen Schlierenversuchen eigenartige Turbulenzphänomene beobachtet werden konnten. Da ähnliche Erscheinungen bei den *steigenden* Schlieren der ersten Glieder der Versuchsreihe IV besonders lebhaft auftreten, sei hierüber einiges berichtet.

Wenn bei einem der bezeichneten Versuche mit *steigender* Schliere — die Methylalkohollösung L_2 ist Fließprobe — die Kapillare nicht allzu tief in die Standprobe getaucht, allenfalls die Küvette nicht senkrecht, sondern seitlich schräg ins Gesichtsfeld gestellt wird¹⁶, dann zuckt die Schliere plötzlich, an einen Pulsschlag erinnernd, zusammen. Gleichzeitig scheint im Inneren der Schliere ein ganz kleines Gasbläschen *entgegen* der Fließrichtung, bei der steigenden Schliere *auch entgegen dem Auftrieb* der Flüssigkeit, förmlich an die Ausströmöffnung der Kapillare gesaugt zu werden. Die Gasblase, die allmählich größer und größer wird, verhindert das

¹⁵ Das über die Arbeitstechnik Erforderliche wurde bereits in der mehrfach zitierten II. Mitteilung über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten gebracht.

¹⁶ Die Kapillare verläuft wie im Bild *m* der Tafel 2 der II. Mitteilung l. c.

regelmäßige Ausströmen der Fließprobe und gibt zu allerlei spiralförmigen Wirbeln in der Nähe der Kapillarspitze Anlaß.

Hat die Gasblase einen gewissen Umfang erreicht, dann wird sie, entweder von selbst oder durch einen Stoß an die Küvette veranlaßt, von der Ausströmöffnung fortgerissen und an die Oberfläche der Flüssigkeit getragen. Nun kann sich die Schliere wieder regelmäßig ausbilden, doch nach wenigen Sekunden beginnt mit dem erwähnten Pulsschlag das Spiel von neuem. Dies wiederholt sich nun anscheinend periodisch, solange die Schliere durch genügend Fließprobe und nicht zu sehr veränderte Standprobe bestehen kann.

Ich habe den Eindruck, daß diese Turbulenzphänomene ihren Ausgang von der Oberfläche der Standprobe nehmen. Da sie außerdem gerade bei den steigenden Schlieren so lebhaft auftreten, ist anzunehmen, daß diese Erscheinungen mit der beim Vermischen der beiden Proben erfolgenden Änderung der Oberflächenspannung und der stattfindenden Kontraktion im engsten Zusammenhang stehen. Darauf, sowie z. B. auf die in Punkt 3 β und γ dieses Kapitels behandelten Verhältnisse besonders einzugehen, würde zu weit führen. Einerseits fehlen uns in manchen Belangen die experimentellen Mittel, um die Erscheinungen quantitativ zu verfolgen, andererseits würden die in dieser Hinsicht anzustellenden Versuche allzusehr ins Gebiet der reinen Physik führen. Wir begnügten uns daher mit einer kurzen Wiedergabe der beobachteten Erscheinungen und mit entsprechenden Hinweisen.

III. KAPITEL.

1. Diskussion der D-Schlierenversuche aus der II. Mitteilung.

Wir wollen nun sehen, ob sich die in der II. Mitteilung zusammengestellten Versuche (Tabelle 19, S. 354, daselbst) über die Schlierenbildung bei gleich lichtbrechenden Flüssigkeitspaaren ebenfalls in den Rahmen der für die D-Schlieren soeben gegebenen Erklärung fügen.

a) Die zu den Versuchen verwendeten Stoffe sind in der Tat nach ganz denselben Gesichtspunkten, wie es bei den Versuchen der Zusammenstellung I und II (Alkohole und Kohlenhydrate) geschah, entsprechend der Schattierung ihrer Schlieren *in eine Reihe* zu ordnen.

