

Die Messung kleiner Konzentrationsänderungen in Salzlösungen mittels des Flüssigkeitsinterferometers von Zeiss und seine Anwendbarkeit zur Bestimmung der Überföhrungszahl.

Von

Hermann Schmeel.

Einleitung.

Eine zuerst von NOYES und SAMMET¹⁾ eingeföhrte Anordnung, nämlich die Verwendung einer Silberanode und einer Chlorsilberkathode, ermöglicht, die Bestimmung der Überföhrungszahl (Ü.-Z.) von Chloriden auf eine einfache Messung der Konzentrationsänderung zurückzuführen. In dieser Weise sollten die Überföhrungszahlen (Ü.-Zn.) in Lösungen verschiedener Konzentrationen bestimmt werden. Zur Messung der Konzentrationsänderung wurde aus Gründen, die im folgenden noch eingehend dargetan werden, das Flüssigkeitsinterferometer von ZEISS herangezogen. Doch bedeutete die Einführung dieses Instrumentes eine starke Verschiebung im Thema der Arbeit. Die interferometrische Methode machte namentlich anfänglich erhebliche Schwierigkeiten. Dementsprechend nimmt den Hauptteil dieser Arbeit die Schilderung der Versuche mit dem Interferometer ein, wobei dessen Eichung für Chlorkaliumlösungen in den Mittelpunkt gerückt ist. Die Überföhrungsversuche konnten schließlich, da die Untersuchung am Mobilmachungstage (2. August 1914) abgebrochen werden mußte, nicht mehr zu Ende geföhrt werden.

Für das zunächst ganz allgemeine Problem, zum Zweck der Bestimmung der Ü.-Z. Konzentrationsänderungen in möglichst einfacher Weise und mit möglichst großer Genauigkeit zu ermitteln, kamen offenbar vor Allem Differenzmethoden in Frage. Deshalb

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 49 (1903).

wurde ein Vergleich solcher Methoden mit der meist geübten Bestimmung der Konzentrationsänderung durch Analyse und nachfolgende, zweimalige Wägung vorgenommen.

Das Resultat dieser Prüfung ist in den unten folgenden Tabellen zusammengefaßt. Den einmal für 2 normale, dann für $\frac{1}{10}$ normale Chlorkaliumlösung gegebenen Werten liegt die Annahme einer Konzentrationsänderung von nur 1% der ursprünglichen zugrunde. Denn die Hauptfehlerquelle bei Überführungsversuchen bilden Diffusions- und Konvektionsvorgänge, deren Auftreten durch lange Versuchsdauer und hohen Effekt¹⁾ begünstigt wird. REINHOLD²⁾ gibt als höchsten Wert des Effektes bei sehr zweckmäßig gebauter Apparatur (Windungen, berechnete Größenverhältnisse) 6% an. Bis zu diesem Wert hätte ich also immerhin bei Berechnung der Tabellen gehen können; die Möglichkeit der bequemen Umrechnung der für 1% gegebenen Zahlen auf jede beliebige Konzentrationsänderung ließ mich letzteren Wert vorziehen. Die alsdann mit verschiedenen Hilfsmitteln bei jeweils bezeichneten Voraussetzungen erreichbare Genauigkeit ist der 6. Kolumne der Tabellen I u. II zu entnehmen.

In allen Fällen, in denen es bei 1% Effekt möglich ist auf 4‰ genau zu arbeiten, habe ich diese Genauigkeit auch angenommen und die übrigen Daten auf Grund dieser Annahme berechnet.

Zur Berechnung der Zahlen dienten im Einzelnen folgende Überlegungen:

1. Bei der gewöhnlichen Ausführung der ZEISS'schen Flüssigkeitsinterferometers ist die Einrichtung so getroffen, daß eine der Ablesung von 10 Trommelteilen entsprechende Verstellung des Kompensators die optische Weglänge auf der Kompensatorseite um 1λ , für Licht mittlerer Wellenlänge³⁾ also um ca. $\frac{3}{4} \times 600 \mu\mu$, verändert. Hierbei ist der Brechungsindex der Salzlösung zu rund $\frac{4}{3}$ gesetzt. Nehmen wir nun an, eine ebensogroße Änderung der optischen Weglänge werde durch Eintritt einer Konzentrationsänderung in einer der Trogkammern bewirkt: Sind diese Kammern $1 \mu\mu$ lang und ist die resultierende Änderung des Brechungsindex = Δn , so wird, da jede Kammer vom Lichte 2 mal durchsetzt wird, die

1) „Effekt“ = Änderung der Konzentration in % der ursprünglichen bei Annahme gleichmäßiger Verteilung der vom Überführungsversuch bewirkten Konzentrationsverschiebung über den ganzen Elektrodenraum.

2) W. REINHOLD. „Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Konzentration und der Wahl des Lösungsmittels“; Dissertation Freiburg. Leipzig, bei WILHELM ENGELMANN, 1910.

3) In Salzlösung.

Änderung der optischen Weglänge ausgedrückt werden durch $2\Delta'n.l$; nach Voraussetzung setzen wir nun

$$(6) \quad \lambda = 2\Delta'n.l$$

und können daraus $\Delta'n$ als die einer Ablesung von 10 Trommelteilen, oder $\Delta'n$ als die einer solchen von 1 Teil entsprechende Änderung des Brechungsindex berechnen. Für einen 2 cm langen Trog ergibt eine Rechnung z. B. den Wert:

$$(7a) \quad \Delta'n_{2\text{ cm}} = 1,12 \cdot 10^{-6}$$

Für den 4 cm langen Trog erhalten wir dann

$$(7b) \quad \Delta'n_{4\text{ cm}} = 0,56 \cdot 10^{-6}.$$

Andererseits finden wir durch den Versuch im Verlaufe dieser Arbeit die „Empfindlichkeit“ des Interferometers (Ablesung für 1 ‰ absolute Konzentrationsänderung¹⁾) für den 4 cm-Trog zu 2100²⁾ Trommelteilen bei ca. 2 normaler KCl-Lösung. Eine Konzentrationsänderung von 1 ‰ absolut bedeutet aber in 2 normaler KCl-Lösung, wie sich unter Zuhilfenahme des spezifischen Gewichtes annähernd berechnen läßt, eine Änderung der Normalität (μ) um $\pm 0,146$; und aus der Normalität bzw. ihrer Änderung läßt sich nach Gleichungen, die von BENDER³⁾ herrühren, schließlich der Brechungsindex bzw. seine Änderung für Licht bestimmter Wellenlänge⁴⁾ berechnen. Man kann also die oben theoretisch gefundenen „Werte eines Trommelteiles“ in Einheiten des Brechungsindex mit unserem praktischen Resultat vergleichen.

