

Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten

VI. Mitteilung

Ein Beitrag zur Kenntnis von Schlieren, die beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens entstehen

Von

EDGAR SCHALLY und FERDINAND NAGL

Aus dem Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1934)

Einleitung und kurzer Rückblick über das bisher gewonnene Beobachtungsmaterial.

A. Die im Jahre 1926 begonnenen Untersuchungen über Schlieren, deren Ergebnisse in fünf Mitteilungen „Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten“ niedergelegt sind¹, haben gezeigt, daß die so überaus elegante und einfache TÖPLERSCHE Schlierenmethode² nicht nur — wie schon lange bekannt ist — dem Physiker, sondern auch dem Chemiker, nicht zuletzt auf dem Gebiete der Mikrochemie, wertvolle Dienste zu leisten imstande ist.

Das Schlierenmikroskop³ ist für viele mikrochemische Versuche ein vorzügliches Beobachtungsinstrument, das auf Grund seiner Eigenschaft, Brechungsunterschiede bis zu $\Delta n \sim 0.0001$ erkennen zu lassen, als *Mikroskop mit besonderer Konturenemp-*

¹ F. EMICH, I. Mitteilung, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 269, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 745; F. EMICH, II. Mitteilung, Monatsh. Chem. 53 u. 54 (Wegscheider-Festschrift), 1929, S. 312, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 312; H. ALBER und M. v. RENZENBERG, III. Mitteilung, Z. anal. Chem. 86, 1931, S. 114; E. SCHALLY, IV. Mitteilung, Monatsh. Chem. 58, 1931 S. 399, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 399; H. ALBER, V. Mitteilung, Z. anal. Chem. 90, 1932, S. 87.

² Ostwalds Klassiker, 157. u. 158. Band. Weitere Literatur über die Schlierenbeobachtung ist in der I. u. II. Mitteilung, l. c., angeführt.

³ I. Mitteilung, l. c., S. 271 u. 275.

findlichkeit angesprochen werden kann⁴. Mit Erfolg wurde es zu Reinheitsprüfungen bei sehr kleinen Probemengen von z. B. Benzol, Toluol, Alkoholen u. a. herangezogen.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß sich mit Hilfe der Schlierenmethode der Verlauf von Reinigungsprozessen, wie fraktionierte Destillation und Kristallisation, unter Anwendung von höchstens 0.5 cm³ Flüssigkeit kontrollieren läßt.

Als ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser Versuche ist die Tatsache hervorzuheben, daß beim Vergleich zweier Flüssigkeitsproben (z. B. zwecks Identitätsprüfung) durch Einfließenlassen der einen in die andere nicht nur ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen der beiden Proben am Zustandekommen der Schliere erkannt wird, sondern man hat bei ein und derselben Beobachtung auch den Vergleich der Dichten nach einer Art *Schwebeverfahren* getroffen (steigende oder fallende Schliere).

Desgleichen wurde gezeigt, daß man mit Hilfe der Schlierenmethode in überaus anschaulicher Weise die Einwirkung von Fermenten auf unlösliche Substrate vorführen (z. B. als hübschen Vorlesungsversuch) und studieren kann.

Den Versuch einer quantitativen Auswertung in dieser Richtung hatte H. ALBER⁵ unternommen.

Bei all den erwähnten Versuchen kommt es letzten Endes auf die Feststellung an, ob zwischen zwei zu vergleichenden Flüssigkeitsproben schon ein Unterschied im Lichtbrechungsvermögen besteht oder nicht.

B. Nun hat sich weiters im Verlauf der angeführten Arbeiten gezeigt, daß auch beim Zusammenfließen von gleichbrechend gemachten Lösungen verschiedener Stoffe Schlieren zu beobachten sind, über die bisher nichts bekannt war.

Die Frage nach der Ursache dieser eigenartigen Schlieren führte zu Versuchen, über die zum Teil schon in der II. Mitteilung⁶, hauptsächlich aber in der IV. Mitteilung⁷ berichtet wurde.

Zwar läßt sich auch mit Hilfe des Flüssigkeitsinterferometers erkennen, ob beim Zusammenfließen zweier gleich stark lichtbrechender Lösungen eine selbst sehr kleine und nur vorübergehende Änderung des Lichtbrechungsvermögens stattfindet, doch ist im Interferometer mit der Feststellung: die Interferenzstreifen haben sich verschoben oder sind verschwunden, die Beobachtungsmöglichkeit zunächst erschöpft, während man im Schlierenmikroskop die Art und die Ausbreitung des Mischungsvorganges direkt beobachten kann.

⁴ Über ein, wie wir glauben, nicht unwichtiges einschlägiges Kapitel wird Herr ING. JOSEF HARAND demnächst berichten.

⁵ II. Mitteilung, I. c., S. 340.

⁶ I. c., S. 351.

⁷ I. c.

Da wir der Meinung sind, daß gerade in dieser Hinsicht die Schlierenmethode eine wertvolle Ergänzung der übrigen optischen Untersuchungsmethoden bilden kann, wollen wir uns im folgenden vor allem mit der Untersuchung jener Schlieren befassen, die zwischen *gleichbrechend* gemachten Lösungen auftreten.

