

Das Wasserinterferometer.

Von F. Löwe (Jena).

(Eingegangen am 23. Oktober 1912)

Das Lichtbrechungsvermögen von Flüssigkeiten hat den Physiker eher interessiert als den Chemiker. Der Physiker übertrug die ihm geläufige Messung des Brechungsindex auf dem Fraunhofer'schen Spektrometer auch auf Flüssigkeiten, und man kann es dem Chemiker nicht verdenken, wenn er sich von einer so subtilen Meßmethode und damit von der Verwertung des Brechungsindex für analytische Zwecke zunächst fern hielt. Dies änderte sich erst, als in dem Abbe'schen Refraktometer 1874 ein handlicher Apparat¹⁾ erschien, an dem man die Lichtbrechung einer Substanz ohne jede Rechnung direkt ablesen konnte. Aus dem Abbe'schen

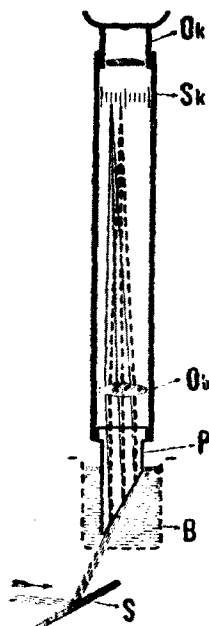


Fig. 1 ($\frac{1}{6}$ nat. Gr.)

Schematischer Schnitt durch das Eintauchrefraktometer, das mit seinem Prisma P in das Becherglas B taucht. Das Amici-Prisma ist weggelassen.

Refraktometer, das heute in der Zuckerindustrie und im Laboratorium der Nahrungsmittelchemiker der ganzen Welt heimisch ist, entwickelte C. Pulfrich die einfacheren technischen Refraktometer, 1895 das Butterrefraktometer, das zur Untersuchung von Speiseölen und -fetten dient, das Milchfettrefraktometer und 1899 das Eintauchrefraktometer [Fig. 1]²⁾, das seine Verbreitung vor allem einerseits dem Tabellenwerke B. Wagner's³⁾, andererseits einer Methode zur Erkennung der Milchwässerung (durch die Refraktion des Serums) verdankt, abgesehen von mannigfachen anderen Anwendungen.

Während die bisher genannten Refraktometer vorwiegend nur für die Ermittlung eines mittleren Brechungsquotienten (n_D) eingerichtet sind, was für die Prüfung einer Substanz auf

Reinheit oder für Konzentrationsbestimmungen völlig ausreicht, baute C. Pulfrich sein „Refraktometer für Chemiker“ (Neukonstruktion 1897) mit der Absicht, die Bestimmung der Dispersionswerte n_C , n_F und n_G ebenso genau zu gestalten, wie diejenige von n_D , und so die Molekularrefraktion und -Dispersion zu einer bequem auffindbaren Größe zu machen. Diese beiden physikalisch-chemischen Konstanten erfreuen sich offenbar, wie die ungeheure Literatur beweist, einer großen Wertschätzung⁴⁾.

Die Anforderungen an die Genauigkeit refraktometrischer Messungen sind sehr verschieden. Während man bei der Untersuchung von Fetten, Ölen, Wachsen usw. mit einer Fehlergrenze δ_n von 1–2 Einheiten der vierten Dezimale von n ($\delta_n = \pm 0,0001$ bis $0,0002$) auskommt, ist bei der Bestimmung der Molekularrefraktion und bei den Serumuntersuchungen (Eiweißbestimmung im Blutserum und Milchuntersuchung) nur noch ein Fehler von 2 bis 4 Einheiten der fünften Dezimale von n zulässig. Für die Bestimmung des Salzgehaltes im Seewasser wäre die zehnfache Genauigkeit ($\delta_n = \pm 0,000002$) erwünscht, die einem Fehler von $0,02\%$ in der Ermittlung des Salzgehaltes entsprechen würde. Es wurde daher von den Ozeanographen das Hallwachs'sche Differential-Spektrometer⁵⁾ mit großer Hoffnung begrüßt. H. Tornøe⁶⁾, der bereits eine spektrometrisch-araeometrische Methode der Alkohol- und Extraktbestimmung im Biere für das Hallwachs'sche Spektrometer angegeben hatte, arbeitete für die Ermittlung des Salzgehaltes im Seewasser Tabellen aus, die für alle vorkommenden Konzentrationen und für Temperaturen zwischen 6°C und 22°C gelten.