Zu diesem Zweck berechnen wir aus den zwei Formeln BENDER's:

$$n_{H_\alpha} = \text{Wasser}_{H_\alpha} + 0,0096895 \mu - 0,00025820 \mu^2 \quad \text{und}$$

$$n_{H_\beta} = \text{Wasser}_{H_\beta} + 0,0101226 \mu - 0,00031855 \mu^2$$

$\frac{dn}{d\mu}$ für $\mu = 2$ und H_α bzw. H_β und ermitteln daraus durch lineare Interpolation den Wert dieses Quotienten für $\lambda = 600 \mu\mu$ (d. i. die unseren theoretischen Betrachtungen zugrunde liegende mittlere Wellenlänge

in Luft). Da $H_\alpha = 656 \mu\mu$, $H_\beta = 486 \mu\mu$, ferner $\frac{dn}{d\mu} (\mu = 2, H_\alpha) =$

0,008657, $\frac{dn}{d\mu} (\mu = 2, H_\beta) = 0,008848$, so ergibt sich $\frac{dn}{d\mu} (\mu = 2;$

1) Gemessen als ± 1 g in 100 g KCl-Lösung.

2) Seite 64.

3) DRUDES Annalen [4] 2, 186 (1900).

4) Hier natürlich Wellenlängen in Luft! Entsprechend wird weiter unten $\frac{dn}{d\mu}$ für $\lambda = 600$ und nicht $\frac{3}{4} \cdot 600 \mu\mu$ interpoliert.

$\lambda = 600 \mu\mu) = 0,00872$. Demnach entspricht unserer errechneten Normalitätsänderung eine Änderung des Brechungsindex von ± 127 Einheiten der 5. Dezimale, oder es ist eine Ablesung von 2100 Trommelteilen mit dem 4 cm-Trog einer Bewegung des Brechungsindex von 1270 Einheiten der 6. Dezimale äquivalent. Dann ist ein Trommelteil = 0,607 solcher Einheiten. In der obigen Schreibweise des Textes heißt das:

$$(8a) \quad \Delta n_{2 \text{ cm}} = 1,21 \cdot 10^{-6}$$

$$(8b) \quad \Delta n_{4 \text{ cm}} = 0.607 \cdot 10^{-6}$$

Versuch und theoretische Berechnung stimmen, wie man sieht, ziemlich überein.

In der Vergleichung der Methoden der Konzentrationsbestimmung (Tabellen I und II auf Seite 7 und 8) rechne ich nun nicht mit den theoretischen „Werten eines Trommelteiles“, wie sie oben unter (7 a) und (7 b) gegeben sind, sondern bereits mit den soeben unter (8 a) und (8 b) angeführten Zahlen (speziell derjenigen für den 2 cm-Trog). Es wäre ja auch irreführend, die Vergleichung mit den (zugunsten des Interferometers färbenden) theoretischen Werten vorzunehmen, während alle anderen Angaben für in der Praxis bereits mehr oder weniger erprobte Instrumente gelten.

Bei dieser Berechnung wurden wiederum die Gleichungen BENDER'S herangezogen. Doch verzichtete ich für diese Überschlagsrechnung auf die Interpolation und entnahm $\frac{dn}{d\mu}$ direkt der Gleichung für $n_{H\alpha}$.

Nach dieser ergab sich $\frac{dn}{d\mu}$, d. i. der physikalischen Bedeutung nach die Änderung von n für die Änderung der Normalität um die Einheit, für $\mu = 2$ bereits oben zu 0,0086567; für $\mu = \frac{1}{10}$ erhält man den Wert 0,0096379. In den Tabellen wird ein „Effekt“ von 1 0/0 vorausgesetzt. Dieser bedeutet für eine 2-normale Chlorkaliumlösung eine Veränderung von n gleich $\pm 0,000173$, für eine $\frac{1}{10}$ -normale Lösung von $\pm 0,0000096$. Dann beträgt schließlich die Ablesung:

Für 1 0/0 Effekt: / 2 normale KCl-Lsg: ca. 143 Trommelteile.
 \ $\frac{1}{10}$ normale KCl-Lsg: ca. 7,9 Trommelteile.

Die erreichbare Genauigkeit wurde aus diesen Werten und der von LÖWE¹⁾ zu $\frac{1}{2}$ Trommelteil angegebenen Einstellungsgenauigkeit errechnet. Als Volumen des Elektrodenraumes figurirt die annähernde Größe der Trogkammer. Die Versuchsdauer ist in will-

1) F. Löwe, Ph. Ztschr. 11, S. 1047, 1910. Ders., Ztschr. f. Instr.-Kd. 30, S. 321, 1910.

kürlicher Einheit gleich 1 gesetzt. Sie ist im übrigen für zwei verschiedene Instrumente bei den sonst gleichen Bedingungen (gleicher Effekt), die für die Berechnung der Tabellen eingehalten wurden, dem Volumen des Elektrodenraumes proportional. Es wird deshalb auch im folgenden bei der weiteren Besprechung der Tabellen stets nur die Begründung für die Größenverhältnisse des Elektrodenraumes gegeben.