C. Es darf daran erinnert werden, daß wir die Schlieren nach ihrem Aussehen und unter Berücksichtigung ihrer Ursache in drei Gruppen eingeteilt haben, und zwar:

1. in die *einfachen Schlieren*, die im allgemeinen beim Zusammenfließen von verschieden stark brechender Fließ- und Standprobe zu beobachten sind;

2. in die *gewöhnlichen Doppelschlieren*, die beim Zusammenfließen gleich stark lichtbrechend gemachter Lösungen entstehen können und dadurch gekennzeichnet sind, daß beim Gegenversuch (wobei Fließ- und Standprobe vertauscht wurden) bei der nunmehr in entgegengesetzter Richtung fließenden Schliere die *gleiche* Schattierung festzustellen ist wie bei der ursprünglichen Schliere, und endlich

3. in die *D-Schlieren*, welche ebenfalls beim Zusammenfließen von gleich stark lichtbrechend gemachten Lösungen verschiedener Stoffe beobachtet werden können und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie beim eben erwähnten Gegenversuch die Schliere in *umgekehrter Schattierung* wie die ursprüngliche Schliere zeigen.

Das „D“ in der Bezeichnung „D-Schliere“ wurde seinerzeit im Hinblick auf die Erscheinung (*Doppelschliere*) gewählt, es kann aber ebenso gut auf die nach unserer Meinung wichtigste Ursache, das ist die Diffusion (*Diffusionsschliere*), bezogen werden, nachdem die bisher über die D-Schlieren veröffentlichten Versuche gezeigt haben, daß die D-Schlieren auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen sind.

Die Frage, ob es gerechtfertigt ist, die D-Schlieren eingehender zu untersuchen, muß aus mehreren Gründen bejaht werden.

1. Aus praktischen Erwägungen, da wir uns von ihnen nützliche Ergebnisse auf dem Gebiete der „Schlierenanalyse“, wie BÖTTGER die Anwendung der Schlieren zu analytischen Zwecken nannte, erwarten. Doch ist an eine diesbezügliche Verwertung der D-Schlieren erst zu denken, nachdem ihre Erscheinung sowie die Bedingungen zu ihrer Entstehung usw. genau studiert wurden und bekannt sind.

2. Handelt es sich hier um eine neue Gruppe von Erscheinungen, die wegen ihrer Eigenart zu näherer Erforschung geradezu herausfordert; wir glauben, daß ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gesamtgebiet kaum zu erwarten sein dürfte, ohne Durcharbeitung dieses reizvollen Teiles der Schlierenbeobachtung bei gleichbrechenden Lösungen.

3. Wie notwendig es ist, diesen Fragenkomplex zu behandeln, geht

unter anderem auch aus der Tatsache hervor, daß MAYRHOFER und SOMMER⁸ bei ihren hübschen Versuchen an die Möglichkeit des Auftretens von Schlieren bei gleichbrechenden Flüssigkeiten gar nicht gedacht zu haben scheinen, obwohl nach unseren bisherigen Kenntnissen damit zu rechnen wäre, wenn z. B. eine Flüssigkeit A zu einer ihr gleichbrechenden Mischung der Stoffe B und C fließt.

I. Kapitel.

Veränderung der D-Schlieren, wenn Brechungsunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe vorhanden sind.

I. a) Die Arbeitsweise beim Beobachten der Schlieren verlangt das Einfüllen einer Lösung, am zweckmäßigsten mit einer kleinen Pipette in die Küvette, worin diese Lösung mit der Fließprobe, welche aus einer Kapillare zuströmt, verglichen wird⁹.

Die Oberfläche der Standprobe kann dabei gegen die Luft frei verdunsten, es besteht somit immerhin die kleine Gefahr, daß sich der Brechungswert einer der beiden Lösungen, die zunächst mit Hilfe des Refraktometers oder des Interferometers gleichbrechend gemacht wurden, während des Versuches ändern kann.

b) In allen jenen Fällen, in denen man zum Gleichstellen des Lichtbrechungsvermögens der zu vergleichenden Lösungen auf das Abbe-Refraktometer angewiesen ist, muß man von vornherein damit rechnen, daß die beiden Lösungen noch einen zu einer schwachen Schliere eben hinreichenden Brechungsunterschied aufweisen können, weil das zu unseren Versuchen verwendete Schlierenmikroskop etwas kleinere Lichtbrechungsunterschiede erkennen läßt als das Abbe-Refraktometer.

c) Weiters wurde in der IV. Mitteilung¹⁰ auf Grund einiger Beobachtungen, die an nicht mehr hinreichend gleichbrechenden wässrigen Lösungen von Glycerin und Äthylalkohol gemacht wurden, die Vermutung ausgesprochen, daß man durch das Studium jener Veränderung, welche D-Schlieren infolge von Brechungsunterschieden zwischen Fließ- und Standprobe erleiden, weitere Einzelheiten über den Aufbau der D-Schlieren ermitteln könnte.