Man mißt nach Hallwachs mit Natriumlicht einen Ablenkungswinkel, der durch den Unterschied der Lichtbrechung der Lösung gegen das Lösungsmittel bedingt wird; beide Flüssigkeiten befinden sich in einem Doppeltroge mit gläserner planparalleler Scheidewand und in jede taucht ein sehr feines Thermometer ein. Man muß natürlich beide Hälften des Troges

¹⁾ E. Abbe, Neue Apparate zur Bestimmung usw. (Jena 1874).

²⁾ C. Pulfrich, Zeitschr. f. angew. Chem. 12, 1168 (1899).

³⁾ B. Wagner's Tabellen zum Eintauchrefraktometer (Sondershausen 1903, Selbstverlag des Verfassers).

⁴⁾ Vgl. die Monographie von W. Roth und Eisenlohr „Refraktometrisches Hilfsbuch“ (Leipzig 1911).

⁵⁾ W. Hallwachs, Wied. Ann. 50, 577 (1893).

⁶⁾ H. Tornøe, Report of Norv. Fishery and Marine Investig. I., Nr. 6 (Christiania 1900).

möglichst genau gleichmäßig temperieren und ferner darauf achten, daß jegliche Verdunstungsvorgänge an den verhältnismäßig großen Oberflächen der Kammern verhindert werden. Es ist zu vermuten, daß eine dieser Schwierigkeiten oder die unvermeidliche logarithmische Rechnung eine allgemeinere Verbreitung der eleganten Methode verhindert hat.

Hinsichtlich der Meßgenauigkeit und der Auswertung des Brechungsunterschiedes zwischen der Probe und einer Lösung von bekannter Konzentration, z. B. von der Konzentration Null (reines Lösungsmittel) ist dem Hallwachs'schen Spektrometer das Wasserinterferometer des Verf. verwandt. Es unterscheidet sich jedoch wesentlich von jenem und von allen klassischen Interferenzrefraktometern durch die Vereinigung des Meßprinzips der Interferenz mit dem weiter unten zu beschreibenden Konstruktionsprinzip der Autokollimation, eine Vereinigung, die bisher nicht für ausführbar gehalten wurde.

Das „Wasserinterferometer“ gründet sich auf eine Modifikation der Anordnung Lord Rayleigh's⁷⁾, die dieser zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens von Edelgasen verwendet hatte.

Die Messung im Wasserinterferometer⁸⁾ ist, wie erwähnt, eine Differenzmessung, d. h. man mißt eine Erscheinung (das Wandern von Interferenzstreifen), die durch den Unterschied der Lichtbrechung der untersuchten Wasserprobe und eines Vergleichswassers hervorgerufen wird. Je nach der Länge der Kammern, in die Vergleichs- und Versuchswasser kommen, kann man sieben- bis sechzigmal genauer als mit dem Eintauchrefraktometer messen ($\delta_n \approx 3 \times 10^{-6}$ bis $\delta_n = 4 \times 10^{-7}$).

Die Konstruktion des Wasserinterferometers wird am leichtesten verständlich, wenn man sich vorher mit derjenigen des Rayleigh'schen Interferometers⁹⁾ vertraut macht.

⁷⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. of London **50**, 203 (1896).

⁸⁾ F. Löwe, Zeitschr. f. Instrumentenk. **30**, 321 (1910).

⁹⁾ Vgl. F. Haber u. F. Löwe, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1393 (1910).

Es möge daher zunächst das Prinzip des Rayleigh'schen Interferometers kurz erläutert werden (vgl. Fig. 2 und 3).

Ein aus einem Kollimator austretendes parallelstrahliges Lichtbündel weißen Lichts geht durch zwei parallele gleichbreite Spaltblenden (in Fig. 3 auf das Objektiv des Fernrohres F aufgeschoben) hindurch in ein Fernrohr und erzeugt hier eine Fraunhofer'sche Beugungserscheinung, deren rein weißes Maximum von sehr feinen schwarzen und bunten Streifen durchzogen ist, als Wirkung der Interferenz der beiden kohärenten durch die Spaltblende gegangenen Strahlenbündel.

Diese Interferenzerscheinung verträgt bei den vorliegenden Dimensionen des Instrumentes eine fünfzigfache Okularvergrößerung, die nach Rayleigh hier vorteilhaft durch eine zylindrische Okularlinse erreicht wird.