2. Der Hallwachstrog erfordert Messung des doppelten Ablenkungswinkel α der homogenen Lichtstrahlen von ihrer Richtung. Die Änderung des Brechungsindex wird daraus berechnet nach der Formel:

$$(9) \quad (n - n_0) = \frac{\sin^2 \alpha}{(n + n_0)}.$$

Bei Beobachtungen wird $(n + n_0)$ in erster Annäherung als bekannt angenommen; für eine Umkehr der Formel zur Berechnung von α setzte ich $(n + n_0) = 2n_0 + (n - n_0)$, wobei ich den Wert für n_0 den BENDER'schen Gleichungen entnahm; $(n - n_0)$ ist ja aus den Betrachtungen unter 1. bekannt. Die Genauigkeit ist ermittelt unter der Annahme, daß noch ein Winkel von $1/2'$ ablesbar sei. Entsprechend dem Bau der Formel zeigt sich in letzteren Werten die bemerkenswerte Tatsache einer geringeren Abnahme der Genauigkeit als beim Interferometer, wenn man von konzentrierten zu verdünnten Lösungen übergeht. Als Volumen des Elektrodenraumes ist das zur ausreichenden Füllung einer Kammer des Doppeltroges nötige Lösungsquantum angegeben.

3. Wage: a_1 physikalische Wage, Wägung. Daten gemäß einer Anzeige von BUNGE-Hamburg. Der Elektrodenraum muß 0,250 g KCl enthalten, wenn eine Änderung des Salzgehaltes um 0,00250 g (welche auf 4 ‰ bestimmbar ist; siehe Tabelle I) gleich 1 ‰ sein soll. Volumen daher $\frac{1000}{n \cdot \text{KCl}} \cdot 0,250 \text{ cm}^3$. (n = Normalität).

a_2 Dieselbe, Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Die Änderung des sp. G. für die unter 1. berechneten Normalitätsänderungen ist mit wohl hinreichender Genauigkeit aus einer von BENDER gegebenen Gleichung berechnet. Der Elektrodenraum hat (mindestens) die Größe des Pyknometers.

b: analytische Wage, Wägung. Berechnung sinngemäß der bei der physikalischen Wage durchgeführten.

4. Pulfrich-Refraktometer: Die unter 1. für 1 ‰ Effekt berechnete Differenz der Brechungsindices gibt mit Hilfe der dem Instrumente beigegebenen Tabellen für die Funktion $\sqrt{N^2 - \sin^2 e} = n$,

worin N und n die Brechungsindices des Prismenglases bzw. der gemessenen Lösung, e den Ablenkungswinkel des Lichtes bezeichnen, den Betrag des Unterschiedes in e für verschieden konzentrierte Lösungen (verschiedenes n). Diese Differenz ist nur für den Fall der 2 normalen KCl-Lösung gebracht; für $1/10$ normale Lösung würde der Winkel und damit die Genauigkeit noch geringer ausfallen. Die Ablesegenauigkeit für Differenzmessungen ist beim Pulfrich-Refraktometer $\pm 0,1'$. Der Inhalt des Elektrodenraumes ist gleich dem Inhalt einer Hälfte des Prismenaufsatzes zu setzen.

5. Leitfähigkeitsmessung: Die Annahme der Vergleichbarkeit verschieden großer spezifischer Leitfähigkeiten (κ) auf $1/100$ genau und die für $1/10$ Effekt aus Kohlrauschs „Lehrbuch der praktischen Physik“ entnommene Änderung von κ für diesen Fall liefert die errechnete Genauigkeit; für $1/10$ normale KCl-Lösung unterblieb aus entsprechenden Gründen wie beim Pulfrich-Refraktometer eine Angabe.

Das Vorstehende möge genügen, die Ableitung der Zahlenwerte in den nun folgenden Tabellen zu erläutern. Wir wollen alsbald versuchen, an ihrer Hand uns über Vorzüge und Nachteile der verschiedenen aufgeführten Meßmethoden klar zu werden:

(Tabelle nächste Seite!)

Im allgemeinen bestimmt die Wahl des Meßinstrumentes die Versuchsanordnung. Zweckmäßig gewählt ist im Hinblick auf ein bestimmtes Ziel ein Meßinstrument dann, wenn seine Vorzüge, seine Meßgenauigkeit, nicht hinfällig gemacht werden durch die bei seiner Anwendung notwendig auftretenden Versuchsfehler. Vorstehende Tabellen geben dementsprechend nur ein einseitiges Bild der mit den angeführten Instrumenten zu erwartenden Resultate. Lediglich die Messungsgenauigkeit der angegebenen Instrumentarien findet ihren Ausdruck; ob diese im Hinblick auf die Versuchsführung auch ausgenützt werden kann, muß von Fall zu Fall geprüft werden. Immerhin genügen die Zusammenstellungen sehr wohl zu einer vorläufigen Ausscheidung der brauchbarsten Instrumente: In Konkurrenz treten nur Wage, Interferometer und Doppeltrogrefraktometer (Hallwachstrog). Aus rein äußerlichen Gründen lasse ich das an sich recht brauchbare, letztgenannte Instrument ausscheiden und betrachte im folgenden lediglich das Problem der Messung einer Konzentrationsänderung mit analytischer Wage einerseits, Flüssigkeitsinterferometer andererseits, und zwar unter der besonderen Voraussetzung, daß die Messung zur Ermittlung der Überführungszahl dienen soll. Auf die physikalische Wage ist

Tabelle I.

[2 normale KCl-Lösung; Effekt: 1 ‰; gleiche Apparatur und Stromstärke bei allen Instrumenten.]