Jedes Glied derselben gibt zu allen in der Reihe folgenden Stoffen, in der gleichstark lichtbrechenden wässerigen Lösung als Fließprobe verwendet, D H—D H-Schlieren, zu jedem in der Reihe vorangegangenen Stoff erhalten wir dagegen unter denselben Bedingungen H D—H D-Schlieren. Wir bekommen folgende Reihe:

KCl, NaCl-NaNO₃-Harnstoff, K₂SO₄, MgCl₂, MnSO₄, Al₂(SO₄)₃.

b) *In derselben Reihe erscheinen diese Stoffe, wenn man sie nach ihrem Diffusionsvermögen ordnet.*

KCl steht an der Spitze derselben und besitzt von den angeführten Stoffen das größte Diffusionsvermögen. Chlorkalium diffundiert rascher als Chlornatrium¹⁷.

Die Natriumchlorid-, Natriumnitrat- und die Harnstofflösung geben untereinander *kaum wahrnehmbare* Schlieren. Daraus läßt sich für die drei Stoffe annähernd dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit folgern. Dieses Ergebnis deckt sich interessanterweise völlig mit jenem der Diffusionsversuche von GRAHAM¹⁸. GRAHAM sagt auf S. 71 der zitierten Arbeit: „Harnstoff zeigte hierbei ein fast ebenso großes Diffusionsvermögen als Chlornatrium“, und später (S. 158): „NaCl scheint gleich diffusibel mit salpetersaurem Natron zu sein.“

Wenn nun nach GRAHAM Natriumchlorid mit Harnstoff und Natriumnitrat mit Natriumchlorid gleich diffusibel sind, dann ist wohl ohne weiteres einzusehen, daß Natriumnitrat und Harnstoff ebenfalls ein sehr ähnliches Diffusionsvermögen besitzen müssen, eine Tatsache, die mit dem Ergebnis unserer Schlierenbeobachtung in vollem Einklang steht. An diese drei Stoffe schließen sich mit immer kleiner werdender Diffusionsgeschwindigkeit das K_2SO_4 , $MgCl_2$, $MnSO_4$ und endlich als der von ihnen am wenigsten diffusible Stoff das $Al_2(SO_4)_3$ an.

Für die Richtigkeit unserer Deutung der D-Schlieren als Diffusionsschlieren spricht noch der Umstand, daß ebenso wie Propyl- und Isopropylalkohol auch die *stereoisomeren Weinsäuren* in gleichbrechender wässriger Lösung untereinander keine Schlieren ergeben¹⁹.

2. *Auf Grund des bisher gesammelten Materials können wir folgendes feststellen:*

a) Die verschiedenen Stoffe, die wir bei den Versuchen über D-Schlieren untereinander zum Vergleich brachten, lassen sich ausnahmslos auf Grund der Schlierenschattierung in eine Reihe einordnen.

¹⁷ L. W. OEHOLM, Z. physik. Chem. 50, 1905, S. 335; Graham, Ann. Chem. 77, 1851 S. 71 und 72.

¹⁸ GRAHAM, Ann. Chem. 77, 1851, S. 56 und 129.

¹⁹ Siehe II. Mitteilung I. c., vergleiche hierzu noch G. BRUHAT und J. TERRIEN, Chem. Centr. 1931, I, S. 2037.

b) Die nach der D-Schlierenbeobachtung aufgestellten Reihen enthalten die verwendeten Stoffe entsprechend ihrem Diffusionsvermögen zusammengestellt, wie unter anderem der Vergleich unserer Versuchsergebnisse mit den Versuchen von GRAHAM darlegt. Daraus folgt wiederum, daß:

a) jene Stoffe, für welche die Beziehung $\sqrt{M} \cdot k = \text{konst.}$ gilt, in diesen Reihen *auch nach ihrer Molekülgröße* geordnet sind,

β) Stoffe mit gleicher Diffusionsgeschwindigkeit untereinander *keine* D-Schlieren geben.

c) Die Änderung des Brechungsvermögens, durch welche die D-Schlieren hervorgerufen werden, tritt nur an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten auf *und ist eine sehr vorübergehende*, wie verschiedene Versuche lehren. Vermischt man gleichstark lichtbrechende Lösungen bekannten Brechungsvermögens, die beim *Zusammenfließen D-Schlieren ergeben* und prüft die erhaltenen Mischungen im Refraktometer, dann findet man für die Mischungen wieder annähernd *dasselbe Brechungsvermögen*, wie es die ursprünglichen Lösungen besitzen. Ein weiterer Versuch dieser Art ist der folgende. Im Zeißschen Flüssigkeitsinterferometer befindet sich in der rechten Kammerhälfte eine Glukoselösung, deren Konzentration durch den Brechungsindex $n_D^{20} = 1.3392$ gegeben ist. In der linken Kammerhälfte befindet sich eine gleichstark brechende Lösung von Raffinose. Die beiden Lösungen wurden durch tropfenweises Verdünnen der konzentrierteren Lösung auf etwa 3 T T (Trommelteile) angeglichen.