Setzt man nun zwischen Kollimator und Fernrohr noch die Doppelkammer GL (Fig. 3), die beiderseits mit der gleichen Substanz, z. B. Luft, gefüllt ist, ein, so verändert die Erscheinung ihr Aussehen nicht, nur wird sie durch einen feinen schwarzen Horizontalstrich in ein oberes

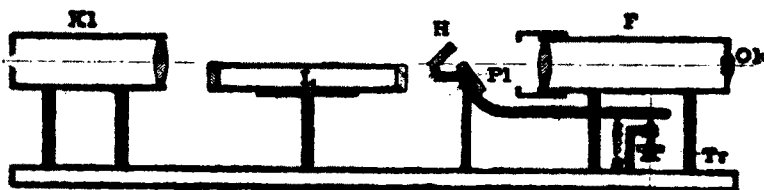


Fig. 2

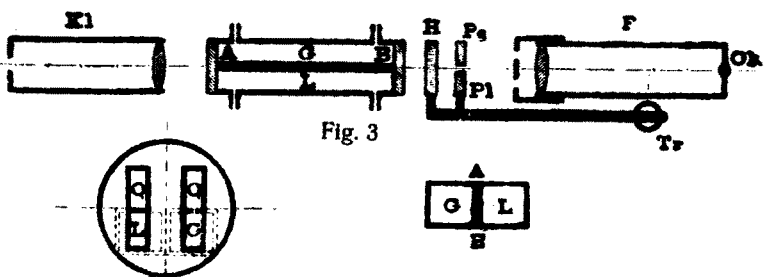


Fig. 3

Schematischer Aufriß (Fig. 2) und Grundriß (Fig. 3) des Laboratoriums-Interferometers.

Das aus dem Kollimator Kl kommende parallelstrahlige Lichtbündel geht zur Hälfte über den Gaskammern hinweg (Fig. 2) durch die Hilfsplatte H über dem Kompensator Pl hin, durch die Doppelblende (Fig. 3) ins Fernrohr F; die untere Hälfte dagegen geht zum Teil durch die Gaskammer G, zum Teil durch die Luftkammer L, unter H hin, durch die Kompensatorplatten Pg oder Pl, durch die Doppelblende ebenfalls ins Fernrohr F. Im Okular Ok sieht man die Beugungsspektren. Die Mikrometerschraube mit Trommel Tr dient zum Verstellen der Kompensatorplatte Pl; Pg ist fest. Von den kleinen unteren Figuren stellt die linke einen Blick ins Innere des Fernrohres, ohne Okular gesehen, dar, die rechte den Querschnitt der Gaskammern, vom Kollimator aus gesehen.

und ein gleiches unteres Spektrum geteilt. Hat aber die Substanz in G eine andere Lichtbrechung als diejenige in L, so ist die optische Weglänge in beiden Kammern verschieden und die maßgebenden schwarzen Streifen, sofern sie überhaupt noch zu sehen sind, liegen seitlich gegen ihre bisherige Lage verschoben.

Wie Figur 2 lehrt, nimmt die Doppelkammer nur die untere Hälfte des Raumes zwischen den Fernrohren ein, die obere Hälfte des Strahlenbüschels wird also von den Vorgängen in der Doppelkammer nicht berührt. Sobald es nun gelingt, dies von der oberen Hälfte des Strahlenbüschels erzeugte Spektrum unabhängig von dem bisher beschriebenen, veränderlichen Spektrum sichtbar zu machen, stellt das unveränderliche eine ideale Nullmarke dar.

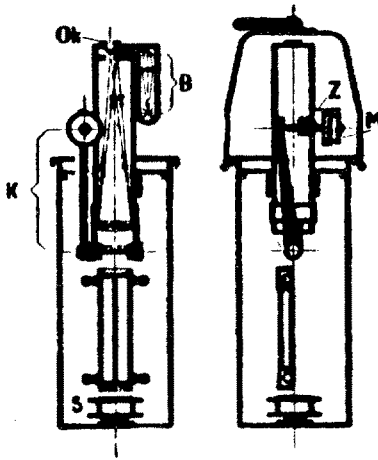


Fig. 4

Schematische Darstellung des tragbaren Gasinterferometers.

Das x im Tubus B bezeichnet den Ort des Lämpchens, die Pfeile die Richtung der Strahlen auf dem Hin- und Rückwege. S ist der Spiegel mit der Doppelblende, K der Hebelarm, M die Mikrometertrommel und Z der Umdrehungszähler des Kompensators.