Instrument: Bezeichnung, Aus- stattung, Verwendungsart	Zur Messung ge- langende Größe	An- genom- mene maxi- male Sicher- heit der Ab- lesung	Volumen eines Elek- troden- raumes cm ³	Ver- suchs- dauer in will- kür- lichen Ein- heiten (Interfe- rometer = 1)	Ge- nauig- keit ‰
Interferometer m. 2 cm langem Trog. Messg. d. Verschbg. d. Interferenzstrei- fen an Trommel u. Rechen	143 Trommel- teile	$\frac{1}{2}$ er Trom- melteil	ca. 5 cm ³ (Minimum als Optimum)	1	$3\frac{1}{2}$
Doppeltrogregrefrak- tometer ¹⁾ . Messg. d. 2fach. Lichtab- lenkg.	129'	$\frac{1}{2}$ '	ca. 30 cm ³ (Minimum als Optimum)	6	4
Physikalische Wäge. Direkte Wä- gung	Massenzu- wachs v. 0,00250 g	0,01 mg	ca. 1 $\frac{1}{2}$ cm ³	0,3	4
Dieselbe. Bestim- mung d. spez. Ge- wichtes	Änderung d. sp. Gew. um 0,9 mg. Im Pycnometer v. 2,5 cm ³ = 2,25 mg Gew. Ä.	0,01 mg	ca. 2,5 cm ³	0,5	$4\frac{1}{2}$
Gew. Analysen- wäge. Direkte Wä- gung	Massenzu- wachs v. 0,0250 g	0,1 mg	ca. 15 cm ³	3	4
Refraktometer n. PULFRICH. Messg. des Diffz.-Wkls. d. Ablkg. bei strfd. In- zidenz	2,1'	0,1'	ca. 5 cm ³ (Minimum!)	1	< 50
Leitfähigkeits- messung. Ver- gleichung 2er spez. Leitfähigkeiten auf 1 ‰	Änderung d. spez. Leit- fähigkeit * um 0,002 [* _{2n} = 0,202]	0,001 *	ca. 50 cm ³	10	50

1) W. HALLWACHS, Wied. Ann. d. Ph. 50, 577 (1893). Ders., Abhandlungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft „Isis“ in Dresden, 1898.

Tabelle II.

[$1/10$ norm. KCl-Lösung; Effekt: 1 ‰; gleiche Apparatur und Stromstärke bei allen Instrumenten.]

Instrument: Bezeichnung, Aus- stattung, Verwendungsart	Zur Messung ge- langende Größe	An- genom- mene maxi- male Sicher- heit der Ab- lesung	Volumen eines Elek- troden- raumes cm ³	Ver- suchs- dauer in will- kür- lichen Ein- heiten (Interfe- rometer = 1)	Ge- nauig- keit ‰
Interferometer m. 2 cm langem Trog. Messg. d. Verscbg. d. Interferenzstreifen an Trommel u. Rechen	7,9 Trommel- teile	$1/2$ er Trommel- teil	ca. 5 cm ³ (Minimum als Optimum)	1	64
Doppeltrogrefrak- tometer. Messung d. 2fach. Lichtab- lenkg.	13'	$1/2$ '	ca. 30 cm ³ (Minimum als Optimum)	6	< 40
Physikalische Wage. Direkte Wä- gung.	Massenzu- wachs v. 0,00250 g	0,01 mg	ca. 30 cm ³	6	4
Dieselbe. Bestim- mung d. spez. Ge- wichtes	Ändg. d. sp. G. u. 0,04 mg. Im Pykn. v. 60 cm ³ ca. $2\frac{1}{2}$ mg	0,01 mg	ca. 60 cm ³	12	4
Gew. Analysen- wage. Direkte Wä- gung	Massenzu- wachs v. 0,0250 g	0,1 mg	ca. 300 cm ³	60	4

die Untersuchung also ebenfalls nicht ausgedehnt: ihre Überlegenheit (allerdings nur, was eine direkte Bestimmung der Salzvermehrung, nicht aber, was die spezifische Gewichtsbestimmung betrifft) wird schon durch einen Blick in die Tabellen evident; umständlicher als ein Differenzmeßinstrument bleibt sie deswegen doch. Immerhin wird man bei den folgenden durch Gegenüberstellung der beiden in Betracht gezogenen Instrumente gewonnenen Ergebnissen daran denken müssen, daß der Unterschied in der Dauer der Versuche (dessen Bedeutung siehe Seite 2) für die Wage einerseits, das Interferometer andererseits, bei Verwendung der physikalischen Wage sich zugunsten des Wägungsverfahrens verschieben müßte. Ferner sei vorweg darauf hingewiesen, daß die für das Interferometer abgeleiteten Beziehungen auf eine Betrachtung des Hallwachstroses übertragen werden können;

es würde sich dann die Überlegenheit des Interferometers ihm gegenüber erweisen. Schließlich ist zu betonen: Die Tabellen wurden zwar nur für Chlorkaliumlösungen berechnet; die Gültigkeit der folgenden Betrachtungen ist dennoch allgemein; denn sie beschränkt sich auf die Ermittlung relativer Verhältnisse, die bei anderen Elektrolyten für die in Frage kommenden Instrumente ganz gleich liegen müssen.

Wir treten nun in eine Besprechung der Tabellen ein:

Die Waage gestattet die Ermittlung einer Konzentrationsänderung erstens durch Wägung des Salztrockenrückstandes, zweitens durch Wägung einer Fällung. Erstere Methode wird man wohl den Vorzug geben dürfen.

Für Überführungsversuche, die auf eine Wägung zurückgeführt werden sollen, hat nun schon REINHOLD eine Reihe Bedingungen aufgestellt.

In Gleichungsform schreibt er diese Ergebnisse, indem er mit i die Stromstärke, mit t die Zeit, mit N die Normalität, mit r den Gefäßradius bezeichnet:

$$(10a) \qquad i = \text{const.}$$

$$(10b) \qquad t = \text{const.}$$

$$(10c) \qquad N \cdot r^3 = \text{const.}$$

Wollen wir nun zu einem Schlusse über Vor- und Nachteile des Interferometers im Vergleich zur Waage kommen, so müssen für den Fall seiner Verwendung entsprechende Regeln aufgesucht werden:

Hierfür machen wir zuerst die Voraussetzung, daß die Apparatur für die Elektrolyse beim Übergang von einer Konzentration zur anderen beliebig abgeändert werden könne; das wird sicher der Fall sein, solange wir die Elektrolyse nicht im Interferometertröge selbst vornehmen. Die von REINHOLD unter Berücksichtigung der Erwärmung durch den Strom abgeleitete Gleichung $N \cdot r^3 = \text{const.}$, deren prinzipielle Gültigkeit auch für die interferometrische Messung selbstverständlich ist, kann dann eingehalten werden.