Beim Hineintropfen der Glukoselösung aus der rechten Kammerhälfte in die Raffinoselösung verschimmen die Streifen des oberen Spektrums völlig (Inhomogenisierung). Nach kurzem Rühren der Raffinoselösung erscheinen sie jedoch fast an derselben Stelle wieder, an der sie vorher waren. Man kann diesen Versuch natürlich auch in entgegengesetzter Richtung und des öfteren mit demselben Erfolg wiederholen.

Im Gegensatz hiezu steht das Verhalten der gleichbrechenden Lösungen bekannten Brechungsvermögens von solchen Stoffen, die beim Zusammenfließen doppeltschattierte Schlieren ergeben, welche *keine* Umkehr ihrer Schattierung beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe zeigen. Die entsprechenden Mischungen von solchen Lösungen weisen ein wesentlich anderes Brechungsvermögen auf als die ursprünglichen Lösungen.

d) Nach diesen Resultaten kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß unsere D-Schlieren tatsächlich im engsten Zusammenhang mit der Erscheinung der Diffusion stehen. Mit dem *Erkennen der D-Schlieren als Diffusionsschlieren* sind wir in der Lage, auf Grund der D-Schlierenschattierung einerseits die Diffusionsgeschwindigkeit der verschiedenen Stoffe untereinander zu vergleichen, anderseits denken wir an die Möglichkeit, die Methode als Molekulargewichtsbestimmungsmethode für jene Fälle auszuarbeiten, für welche die Beziehung $\sqrt{M'} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ Gültigkeit hat. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie sich auch zum Studium von Assoziationen u. dgl. eignen wird. Versuche darüber sind geplant.

3. Betrachtungen über das Zustandekommen der D-Schlieren.

a) Zunächst sei daran erinnert, daß die gleichbrechenden Lösungen der untereinander verglichenen Stoffe verschiedene Konzentration und vor allem auch *verschiedenen osmotischen Druck* haben. Man kann sich nun ohneweiters vorstellen, daß an der Grenzzone der beiden gleichbrechenden Flüssigkeiten beim Ausgleich dieser Druckdifferenz (warum sollte der Ausgleich nicht erfolgen?) „Konzentrationsverschiebungen“ stattfinden, die sich natürlich durch eine Änderung des Brechungsvermögens zu erkennen geben und als D-Schlieren zu beobachten sind. Einfache Überlegungen lehren, daß es für die Schattierung unserer D-Schlieren gleichgültig ist, ob bei der statthabenden Konzentrationsverschiebung *ohne halbdurchlässige Membran* das Lösungsmittel oder der gelöste Stoff als wandernder Teil²⁰ anzunehmen ist, stets wird die osmotisch stärkere Lösung an der Grenzzone eine Konzentrationsabnahme, die Probe mit dem kleineren osmotischen Druck dagegen eine Zunahme der Konzentration erfahren. Diese Verteilung der Konzentrationszu- bzw. -abnahme auf die bestimmten Proben legt die Schattierung der Schlieren fest und fordert die Umkehrbarkeit derselben beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe. Wenn die Lösung mit stärkerem osmotischem Druck als Fließprobe Verwendung findet, dann ist demnach eine Schliere DH—DH zu erwarten, eine Forderung, die mit den Versuchen I und II völlig übereinstimmt, weil bei den dazu verwendeten Stoffen die Lösungen mit stärkerem osmotischem Druck auch die kleineren Moleküle gelöst enthalten. Ob aber die hier beobachtete Tatsache, daß bei *gleichbrechenden* Lösungen jene mit *stärkerem osmotischem Druck* auch die *kleineren* Moleküle gelöst enthalten, allgemein zutrifft, sei einstweilen dahingestellt, es würde dies auf einen engeren Zusammenhang des Brechungsvermögens mit diesen Faktoren deuten. Gleichbrechende Lösungen, die zufälligerweise auch gleichen osmotischen Druck haben, dürften nach dem Gesagten untereinander keine D-Schlieren geben, denn ohne Druckgefälle kann die besagte Konzentrationsverschie-