Diese vorteilhafte Trennung beider Streifen-systeme besorgt aufs beste das Zylinderokular.

Man sieht nämlich in den zur Zylinderachse parallelen Ebenen wie durch ein Fenster auf die innere Fläche des Fernrohrobjektivs und erkennt z. B. scharf die wagerechte Deckelplatte der beiden Kammern, die sich als schwarzer wagerechter Strich, wie oben erwähnt, projiziert. Ueber diesem Strich, der durch die Wirkung der Hilfsplatte H sehr schmal erscheint, erblickt man das von der oberen Hälfte des Strahlenbüschels erzeugte Interferenzbild, das wegen seiner Unveränderlichkeit die Nullstellung des Apparates bezeichnet, unter dem Trennungs-

strich dagegen das bewegliche Interferenzbild. Durch Drehen an der Schraube des Kompensators, durch den das Interferometer sich wesentlich von Rayleigh's mit Präzisions-Manometern ausgerüstetem Apparate unterscheidet, kann man nun leicht die zwei schwarzen Streifen, die das Maximum nullter Ordnung, den weißen Mittelstreifen, begrenzen, in dem oberen und unteren Bilde genau auf Koinzidenz einstellen; die bunten Streifen, die Spektra erster, zweiter usw. Ordnung sind für die Beurteilung der Einstellung im allgemeinen nicht so wichtig¹⁰⁾.

Aus dem soeben beschriebenen „langen“ Interferometer ist durch Anwendung des Prinzips der sogenannten Autokollimation, d. h. der Vereinigung von Kollimator und Fernrohr in einem Teile, das tragbare Interferometer entstanden. Durch dessen Objektiv werden die Strahlen auf dem Hinwege zum Spiegel parallel, kehren an diesem um und werden auf dem Rückwege durch das Objektiv wieder konvergent. Die Brennebene des Objektivs enthält nebeneinander den sehr fein verstellbaren Spalt und das Zylinderokular. Die Gaskammern werden zweimal durchsetzt, ebenso die Kompensatorplatten; die beugende Doppelblende wurde in oder dicht an die Spiegelebene (siehe S in Fig. 4) gelegt. Als Lichtquelle dient hier ein mit dem Fernrohr fest verbundenes Osmiumlämpchen, dessen Faden auf dem Spalt quer abgebildet wird.

Das Wasserinterferometer endlich ist in Anlehnung an das tragbare Gasinstrument konstruiert worden. Der Raum, in dem bei diesem die 10 cm langen Gaskammern angeordnet sind, nimmt nun das Temperierbad auf, in das die Versuchs- und Vergleichswasserkammern (Fig. 6) von oben her eingehängt sind. An die parallele Ausrichtung und die Spannungsfreiheit der Fensterplatten, durch die jedes Strahlenbüschel zweimal hindurchtreten muß, werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Da die Kammern hier von der oberen Hälfte des Strahlenbüschels durchsetzt werden, erzeugt die untere Hälfte die unveränderliche Nullerscheinung (Vergleichsspektrum).

Werden die beiden Hälften der Doppelkammer mit der gleichen Lösung gefüllt, so erzeugt die obere Hälfte des Strahlenbüschels genau dasselbe Beugungsspektrum wie die untere (Nullage); enthält jedoch die eine Kammer z. B. eine stärkere Lösung wie die andere, so besteht wie oben zwischen den beiden Anteilen

¹⁰⁾ Vgl. jedoch hierzu R. Marc, Chem.-Zeitung 36, 537 (1912).