Weiter fordern wir eine durch alle Normalitäten gleichbleibende prozentische Genauigkeit in der Messung der Konzentrationsänderung. Diese ist nur möglich, wenn wir dafür sorgen, daß die Änderung des Brechungsindex bei allen Versuchen den gleichen absoluten Betrag erreicht. Nur dann hat die Ablesung am Interferometer stets den gleichen Wert und damit auch gleichbleibende Genauigkeit. Es ist ja oben schon gezeigt worden, daß die Ablesung am Interferometer der Änderung der optischen Weglänge, diese aber

der Änderung des Brechungsindex proportional ist. Die soeben erhobene Forderung wird bei der für kleine Messungsintervalle nahezu linearen Beziehung zwischen Brechungsindex und Konzentration also erfüllt, wenn nur dafür gesorgt wird, daß die Änderung der Konzentration, bezogen auf einen bestimmten konstanten Raum, bei allen Versuchen denselben absoluten Betrag ausmacht. Diesen Betrag nenne ich im folgenden „absoluten Effekt“. Das Interferometer erfordert danach zur Konstanz der Genauigkeit für alle Überführungsversuche, bei welcher Normalität sie auch angestellt werden, einen konstanten „absoluten Effekt“.

Da der „absolute Effekt“ offensichtlich dem Produkte $i \cdot t$ proportional ist, so haben wir mit Vorstehendem die von REINHOLD für die Verwendung der Wage abgeleitete Beziehung

$$(11) \quad i \cdot t = \text{const.}$$

bestätigt, oder, wie ebenfalls von REINHOLD entwickelt ist, in Verbindung mit der Bedingung $N \cdot r^3 = \text{const.}$, auch die Formeln

$$(11a) \quad i = \text{const.}$$

$$(11b) \quad t = \text{const.}$$

für die Verwendung des Interferometers gültig befunden.

Indessen haben diese Formeln bei Gebrauch des Interferometers wesentlich andere Konsequenzen als bei Anwendung der Wage: Angenommen wir hätten die Meßleistung des Interferometers für konzentrierte Lösungen befriedigend gefunden, so würde es beim Übergang zu verdünnteren Lösungen nur dann ausreichend bleiben, wenn einer progressiven Erhöhung des prozentischen Effektes nichts im Wege steht. Denn wenn der „absolute Effekt“ im oben definierten Sinne erhalten bleiben muß, so steigt notwendig der prozentische Effekt (Effekt schlechtweg) im Maße der Verdünnung. Ist er z. B. bei 2 normaler Lösung und befriedigendem Arbeiten des Interferometers noch 1% gewesen, so müßte bei 0,1 normaler Lösung ein Effekt von 20% angewendet werden. Derartige Effekte sind aber bei Überführungsversuchen nicht möglich, und es erhebt sich die Frage, ob wir in ihrer Notwendigkeit nicht einen erheblichen Nachteil des Interferometers gegenüber der Wage erblicken müssen. Denn obzwar diese zur Erzielung konstanter Genauigkeit bei verschiedenen Konzentrationen ebenfalls ein bestimmtes Minimum an Masse zur Wägung erfordert, so kann bei ihr dennoch eine Erhöhung des Effektes vermieden werden, indem der Elektrodenraum vergrößert wird; denn hier tut die Raumvergrößerung der Genauigkeit der Messung keinen Abbruch, wie es bei der interferometrischen Methode der Fall sein würde, weil das Lösungsmittel ja vor der Wägung ausgeschieden wird.

Mankann den vorstehenden Betrachtungen folgende Fassung geben:

Während die Forderung gleichbleibender Genauigkeit durch alle Konzentrationen bei der Wage ein Hinausrücken der Elektrodenraumbegrenzung nicht verbietet, ja wünschenswert macht, ist mit einer solchen Vergrößerung beim Interferometer nichts zu gewinnen. Für seinen Elektrodenraum gilt vielmehr die Bedingung:

$$(12) \quad v = \text{const.}$$

Nur eine untere Grenze besteht, die gegeben ist durch das Minimum von Flüssigkeit, dessen man zur Anwendung des Interferometers bedarf; diese ist gleichzeitig das Optimum, da bei ihrer Einhaltung auch die Versuchsdauer ein Minimum wird.

Kehren wir nun zu der schon gestreiften Frage zurück, ob das in der nunmehr gebrachten Formulierung begründete Anwachsen des Effektes mit zunehmender Verdünnung tatsächlich geeignet ist, die Verwendbarkeit des Interferometers zu beschränken:

Wir nehmen dazu an, und diese Annahme ist speziell bei verdünnten Lösungen erlaubt, während sie für konzentrierte Lösungen nach den im Hauptteil niedergelegten Erfahrungen vielleicht nicht statthaft sein dürfte, bei dem Interferometer-Versuche von Tabelle II oben werde mit einem vier cm langen Troge gemessen. Das verbessert die in der Tafel angegebene Genauigkeit ohne weiteres auf rund 32 $\frac{0}{100}$. Die Genauigkeit der analytischen Wage, die ebenda zu 4 $\frac{0}{100}$, also annähernd 8fachem Betrage berechnet ist, würde unter diesen Umständen von dem Interferometer erst bei Anwendung eines Effektes von 8 $\frac{0}{100}$ erreicht. Da das Volumen des Elektrodenraumes nicht verkleinert werden kann, ist diese Effekterhöhung nur durch Verlängerung der relativen Versuchsdauer (gegenüber einem mit gleicher Stromstärke durchgeführten Wägungsversuch) aufs 8fache zu erzielen.