Aus den dargelegten Gründen erscheint es sehr wünschenswert, den Einfluß von Unterschieden im Brechungsindex von Fließ- und Standprobe auf das Aussehen von D-Schlieren kennen zu lernen.

II. *Zu diesem Zwecke wurde die Verschiedenheit im Brechungsindex absichtlich herbeigeführt*, und zwar wurde zunächst, da Wasser ($n_D^{20} = 1.3330$) das meist angewandte Lösungsmittel ist,

⁸ Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Brechungsvermögens von Flüssigkeiten, Pharm. Presse, Wissenschaftl. prakt. Heft, Oktober 1932, zit. nach C 1933, I, S. 267.

⁹ I. Mitteilung, I. c., S. 274.

¹⁰ I. c., S. 420.

mit wässrigen Lösungen gearbeitet. Das Verfahren bestand in folgendem:

Von einem Stoff *A* wurde eine wässrige Lösung (L_A) mit solcher Konzentration hergestellt, daß eine Lösung mit einem $n_D^{20} = 1.3380$ erhalten wurde. Vom Stoff *B* wurde ebenfalls eine wässrige, der Lösung (L_A) refraktometergleiche Lösung (L_B) hergestellt; außerdem wurden noch weitere Lösungen des Stoffes *B* (L_B^1, L_B^2, \dots) bereitet, welche sich mehr und mehr, und zwar in einem bestimmten Intervall ihres Brechungsindex, von der Lösung (L_A) und daher auch von der ihr gleichbrechenden Lösung (L_B) entfernten.

Nun wurde die Lösung (L_A) nicht nur mit der ihr gleichbrechenden Lösung (L_B) bei Betrachtung im Schlierenmikroskop zusammenfließen gelassen, sondern sie gelangt überdies mit stärker sowie schwächer brechenden Lösungen des Stoffes *B* zum Vergleich. Voraussetzung für diese Versuche war natürlich, daß die gleichbrechenden Lösungen der Stoffe *A* und *B* miteinander D-Schlieren geben.

Die so gemachten Beobachtungen seien beim System *Natriumnitrat-Glukose* genauer beschrieben.

Tabelle I.

Die Ausströmspitze der Kapillare hatte 0.1 mm Innendurchmesser.

Fließprobe	n_D^{20}	Standprobe	n_D^{20}	Schlieren		
				Fließrichtung	Schattierung	Fig.-Nr.
a						
Glukose	1.3380	NaNO ₃	1.3380	steigend	HD—HD*	1
NaNO ₃	1.3380	Glukose	1.3380	fallend	DR—DH	2
b						
Glukose	1.3380	NaNO ₃	1.3385	steigend	HDh—dHD	3
NaNO ₃	1.3385	Glukose	1.3380	fallend	DHd—hDH	4
Glukose	1.3380	NaNO ₃	1.3395	steigend	HDH—DHD	5
NaNO ₃	1.3395	Glukose	1.3380	fallend	DHD—HDH	6
Glukose	1.3380	NaNO ₃	1.3400	steigend	HdH—DhD	7
NaNO ₃	1.3400	Glukose	1.3380	fallend	DhD—HdH	8
Glukose	1.3380	NaNO ₃	1.3405	steigend	H—D	9
NaNO ₃	1.3405	Glukose	1.3380	fallend	D—H	10

* HD—HD heißt hell-dunkel—hell-dunkel, wobei die Schliere stets vom unscharfen Schatten, der sich bei allen Figuren rechts im Gesichtsfeld befindet, ausgehend betrachtet wird. Schwache Schattierungen sind mit kleinen Buchstaben bezeichnet.

Fließprobe	n_D^{20}	Standprobe	n_D^{20}	S c h l i e r e		
				Fließ- richtung	Schattierung	Fig.-Nr.
c						
Glukose	1·3380	NaNO ₃	1·3375	steigend	HD—HD	11
NaNO ₃	1·3375	Glukose	1·3380	fallend	DH—DH	12
Glukose	1·3380	NaNO ₃	1·3370	steigend	hD—Hd	13
NaNO ₃	1·3370	Glukose	1·3380	fallend	dH—Dh	14
Glukose	1·3380	NaNO ₃	1·3360	steigend	D—H	15
NaNO ₃	1·3360	Glukose	1·3380	fallend	H—D	16

In Fig. 1 und 2 sind die reinen D-Schlieren zu sehen, wie sie beim Zusammenfließen der gleich stark lichtbrechenden wässrigen Lösungen von Natriumnitrat und Glukose auftreten. Die Fig. 1 zeigt die HD—HD schattierte D-Schliere, die Fig. 2 jene des Gegenversuches, es ist eine fallende DH—DH-Schliere.

Auf Grund von Versuchsergebnissen, die in der schon mehrfach zitierten IV. Mitteilung, Seite 413, besprochen wurden, erkennen wir aus den beiden in Fig. 1 und 2 abgebildeten Schlieren, daß NaNO₃ rascher diffundiert als Glukose. Ferner sei darauf aufmerksam gemacht, daß man besonders bei der fallenden Schliere der Fig. 2 in Übereinstimmung mit einer in der IV. Mitteilung¹¹ bei der Beschreibung der D-Schlieren gemachten Bemerkung die Andeutung einer dritten Schattierung im Innern der Schliere findet.