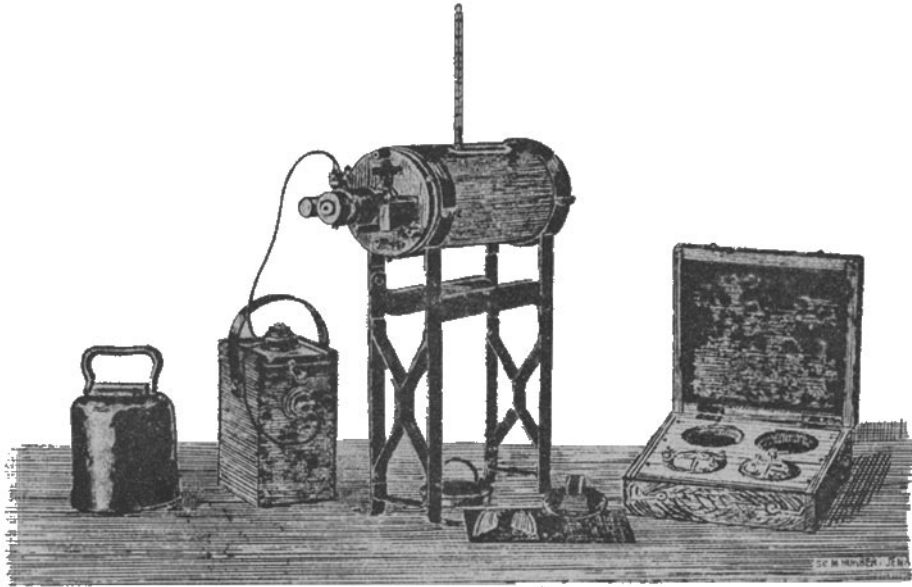


Fig. 5 (etwa $\frac{1}{12}$ natürl. Größe)

Das Wasserinterferometer mit allem Zubehör.

Die Figur zeigt von links nach rechts: die Schutzkappe mit dem Handgriff, den Akkumulator mit Leitungsschnur und Steckkontakt, das Interferometer auf seinem Gestell mit Thermometer, eine einzelne Wasserkammer mit zwei halbkreisförmigen Glasdeckeln und schließlich den Behälter für vier Wasserkammern von 5, 10, 20 und 40 mm Schichtdicke.

des oberen Strahlenbüschels ein Unterschied in der optischen Weglänge, und infolgedessen hat das obere Spektrum im Gesichtsfelde ein anderes Aussehen und eine andere Lage wie das untere. Gleicht man durch eine langsame Drehung der einen Kompensatorplatte mit Hilfe der Mikrometerschraube den optischen Wegeunterschied wieder aus, so nimmt das obere Spektrum allmählich wieder genau dieselbe Lage und Erscheinung an wie das untere. Das Messen mit dem Kompensator stellt also eine Nullmethode dar und führt erfahrungsgemäß bei den verschiedensten Beobachtern zu sehr gleichmäßigen und genauen Ergebnissen.

Um von einer Probe zur nächsten überzugehen, entleert man die Versuchskammer mittels einer 5 ccm-Pipette mit Gummibirne, entfernt die in den Ecken noch verbliebenen Tropfen mittels eines Stäbchens aus Filterpapier, füllt die Kammer mit der neuen Probe, entleert und trocknet wieder und füllt ein zweites Mal. War die Probe gut vortemperiert, so kann man nach Umrühren mit einem Glasstäbchen sogleich messen; andernfalls sind die Streifen noch gekrümmt oder schräg und zeigen so an, daß die Probe die Temperatur des Vergleichs- und des Temperierwassers noch nicht angenommen hatte, ein leicht zu erkennendes War-

nungszeichen, dessen Nichtbeachtung unweigerlich Meßfehler zur Folge haben würde.

Wie sehr ruhendes Wasser zur Schichtenbildung neigt, kann man verfolgen, wenn man den Glasdeckel abnimmt und so die Verdunstung wirken läßt.

An Stelle eines Glasdeckels, der die Verdunstung zwar sehr vermindert, aber doch auf die Dauer nicht verhindert, könnte man eine Schicht Paraffinöl auf das Vergleichswasser aufgießen, alsdann ist selbst nach mehreren Stunden keine meßbare Spur von Verdunstung zu erkennen.

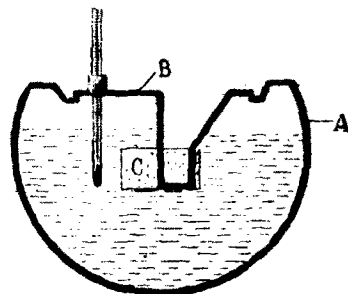


Fig. 6

Querschnitt durch die Einzelkammer B und das Temperierbad A.