Um hinsichtlich der Genauigkeit der Wage ebenbürtig zu sein, erfordert demnach das Interferometer bei $\frac{1}{10}$ normaler Lösung, wie aus der Tabelle II entnommen werden kann, zwar nur den 7,5. Teil der Versuchsdauer, aber den 8fachen Effekt. In einem Zahlenbeispiel:

Tabelle III.

		a	b
	Wage:	Interferometer: (m. 4 cm-Trog)	Interferometer: (2 cm-Trog)
Versuchsdauer	7,5 Stunden	1 Stunde	1 Stunde
Effekt	1 $\frac{0}{100}$	8 $\frac{0}{100}$	16 $\frac{0}{100}$
Genauigkeit	4 $\frac{0}{100}$	4 $\frac{0}{100}$	4 $\frac{0}{100}$
Lösungsmenge	300 cm ³	5 cm ³	2 $\frac{1}{2}$ cm ³
			13*

Nun hat REINHOLD zwar als Maximalwert für die Größe des Effektes 6 % angegeben. Aber diese Größe ist gefunden für mehrstündige Versuche; es ist durchaus nicht nötig, daß dieser Wert bei der starken Abhängigkeit besonders der Konvektionsgefahr von der Zeit auch für einen abgekürzten Versuch innegehalten werden muß. Vielmehr spricht alles dafür, daß man alsdann den Effekt erhöhen dürfen. Berücksichtigt man dies, so zeigt sich die Gefahr eines hohen Effektes in milderem Lichte. Immerhin ist der Betrag von 8 % wohl zu hoch, wählt man für ihn das von REINHOLD vorgeschlagene Maximum mit 6 %, so sinken Versuchszeit aber auch Genauigkeit auf $\frac{6}{9}$ ihrer Beträge; letztere erreicht dann nur noch $5\frac{1}{2}\%$. Da wir für einen Wägungsversuch die entsprechenden Änderungen eintreten lassen müssen, um ebenfalls nur $5\frac{1}{2}\%$ Genauigkeit zu behalten, bleibt das Verhältnis der Versuchszeiten zu 1 7,5 erhalten. Der Effekt für den Interferometer-Versuch beträgt allerdings hierbei relativ zum Wägungsversuch das 8fache. Doch kann ohne weiteres nicht gesagt werden, daß eine relativ so hohe Vergrößerung des Effektes nicht erlaubt sei; denn absolut genommen erreicht ja der Effekt eben erst das von REINHOLD für einen 6mal längeren Versuch berechnete Maximum.

Unser Resultat (vorläufig aber mit der Beschränkung auf verdünnte, $\frac{1}{10}$ normale Lösungen) läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Führt man Überführungsversuche in äußerlich gleichen Apparaturen mit gleichen Stromstärken durch, unter der einzigen Voraussetzung, daß die bewirkte, in beiden Fällen auf das mögliche Minimum beschränkte Konzentrationsänderung einmal mit der Wage, das andere Mal mit dem Interferometer (4 cm-Trog) beidemale aber mit gleicher Genauigkeit gemessen werde, so wird der zur Messung mit letzterem führende Versuch siebenmal rascher beendet sein, als der zur Ausführung mit der Wage bestimmte, wofür allerdings bei dieser infolge beliebiger, natürlich praktisch begrenzter Ausdehnung des Elektrodenraumes der Effekt vielmals (jedoch nicht gut mehr als 8mal) kleiner bleiben kann. Letzterer Vorzug der Wage bleibt aber insofern weniger erheblich, als die Abkürzung der Versuchsdauer bei Messung mit dem Interferometer an sich höhere Effekte gestatten wird. Dazu kommt als Moment für dieses noch das Wegfallen jeglicher analytischer Operationen nach Beendigung der Elektrolyse und die kleinere Apparatur bzw. Flüssigkeitsmenge.

Was nun dieselbe Betrachtung für die Normalität 2 (allgemein für konzentrierte Lösungen) betrifft, so findet sich bei Inanspruchnahme des 4 cm langen Troges (dessen Verwendung in diesem Gebiete freilich Schwierigkeiten begegnet, die ihre Erwähnung später finden müssen), durchaus das für verdünnte Lösungen oben dargelegte Resultat. Vorteilhafter ist die Anwendung des Interferometers sogar noch dadurch, daß nunmehr zur Erzielung gleicher Genauigkeit mit der Wage keine Effekterhöhung mehr nötig ist! Im Gegenteil ist die Genauigkeit der Wage bereits mit geringerem Effekt zu erreichen, wobei die Versuchsdauer wieder nur wie bei $\frac{1}{10}$ normaler Lösung nur ca. $\frac{1}{7}$ oder $14\frac{1}{2}\%$ der für die Wage benötigten erreicht. Man kann also in diesem Gebiete mit dem Interferometer die Genauigkeit der Wage noch mehr übertreffen, wenn man die Versuchsdauer erhöht; diese ist beispielsweise bei der doppelten Genauigkeit (dem doppelten Effekt) immer erst = ca. 29% derjenigen eines Wägungsversuches.

Die bisher auf verdünnte Lösungen beschränkten Darlegungen von oben gelten also für die Anwendung des Interferometers bei Überführungsversuchen ganz allgemein mit dem einzigen nach der Sachlage ja zu erwartenden Zusatz, daß die Differenz in dem zur Erzielung gleicher Genauigkeit notwendigen Effekt für den Wägungsversuch einerseits, solchen mit dem Interferometer andererseits mit wachsender Konzentration abnimmt und bei der Normalität 2 bei Verwendung des 2 cm-Troges annähernd gleich Null ist. Oberhalb dieser Konzentration wäre dementsprechend noch mit einer weiteren Verbesserung für das Interferometer zu rechnen.