Schlieren, wie sie in Fig. 3 bis 10 abgebildet sind, treten beim Zusammenfließen der nicht mehr gleichbrechenden Lösungen dann auf, wenn die Lösung des rascher diffundierenden Stoffes (Natriumnitrat) die stärker brechende ist. Trotzdem hier Fließ- und Standprobe nicht mehr gleichbrechend¹² sind, kann man die erhaltenen Schlieren (mit Ausnahme der beiden in Fig. 9 und 10 abgebildeten) schlechthin noch als D-Schlieren ansprechen.

Bei der steigenden Schliere in Fig. 3 wie bei jener des Gegenversuches in Fig. 4 beobachtet man das stärkere Hervortreten der oben erwähnten dritten Schattierung, wonach die Schliere in Fig. 3 als HDh—dHD, die in Fig. 4 als DHd—hDH schattiert anzuführen ist. Nach weiterer Erhöhung des Brechungsvermögens der Natriumnitratlösung erhält man Schlieren,

¹¹ l. c., S. 409 unten.

¹² Anmerkung: Wir bezeichnen zwei Lösungen kurzweg dann als *gleichbrechend*, wenn der Unterschied ihrer Brechungsindizes kleiner als 0·0001 ist, indem wir auf die Empfindlichkeit des Schlierenmikroskopes Bezug nehmen.

die, in Fig. 5 und 6 abgebildet, ohne weiteres als *dreifach schattierte Schlieren* angesprochen werden könnten. Wir bezeichnen die steigende Schliere in Fig. 5 als HDH—DHD, die fallende in Fig. 6 als DHD—HDH schattierte Schliere.

Wird das Brechungsvermögen der Natriumnitratlösung gegenüber jenem der Glukoselösung noch weiter erhöht, dann tritt die dritte innere Schattierung immer stärker hervor, bis sie der Schliere gemeinsam mit der äußeren Schattierung ihr Gepräge gibt, wobei die mittleren hell-dunkel-Streifen der D-Schliere mehr und mehr verdrängt werden. Die Schliere in Fig. 7 und 8 zeigt bereits, wie sich der Übergang der D-Schliere zur einfachen Schliere vollzieht, und in Fig. 9 und 10 ist im großen und ganzen der Übergang zur einfachen Schliere erfolgt. Wir haben in Fig. 9 eine steigende, negative (—), in Fig. 10 eine fallende, positive (+) Schliere vor uns.

Wenn umgekehrt der langsamer diffundierende Stoff, in unserem Fall die Glukose, in der stärker brechenden Lösung vorliegt, erhält man Schlieren, wie sie in den Fig. 11—16 abgebildet sind.

Die Schlieren in Fig. 11 und 12 haben den Charakter von D-Schlieren, nur ist die dritte innere Schattierung verschwunden. In Fig. 11 haben wir eine steigende HD—HD-Schliere, in Fig. 12 die des Gegenversuches, eine fallende DH—DH-Schliere, vor uns. Nach weiterer Verringerung der Konzentration und damit des Brechungsvermögens der Natriumnitratlösung gegenüber der Glukoselösung erkennt man schon, wie die Schlieren in Fig. 13 und 14 zeigen, unmittelbar den Übergang zur einfachen Schliere, wengleich sowohl die doppelte Schattierung wie die Umkehrbarkeit derselben beim Gegenversuch die Schliere noch ohneweiters als D-Schliere erkennen lassen.

In Fig. 15 und 16 endlich haben wir die einfachen Schlieren vor uns, die D-Schlieren sind so gut wie verdeckt. Fig. 15 zeigt eine steigende (+), Fig. 16 die fallende (—) Schliere des Gegenversuches.

Analoge Versuche mit *durchaus denselben Ergebnissen* wurden mit den nachstehenden Stoffpaaren durchgeführt:

Magnesiumchlorid—Kaliumchlorid,

Natriumnitrat—Kaliumchlorid,

Natriumnitrat—Magnesiumsulfat,

Harnstoff—Mannit,

Glukose—Thioharnstoff,

Glukose—Erythrit.

III. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die D-Schlieren wesentliche Veränderungen erleiden, wenn die beiden Lösungen nicht mehr gleichbrechend sind, und bei allen Stoffpaaren konnte an der Veränderung der D-Schlieren folgende Regelmäßigkeit festgestellt werden. Schlieren mit der *dritten inneren Schattierung*, wie in Fig. 3 bis 8 abgebildet, sind ausnahmslos dann aufgetreten, wenn der rascher diffundierende Stoff (der, in der Fließprobe verwendet, DH—DH schattierte Schlieren gibt) in der stärker brechenden Lösung vorliegt.

Befindet sich hingegen der langsamer diffundierende Stoff in der stärker brechenden Lösung, dann ist die dritte Schattierung nicht mehr zu sehen.