²⁰ Bei Gegenwart einer halbdurchlässigen Membran müßte man natürlich lediglich an ein Wandern des Lösungsmittels aus der osmotisch schwächeren in die stärkere Lösung denken.

bung nicht eintreten, wohlgermerkt unter der Annahme, daß der Unterschied des osmotischen Druckes der beiden gleichbrechenden Lösungen die eigentliche Ursache der D-Schlieren sei.

Diese Überlegungen sind aber nicht ganz zufriedenstellend, wenn man sie streng vom Standpunkt der kinetischen Molekularhypothese aus betrachtet, wonach der osmotische Druck zwar eine Folge der Diffusion, aber nicht die Ursache derselben ist. Die Diffusion erscheint als Folge der Eigenbewegung der Teilchen (Molekelbewegung), die den osmotischen Druck verursacht.

b) Wir kommen damit wieder zur ursprünglichen Auffassung zurück, nach welcher die Wirkung der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Stoffe unmittelbar als Ursache der D-Schlieren angesehen wird. Den Mechanismus dieses Vorganges haben wir bereits im zweiten Kapitel dieser Abhandlung beschrieben. Es ergibt sich daraus, daß gleichstark lichtbrechende Lösungen verschieden diffusibler Stoffe, die zufällig den gleichen osmotischen Druck aufweisen, ebenfalls D-Schlieren liefern können, was unter anderem auch nach dem „Satz von der unabhängigen Löslichkeit“ zu erwarten ist. Nur beim Zusammenfließen von *gleichbrechenden* Lösungen *gleich diffusibler* Stoffe treten keine D-Schlieren auf. Weitere Einzelheiten hierüber folgen in einer späteren Mitteilung.

Zusammenfassung.

Wenn man mittels eines Refraktometers oder eventuell eines Interferometers von zwei Stoffen verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit gleichstark lichtbrechende Lösungen herstellt und diese zusammenfließen läßt, erhält man D-Schlieren, für welche das Schlierenmikroskop als Beobachtungsinstrument zu empfehlen ist.

Die durch ihre mehrfache Schattierung und Umkehr derselben beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe charakterisierten D-Schlieren ermöglichen in kurzer Zeit, die Diffusionsgeschwindigkeit zweier Stoffe zu vergleichen, die in gleichbrechender Lösung desselben Lösungsmittels vorliegen; vorausgesetzt ist, daß die beiden gleichstark lichtbrechenden Lösungen sich nicht etwa unter zu starker Volumänderung mischen bzw. chemisch aufeinander wirken. Für das Vorhandensein solcher Störenfriede haben wir als Kriterium die Tatsache erkannt, daß die durch sie verursachten doppelschattierten Schlieren beim Vertauschen von Fließ- und Standprobe die Schattierung *nicht* umkehren.

Dort, wo die Beziehung $\sqrt{M'} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ Gültigkeit hat, eröffnet sich die Möglichkeit, das unbekannte Molekulargewicht eines Stoffes durch Vergleich mit solchen bekannter Molekular-

größe angenähert zu ermitteln (zwischen zwei Grenzwerten einzuschließen).

Enthält die Fließprobe den stärker diffusiblen Stoff (jenen mit kleinerem Molekül), dann weist die D-Schliere die Schattierung (D H—D H) auf; bei der Schattierung (H D—H D) dagegen enthält die Standprobe den Stoff größeren Diffusionsvermögens. Gleichstark lichtbrechende Lösungen gleich diffusibler Stoffe (bedeutet gleiche Molekulargröße für Stoffe, wenn die Beziehung $\sqrt{M'} \cdot k' = \sqrt{M} \cdot k$ gültig ist) ergeben keine D-Schlieren.

Unsere bisherigen Versuche erstreckten sich ausschließlich auf wässrige Lösungen, doch sind entsprechende Versuche mit anderen Lösungsmitteln geplant.