Unsere Untersuchung führt also kurz rekapituliert zu folgendem Ergebnis:

Für Verwendung des Interferometers bei Überführungsmessungen soll erstens die Bedingung $N \cdot r^3 = \text{const.}$ eingehalten werden, wie sie REINHOLD bereits für die Ausführung derartiger Untersuchungen mit Hilfe der Wage gefunden hat; zweitens bestehen auch die ebenda bewiesenen Forderungen: $i = \text{const.}$, $t = \text{const.}$ unverändert fort. Mit der ersten Gleichung durchaus nicht im Widerspruch steht die für das Interferometer besonders abgeleitete Forderung eines konstant gehaltenen Elektrodenraumes, wie sie sich in der Formel $v = \text{const.}$ darstellt. Die Abkürzung der Versuchsdauer, die in letzterer Formel ihre Erklärung findet, bedeutet einen Vorzug des Interferometers gegenüber der Wage, der allerdings im Falle der Forderung gleicher Genauigkeit mit

dieser im Gebiete verdünnter Lösungen nur durch eine Erhöhung des Effektes erwirkt werden kann. Auf alle Fälle erscheint aber eine Prüfung der interferometrischen Methode der Messung der Überföhrungszahl berechtigt.

Die bisherigen Ausführungen bedürfen noch der Ergänzung in einem Punkte: Schon mehrmals habe ich darauf hingewiesen, daß natürlich die Elektrolyse auch im Interferometertröge selbst vorgenommen werden könne, wie ich auch in der Tat solche Versuche ausgeführt habe. Die Beziehung $v = \text{const.}$ weist ja auf eine Verwendung des Interferometertröges selbst als Elektrolysegefäß hin.

Nun ist wohl leicht ersichtlich, daß die Einhaltung der Bedingung $N \cdot r^3 = \text{const.}$, die keine besonderen Schwierigkeiten macht, solange eine gesonderte Apparatur zur Elektrolyse dient, unmöglich gemacht wird, wenn die Elektrolyse selbst bereits in den Trog verlegt wird. Denn nun erhält die Bedingung $v = \text{const.}$ einen Sinn, der ihr bisher nicht zukam: Das Gesamtvolumen des zur Elektrolyse dienenden Apparates, damit aber auch in weitgehendem Maße der Radius r , wird bei solcher Anordnung konstant.

Ausdröcklich hatte ich im Gegensatz zu vorstehendem Resultat bisher darauf hingewiesen, daß die Forderung eines konstanten Elektrodenraumes, solange man nicht im Troge elektrolysiert, eine Änderung im Radius des Überföhrungsapparates bei Übergang von einer Normalität zur anderen nicht unbedingt verhindert. Unsere neue Bedingung, die ich $V = \text{const.}$ schreiben will, schließt also die Gültigkeit der Gleichung $N \cdot r^3 = C.$ aus. Eine solche Änderung in der Voraussetzung unserer bisherigen Betrachtungen wird natürlich deren Resultat beeinflussen:

Vor allem ist die bisher gemachte Annahme gleicher Stromstärke für sämtliche interferometrisch zu messenden Überföhrungsversuche nicht mehr gestattet. Das mag folgende Betrachtung beweisen: Setzt man ohne Rücksicht auf die Änderung der Dissoziation die Widerstände umgekehrt proportional den Normalitäten, so ist bei einem Apparate, der für alle Normalitäten dieselben Abmessungen hat, die Erwärmung durch einen bestimmten Strom umgekehrt proportional der Normalität, d. h. es ist:

$$(13) \quad i^2 \cdot w = \frac{1}{N} \text{ const.}$$

Wenn nun die Erwärmung für alle Versuche gleichbleibend

sein soll — und diese Forderung muß erhoben werden —, so ergibt sich:

$$(14) \quad i^2 = \text{const. } N,$$

denn nur, wenn $i^2 = \text{const. } N$ und $w = \text{const. } \frac{1}{N}$ gesetzt werden, findet sich tatsächlich $i^2 \cdot w = \text{const.}$

Für eine Elektrolyse im Troge selbst erhalten wir also das Resultat: Die anzuwendenden Stromstärken verhalten sich wie die Wurzeln aus den Normalitäten und die Versuchszeiten umgekehrt wie die Wurzeln aus den Normalitäten. Da eine solche Bedingung für Überführungsversuche mit Verwendung der Wage nicht besteht, wird — wenn wir einmal die Verhältnisse für 2 normale KCl-Lösung so annehmen, daß bei Verwendung des Troges selbst zur Elektrolyse keine Verschlechterung der Sachlage für das Interferometer einträte — doch im Gebiete verdünnter Lösungen die Verwendung des Interferometers gegenüber den oben erhaltenen Resultaten ungünstiger erscheinen. Z. B. wird, wenn die Versuchsdauer für eine 2-normale Lösung und einen bestimmten „absoluten Effekt“ gleich t war, dieser Wert für eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung in

$$\frac{t \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{\frac{1}{10}}} = 4,5 t$$

übergehen. Solange die Bedingung $N \cdot r^3 = \text{const.}$ eingehalten werden konnte, hatten wir aber Konstanz der Versuchsdauer für alle Normalitäten; somit bewirkt die Anwendung des Troges selbst zur Elektrolyse eine Erhöhung der Versuchsdauer bei verdünnten (0,1 normalen) Lösungen (auf das 4,5 fache); dabei ist noch vorausgesetzt, daß dieselbe Versuchsanordnung für 2 normale Lösung keinen Nachteil mit sich bringt, was jedoch annähernd zutreffen wird.

Es ergibt sich also, daß die Ausführung der Elektrolyse im Troge des Interferometers selbst die ohnedies geringeren Vorteile des Interferometers im Gebiete verdünnter Lösungen noch weiter nachteilig verändert, deshalb höchstens bei konzentrierten Lösungen Anwendung finden darf.

Die mit vorstehenden ganz allgemeinen Voraussetzungen errechneten größeren Vorzüge des Interferometers bei der Messung von Konzentrationsänderungen in konzentrierten Lösungen haben mich bestimmt, die ersten Untersuchungen gerade mit diesen vorzunehmen. Ich habe daher die den Überführungsmessungen notwendig vorangehende Eichung zuerst für das Gebiet konzentrierter Lösungen versucht.