Wir glauben, daß die zu Beginn des Kapitels aufgestellte Frage durch Vorstehendes geklärt ist, und können nun zur Behandlung von D-Schlierenversuchen mit organischen Stoffen übergehen.

II. Kapitel.

D-Schlieren in Lösungen organischer Lösungsmittel; die Anwendung monochromatischen Lichtes.

Da über die D-Schlieren bisher nur in wässrigen Lösungen ausgeführte Versuche veröffentlicht wurden, wollen wir nun einiges über das Verhalten der verschiedenen Stoffe in organischen Lösungsmitteln berichten.

I. A. Bei der Auswahl der Lösungsmittel sind an diese naturgemäß verschiedene Anforderungen zu stellen.

1. Ist Wert auf ihre chemische Indifferenz zu legen.

2. Soll die Änderung des Brechungsindex mit zunehmender Konzentration hinreichend groß sein. Wenn sich die Brechungsindex der Lösungen der zu vergleichenden Stoffe von dem des Lösungsmittels nur wenig unterscheiden, werden beim Zusammenfließen selbst stärker konzentrierter Lösungen kaum D-Schlieren zu erwarten sein. Dies traf z. B. bei den ersten Versuchen in dieser Richtung mit den Fettsäuren (Ölsäure, Palmitin- und Stearinsäure) zu, als sie in Tetrachlorkohlenstoff gelöst wurden.

3. Das Lösungsmittel soll nicht allzu flüchtig sein, damit den schon angedeuteten Schwierigkeiten von Anfang an ausgewichen wird.

B. Ferner muß beachtet werden, ob die Lösung eines Stoffes mit steigender Konzentration eine Zunahme oder eine Abnahme des Lichtbrechungsvermögens erfährt. Wenn z. B. aus einer D-Schliere mit der

Schattierung DH—DH geschlossen wurde, daß der schneller diffundierende Stoff zum langsamer diffundierenden strömt, so war vorausgesetzt, daß mit dem Auflösen des Stoffes im Lösungsmittel eine *Erhöhung* des Lichtbrechungsvermögens eintritt. Bei den bisherigen Versuchen war dies ausnahmslos der Fall.

Wenn aber das Gegenteil zutrifft, sich also der Brechungsindex mit steigender Konzentration erniedrigt, dann führen analoge Betrachtungen, wie sie in der IV. Mitteilung¹³ über das Zustandekommen der D-Schlieren gemacht wurden, selbstverständlich zu Schlieren entgegengesetzter Schattierung. Diesen Fall haben wir bei den höheren Fettsäuren beobachtet, als sie, in Schwefelkohlenstoff gelöst, verwendet wurden.

Anmerkung. Wenn der Verlauf der Brechungsindex-Konzentrationskurve für ein zu behandelndes System noch nicht bekannt sein sollte, verrät es sich selbstverständlich beim Versuch, gleich stark lichtbrechende Lösungen herzustellen, sofort, ob eine Erhöhung oder eine Erniedrigung des Lichtbrechungsvermögens mit steigender Konzentration stattfindet.

II. Die ersten Versuche mit Anilin, Nitrobenzol, Naphthalin und α -Methylnaphthalin, in *p*-Xylol gelöst, zeigten schon die Notwendigkeit, die bisherige Lichtquelle, eine mattierte elektrische Metallfadenlampe¹⁴, durch homogenes Licht zu ersetzen, weil die Schlieren nicht dunkel-hell, sondern meist einfach gelb-blau bzw. blau-gelb gefärbt waren, obgleich es sich hier der Natur der Sache nach um D-Schlieren handeln müßte.

Die Anwendung einer Natriumflamme als Lichtquelle half diesem Übelstand ab und zeigte mit obigen Lösungen Schlieren, die einwandfrei als D-Schlieren erkennbar waren.

Einige orientierende Versuche mit weißem Lampenlicht und zwischengeschalteten Farbfiltren erwiesen, wie erwartet, die grundsätzliche Verwendbarkeit solcher Farbfiltre, doch unterblieben weitere Versuche in dieser Richtung, da im Natriumlicht eine zufriedenstellende Lösung der Beleuchtungsfrage gefunden worden war. Es erscheint aber keineswegs ausgeschlossen, daß unter anderen, hier vielleicht nicht zutreffenden Voraussetzungen auch mit weißem Licht, d. h. durch *Beobachtung der farbigen Schlieren* nützliche Resultate gewonnen werden könnten.

III. Um über das Verhalten organischer Stoffe in gleich stark lichtbrechenden Lösungen wenigstens einen Überblick zu gewinnen, haben wir unter Anwendung des homogenen Natriumlichtes folgende Versuche durchgeführt.

Wir waren uns von vornherein darüber klar, daß bei der großen Anzahl von möglichen Systemen und bei der Eigenart des Phänomens durch verhältnismäßig wenig Versuche kaum mehr als einige Fingerzeige zu erwarten sein werden.

¹³ I. c., S. 407 u. 413.

¹⁴ Siehe I. Mitteilung, I. c., S. 276.