Bei dem raschen Temperatenausgleich, den die metallenen Wasserkammern gewährleisten, genügt es, die Temperatur des Temperierwassers zu bestimmen; es ist zu empfehlen, diese Temperatur immer unter derjenigen des Beobachtungsraumes zu halten, damit nicht durch Kondensation von Wassertröpfchen an den Glasdeckeln der Kammern merkliche Meßfehler entstehen. Neben der Doppelkammer, deren eine Hälfte mit der Vergleichslösung zu füllen ist, hat sich auch eine Einzelkammer gut bewährt, die nur die Probe aufnimmt, während als Vergleichslösung dann die Füllung des Temperierbades, etwa $\frac{3}{4}$ Liter, dient, die gegen Verdunstung und Verunreinigung durch etwa verspritztes Versuchswasser vermöge der Gestaltung des die Versuchswasserkammer bildenden Gußstückes völlig gesichert ist. Die zu untersuchende

Probe wird also von allen Seiten vom Temperierwasser umspült, was einen sehr raschen Temperatenausgleich sichert. Solange es der Vorrat und die Natur der Vergleichslösung zuläßt, arbeite man mit der Einzelkammer. Die Doppelkammer dagegen ist unentbehrlich, falls von der Vergleichslösung nur einige Kubikzentimeter zur Verfügung stehen, und falls man den Meßbereich des Interferometers künstlich erweitern muß.

Dieser stellt den größten Brechungsunterschied dar, den man noch mit dem Interferometer messen kann. Der Meßbereich ist um so größer, je kürzer die Wasserkammer ist, d. h. je weniger genau die Messung ist. Ueber den Zusammenhang zwischen Kammerlänge, Meßbereich und Meßgenauigkeit gibt die Tabelle Auskunft.

Länge der Kammern	Meßbereich Δn	Fehlergrenze δn
5 mm	$\Delta n = \text{ca. } 0,0135$ oder 8 % NaCl	$\delta n = \text{ca. } 3 \times 10$ oder 0,003 % NaCl
10 mm	$\Delta n = \text{ca. } 0,00675$ oder 4 % NaCl	$\delta n = \text{ca. } 1,5 \times 10$ oder 0,0015 % NaCl
20 mm	$\Delta n = \text{ca. } 0,0034$ oder 2 % NaCl	$\delta n = \text{ca. } 8 \times 10$ oder 0,0008 % NaCl
40 mm	$\Delta n = \text{ca. } 0,0017$ oder 1 % NaCl	$\delta n = \text{ca. } 4 \times 10$ oder 0,0004 % NaCl

Für die Wahl der Kammerlänge ist die erforderliche Meßgenauigkeit maßgebend. Erweist der Meßbereich sich in einem Falle als nicht ausreichend, so muß man sich helfen, wie der Geodät bei der Messung einer Strecke sich

hilft, die länger als seine Meßkette ist, d. h. man vergleicht die zu starke Lösung mit einer schwächeren, die ihrerseits mit dem Lösungsmittel verglichen wird. So kann man den Meßbereich künstlich erweitern.

Ueber den emulsoiden Zustand, nebst Bemerkungen zur allgemeinen Systematik der Kolloidzustände.

Von Wo. Ostwald (Leipzig).

1 Die Auffassung typisch kolloider Systeme als mehrphasige Dispersoide führt bekanntlich zu systematischen Konsequenzen, welche u. a. in der Formart von disperser Phase und Dispersionsmittel ein wichtiges Einteilungsprinzip erblicken. Es ergibt sich insbesondere zu nächst mit theoretischer Notwendigkeit die Forderung nach drei Arten flüssiger Kolloide, den Suspensoiden, Emulsoiden und den kolloiden Schäumen. Grobdisperse Systeme dieser drei Arten sind allgemein bekannt, weniger selbstverständlich erscheint die Existenz dieser drei Dispersoidsorten bei höheren speziell kolloiden Dispersitätswerten. Im speziellen besteht eine Meinungsverschiedenheit in folgender Beziehung. An der Existenz von Suspensoiden,

d. h. festflüssigen Dispersoiden von kolloidem Dispersitätsgrade zweifelt heute kaum ein Kolloidforscher mehr. Wohl aber ist die Frage nach dem Auftreten und der Beschaffenheit von kolloiden Emulsionen ein noch immer mit sehr verschiedenen Resultaten erörterter Punkt der Diskussion. Im besonderen hat die Charakterisierung des Verfassers, welche die mit „lyophil“ bezeichneten Kolloide als Emulsioide definierte, neben mannigfaltiger Zustimmung auch Widerspruch gefunden. Abgesehen nun davon, daß eine Erledigung dieser Frage von erheblicher Bedeutung für die Kolloidchemie wäre, haben sich auch einige Mißverständnisse über die diesbezüglichen Anschauungen des Verfassers in der Literatur verbreitet. Es ist auch