A. Mit Benzol, Pyridin, Naphthalin, Chinolin und Diphenyl wurden in Tetrachlorkohlenstoff $n_D^{20} = 1.4623$ als Lösungsmittel gleich stark lichtbrechende Lösungen von $n_D^{20} = 1.4668$ hergestellt. Beim Zusammenfließen der einzelnen Lösungen erhielten wir D-Schlieren, die so schattiert waren, daß sich nach den schon seinerzeit erwähnten Gesichtspunkten¹⁵ nachstehende Reihe aufstellen läßt:

Benzol, Pyridin, Naphthalin, Chinolin, Diphenyl.

In dieser Reihe sind also die Stoffe derart geordnet, daß jedes Glied derselben, in der Fließprobe gelöst, zu jedem folgenden Glied (in der Standprobe) DH—DH schattierte D-Schlieren gibt: die Benzollösung in Tetrachlorkohlenstoff gibt somit, zu den gleich stark lichtbrechenden Lösungen der übrigen Stoffe fließen gelassen, DH—DH schattierte D-Schlieren, während umgekehrt die vier folgenden Stoffe, zur Benzollösung fließen gelassen, HD—HD schattierte D-Schlieren ergeben.

Die Naphthalinlösung z. B. gibt, zur Benzollösung wie zur Pyridinlösung fließen gelassen, HD—HD schattierte, zur Chinolin- und zur Diphenyllösung fließen gelassen, hingegen DH—DH schattierte D-Schlieren.

Es ist auffallend, daß diese nach den D-Schlieren aufgestellte Reihe die Stoffe nach ihrer Molekülgröße geordnet enthält, wie es schon seinerzeit bei einigen Alkoholen und Kohlehydraten in wässriger Lösung zu beobachten war.

B. Von Nitrobenzol, *p*-Nitrotoluol, *o*-Nitrophenol, *m*-Dinitrobenzol sowie von 2-4-Dinitrotoluol wurden in Benzol $n_D^{19} = 1.5018$ gleich stark lichtbrechende Lösungen von $n_D^{19} = 1.5070$ bereitet und diese bei Betrachtung im Schlierenmikroskop paarweise zusammenfließen gelassen.

Die Lösungen von *o*-Nitrophenol und von *p*-Nitrotoluol geben miteinander keine wahrnehmbaren Schlieren.

Ordnen wir die fünf Stoffe nach der Schattierung der D-Schlieren wie unter A. derart in eine Reihe, daß jeder Stoff, wenn er zu dem in der Reihe folgenden fließt, DH—DH schattierte D-Schlieren gibt, dann erhalten wir folgende Reihe:

*Nitrobenzol, $\frac{p\text{-Nitrotoluol}}{o\text{-Nitrophenol}}$, *m*-Dinitrobenzol, 2-4-Dinitrotoluol.*

Auch in dieser Reihe erscheinen die Stoffe nach ihrer Molekülgröße geordnet, wenn wir von dem kleinen Unterschied zwischen *p*-Nitrotoluol und *o*-Nitrophenol absehen.

C. Beim Zusammenfließen gleich stark lichtbrechender Lösungen von Stoffen aus derselben Klasse, welche dieselbe Molekül-

¹⁵ IV. Mitteilung, I. c., S. 412 u. 422 letzter Absatz.

größe besitzen, also von Isomeren, haben wir bisher keine oder nur sehr schwache D-Schlieren beobachten können.

Als wir Versuche in dieser Richtung mit gleich stark lichtbrechenden Lösungen ($n_D^{22} = 1.4650$) von *m*-Xylol, *p*-Xylol und Äthylbenzol in Tetrachlorkohlenstoff ($n_D^{22} = 1.4600$) fortsetzten, konnte folgendes festgestellt werden.

Die Lösungen von *p*-Xylol und von Äthylbenzol geben miteinander keine D-Schlieren; ebenso verhalten sich die Lösungen von *m*-Xylol und Äthylbenzol.

Beim Zusammenfließen der gleich stark lichtbrechenden Lösungen von *m*-Xylol und *p*-Xylol glaubten wir wenigstens andeutungsweise D-Schlieren wahrgenommen zu haben, sie waren aber so schwach, daß sich nichts über ihre Schattierung aussagen ließ.

Desgleichen konnten wir zwischen den gleichbrechenden Lösungen von α -Methylnaphthalin und β -Methylnaphthalin in Tetrachlorkohlenstoff *keine Schlieren* beobachten (n_D^{22} beider Lösungen war 1.4650).

D. Weitere D-Schlierenversuche führten wir mit Anilin, Benzamid, Nitrobenzol, Phenylharnstoff, Thymol, Diphenyl und *m*-Brombenzoesäure durch, die als Repräsentanten verschiedener Gruppen organischer Verbindungen ausgewählt worden sind.

Von diesen Stoffen wurden zunächst in Propylalkohol $n_D^{20} = 1.3855$ gleich stark lichtbrechende Lösungen bereitet (n_D^{20} derselben 1.3930), welche wir bei Betrachtung im Schlierenmikroskop paarweise zum Vergleich brachten, und zwar so, daß alle Möglichkeiten erschöpft wurden. Die 42 Schlierenbeobachtungen, die zum Vergleich der sieben Stoffe zu machen waren, führten zu nachstehender Reihe:

1. Anilin, 2. Nitrobenzol, 3. Benzamid, 4. Diphenyl, 5. Thymol,
6. *m*-Brombenzoesäure, 7. Phenylharnstoff.

Diese enthält die einzelnen Glieder *nicht* nach der Molekülgröße geordnet, denn die entsprechende Reihe wäre:

1. Anilin, 2. Benzamid, 3. Nitrobenzol, 4. Phenylharnstoff,
5. Thymol, 6. Diphenyl, 7. *m*-Brombenzoesäure.

Zu ähnlichen Resultaten gelangten wir bei der Verwendung von Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Pyridin als Lösungsmittel.

IV. Durch diese Versuche haben wir, wie kurz zusammenfassend gesagt werden kann, vor allem gezeigt, daß die D-Schlieren auch in Lösungen organischer Lösungsmittel zu beobachten sind, wenn zwecks Ausschaltung störender Farbwirkungen zur

Beleuchtung homogenes Licht, am einfachsten das gelbe Licht der Natriumflamme, verwendet wird.

Obzwar wegen der geringen Anzahl der zu unseren Versuchen angewendeten organischen Stoffe allgemeine Schlüsse irgendeiner Art sehr gewagt sein mögen, so glauben wir doch besonders auf folgende Punkte aufmerksam machen zu dürfen, weil dies auf Grund der Übereinstimmung mit analogen, schon früher in wässrigen Lösungen gemachten Beobachtungen gerechtfertigt erscheint.

1. Zwischen isomeren Verbindungen sind im allgemeinen in gleichbrechenden Lösungen keine oder nur überaus schwache D-Schlieren zu beobachten. (Versuche mit den stereoisomeren Weinsäuren, Propyl- und Isopropylalkohol sowie isomeren Zuckern in wässriger Lösung; *m*-Xylol, *p*-Xylol und Äthylbenzol, ferner α -Methylnaphthalin und β -Methylnaphthalin in Tetrachlorkohlensstoff gelöst.)

2. Ähnlich gebaute Stoffe wie Homologe fügen sich nach der Schattierung der zwischen ihren gleich stark lichtbrechenden Lösungen beobachteten D-Schlieren häufig in eine Reihe, die ihre einzelnen Glieder nach ansteigender Molekülgröße geordnet enthält.

Es sprechen somit auch die mit den wenigen organischen Lösungen gemachten D-Schlierenversuche dafür, daß zwischen zwei gleich stark lichtbrechenden Lösungen stets dann D-Schlieren zu erwarten sein werden, wenn die beiden gelösten Stoffe ein verschiedenes Diffusionsvermögen besitzen.

Anmerkung: Bekanntlich treten beim Mischen organischer Flüssigkeiten häufig Wärmetönungen auf, die mit Kontraktion oder Dilatation verbunden, oft beträchtliche Änderungen des Lichtbrechungsvermögens zur Folge haben. Deshalb wird man, wenn gleich stark lichtbrechende Lösungen organischer Stoffe zusammenfließen, gelegentlich auch *jene* doppelt-schattierten (den D-Schlieren nicht unähnlichen) Schlieren beobachten können, die beim Gegenversuch (Fließ- und Standprobe wurden vertauscht) die Schattierung *nicht* umgekehrt haben, wodurch sie sich eben von den D-Schlieren unterscheiden¹⁶.

III. Kapitel.

Einiges über die Arbeitsweise.

Obzwar das Nötige über die Ausführung von Schlierenversuchen den früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand zu ent-

¹⁶ Genaueres darüber findet sich in der IV. Mitteilung, l. c., S. 403.

nehmen ist, halten wir es für angebracht, das Wichtigste darüber im nachstehenden kurz wiederzugeben, weil es sich um ein Arbeitsgebiet handelt, das vielen Chemikern fremd ist.

A. Allgemeines über die Herstellung gleich stark lichtbrechender Lösungen.

Sie erfordert keinen besonderen Zeitaufwand und kann etwa folgendermaßen geschehen.

Von den in Frage kommenden Stoffen sowie vom Lösungsmittel werden zunächst in gut verschließbaren Gefäßen jene Mengen eingewogen, die zur Herstellung gleich konzentrierter (3%iger oder 5%iger) Lösungen erforderlich sind. Dann müssen von den erhaltenen Lösungen die Brechungsindizes ermittelt werden; dazu diente uns ein Abbé-Refraktometer mit heizbaren Prismen von der Firma Carl Zeiß, Jena. Die Konzentration jener Lösung *L*, die den *kleinsten Brechungsindex* aufweist, wird unverändert gelassen, während durch entsprechendes Verdünnen der übrigen Lösungen deren Lichtbrechungsvermögen dem der unverändert gelassenen Lösung *L* angeglichen wird, u. zw. unter steter Kontrolle mit dem Refraktometer.

Anmerkung: Die Frage, wie stark muß die Lösung eines Stoffes *A* verdünnt werden, damit sie den gleichen Brechungsindex erhält, wie eine schwächer brechende Lösung des Stoffes *B*, läßt sich selbstverständlich leicht beantworten, wenn der Verlauf der Brechungsindex-Konzentrationskurve für das System Lösungsmittel-Stoff *A* bekannt ist oder wenn die Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration wenigstens annähernd *linear* erfolgt. Da für sehr kleine Konzentrationsbereiche diese Änderung übrigens in den meisten Fällen als linear verlaufend angesehen werden darf, kann man mit Hilfe der Mischungsregel in nicht zu weiten Grenzen den gewünschten Verdünnungsgrad beiläufig ermitteln, um dann ganz geringe, sich bei der folgenden Refraktometerkontrolle ergebende Unterschiede im Lichtbrechungsvermögen durch Hinzufügen weniger Tropfen Lösungsmittel, oder wenn man schon über das Ziel geschossen hat, durch erneutes Auflösen kleiner Mengen des in Lösung befindlichen Stoffes auszugleichen.

B. Die Reagentien. Zur Herstellung aller Lösungen wurden die reinsten, von Kahlbaum bzw. von Merck erhältlichen Präparate verwendet.

C. Die Ausführung des Schlierenversuches.

Zur Aufnahme der einen Lösung, der „Standprobe“ dienten die in der I. Mitteilung, I. c.¹⁷ beschriebenen glasverschmolzenen Küvetten von Carl Zeiß, Jena.

Zur Aufnahme der anderen Lösung der „Fließprobe“, dienten aus gewöhnlichem Biegerohr hergestellte Kapillarpipettchen¹⁸. Sie hatten eine Länge von 10–12 cm, 2 mm Lumen und waren an einem Ende zu einer etwa 2 cm langen, feinen, sogenannten Kapillarspitze ausgezogen, deren

¹⁷ S. 274.

¹⁸ I. Mitteilung, I. c., S. 275; II. Mitteilung, I. c., S. 315 u. 322.

möglichst kreisförmige Öffnung einen Durchmesser von höchstens 0.1 mm besitzen darf.

Die Küvette wird mit Hilfe einer kleinen Pipette mit der Standprobe beschickt, u. zw. so, daß für die hinzutretende Fließprobe noch genügend Raum bleibt.

Die Fließprobe wird durch Ansaugen in das Kapillarpipettchen gebracht; will man ein zu frühes Austreten vermeiden, so saugt man ein Luftbläschen¹⁹ *unterhalb* der Fließprobe in das Kapillarpipettchen, welches nun mittels eines Gummiringes derart an der Küvette fixiert wird, daß die Spitze des Kapillarpipettchens etwa 3 mm *unter* den Meniskus der Standprobe taucht.

Die so adjustierte Küvette befestigt man auf dem senkrecht stehenden Objektisch des Schlierenmikroskopes, das man auf die Kapillarspitze derart einstellt, daß sie hart an den Rand des verschwommenen Schattens im Gesichtsfeld des Schlierenmikroskopes kommt und selbstverständlich scharf erscheint.

Sobald die oben erwähnte absperrende Luftblase entfernt ist, dies geschieht am besten durch Herauspressen mittels eines am oberen, dicken Ende des Kapillarpipettchens angesteckten dünnen Kautschuckschläuchchens, kann die Schliere beobachtet werden. Zur Charakterisierung derselben notiert man die Fließrichtung, ob steigend oder fallend, sowie die Schattierung der Schliere.

In der soeben geschilderten Weise verfährt man selbstverständlich auch bei der Ausführung des vielfach erwähnten „Gegenversuches“. Man saugt in das *gereinigte* Kapillarpipettchen von jener Lösung ein, der man vorhin einen Teil als Standprobe entnommen hatte, und in eine *saubere* Küvette füllt man, wie oben beschrieben, von *der* Lösung, der vorhin die Fließprobe entnommen wurde; die Schliere, welche nunmehr zur Beobachtung gelangt, wird kurz die des Gegenversuches („wenn Fließ- und Standprobe vertauscht wurden“) genannt.

Herrn Hofrat Prof. Dr. F. EMICH sind wir für die rege Anteilnahme an der vorliegenden Arbeit sowie für das uns stets erwiesene Wohlwollen zu wärmstem Dank verpflichtet; ebenso danken wir Herrn Prof. Dr. A. DADIEU; er hat durch sein außerordentliches Entgegenkommen die Vollendung der vorliegenden Arbeit in seinem Institut ermöglicht.

Über weitere Versuche, welche die endgültige Klärung der Ursache der D-Schlieren zum Ziele haben, wird demnächst der eine von uns berichten, nachdem durch eine von der Akademie der Wissenschaften in Wien bewilligte Subvention die Fortführung dieser Versuche ermöglicht wurde; hiefür sei schon an dieser Stelle der wärmste Dank ausgesprochen.

¹⁹ I. Mitteilung, I. c., S. 275.