Aber eben in diesem Konzentrationsbereich zeigen sich am deutlichsten jene Schwierigkeiten der interferometrischen Konzentrationsvergleiche, die ich nun im Hauptteil der vorliegenden Arbeit schildern werde. Dort wird dann auch, nachdem die Versuche gesprochen haben, eine nähere Stellungnahme zur Frage der Verwendbarkeit des Interferometers für die Messung kleiner Konzentrationsänderungen erfolgen.

Hauptteil.

I. Die Leistungsfähigkeit des Interferometers.

Das verwendete Interferometer war das tragbare Wasser-Interferometer (Flüssigkeitsinterferometer) der Firma Zeiß in seiner normalen Ausführung; einige nach und nach vorgenommene Abänderungen werden gelegentliche Erwähnung finden. Das Instrument ist in der Literatur¹⁾ beschrieben; die dort gebrachten Angaben sollen daher nur in einigen wenigen Punkten ergänzt werden:

Vor allem muß darauf hingewiesen werden, daß bei den im folgenden beschriebenen Versuchen zwei Tröge verschiedener Abmessungen (4 und 2 cm lichte Kammerlänge) Verwendung gefunden haben. Auch in ihrer äußeren Ausführung waren diese verschieden: Der 4 cm lange Trog bestand aus vergoldetem Metall, nur Stirn- und Rückwand wurden von planparallelen Platten gebildet; der kleinere Trog dagegen setzte sich vollständig aus Glasplatten zusammen (eine bisher nicht beschriebene Ausführung), nur die Trageplatte war aus Hartgummi gefertigt.

Es wird am Kopfe der unten folgenden Messungsreihen stets angegeben werden, welcher der beiden Tröge zur Messung gedient hat; die ersten Messungen sind übrigens ausnahmslos mit dem längeren Troge durchgeführt, weil der 2 cm lange Trog erst im Verlaufe der Arbeit bezogen worden ist.

Über die mit dem Interferometer erreichbare Genauigkeit wurde bereits in der Einleitung gesprochen; dennoch scheint es mir angebracht, auf diese Frage im folgenden noch einmal zurückzukommen, da sie in der vorhandenen Literatur keine den Anforderungen der Praxis entsprechende Behandlung erfahren hat:

1) F. Löwe, ph. Z. **11**, 1047 (1910). Ders., Z. f. Instrkd. **30**, 321 (1910). Ders., Chem.-Ztg. Repert. 1910, 474.

Das Interferometer ist seiner ganzen Konstruktion nach ein Differenzmeßinstrument. Dieser Tatsache trägt keine der bisher von verschiedener Seite gebrachten Angaben über seine Meßgenauigkeit Rechnung. So führt z. B. LÖWE, dem wir die vorliegende Form des Interferometers hauptsächlich verdanken, nur die Empfindlichkeit bei Bestimmung des absoluten Gehaltes einer verdünnten Kochsalzlösung an: Die von ihm angegebene Fehlergrenze ist $\pm 0,003 \text{ ‰}$, d. h. 3 mg Salz in 1000 gr Lösung bewirken noch eine Änderung der Einstellung. Ferner hat MARC in einer mit dem neuen Interferometer ausgeführten Arbeit¹⁾ dessen Genauigkeit im vorstehenden Sinne bei Verwendung eines 4 cm langen Troges zu durchschnittlich $0,001 \text{ ‰}$ gefunden, also geringer²⁾ als LÖWE.

Wir haben also wohl Angaben über die Empfindlichkeit des Interferometers, — von der Genauigkeit in der Bestimmung einer Konzentrations-Änderung, bezogen auf eben diese selbst, sagt uns die Literatur nichts. Und doch wäre letztere Angabe die für ein Differenzmeßinstrument notwendigste Charakterisierung der Leistungsfähigkeit.

Sie ist ja auch einfach genug zu geben: Da die Interferometer mit einer 100 Teile umfassenden Meßtrommel ausgerüstet sind, die im ganzen 30 durch einen Rechen gezählte Umdrehungen machen kann, so wird die allgemeinste Bezeichnung für die Genauigkeit unseres Instrumentes im vorbesprochenen Sinne sich als das Ver-

1) Über die Bestimmung der Konzentration kolloidaler Lösungen mittels des neuen Flüssigkeitsinterferometers. Chem.-Ztg. 1912, 58, S. 537.

2) MARC sind jedoch zwei Fehler unterlaufen: Einmal ein Versehen: MARC will gerade mit seinen Zahlen beweisen, daß er die von LÖWE angegebene (s. o.) Empfindlichkeit übertroffen habe; diese ist aber nicht, wie M. voraussetzt, $\pm 0,003 \text{ ‰}$, sondern $\pm 0,003 \text{ ‰}$; folglich wäre die von M. erreichte Genauigkeit geringer als die nach LÖWE erhältliche. — Hier ist jedoch noch zu berücksichtigen, daß zweitens die Rechnung M.'s auch prinzipiell nicht zu Recht besteht: M. rechnet zu seinen Ungunsten; denn gibt beim 4 cm langen Troge eine $0,1 \text{ ‰}$ ige Lösung durchschnittlich 200 Trommelteile Ablesung (a. a. O. Seite 2), und ist der mittlere Fehler einer Messung $= \pm 0,5$ Trommelteile (siehe ebenda), so berechnet sich die Empfindlichkeit zu $\pm 0,0025 \text{ ‰}$. Das ist eine Größe, die allerdings, wie im Texte noch an geeigneter Stelle gezeigt werden wird, bei Berücksichtigung der Art der von M. untersuchten Lösungen, eine Verdopplung der Meßgenauigkeit bedeutet. Das ergibt sich ohne weiteres auch dann, wenn man berücksichtigt, daß wenigstens nach den Erfahrungen, die bei konzentrierten Lösungen im Verlaufe vorliegender Arbeit gemacht wurden, nur auf ± 1 Trommelteil genau abgelesen werden kann, während M. $\pm \frac{1}{2}$ Trommelteil abliest.

hältnis des kleinsten Ablesungsfehlers ausgedrückt in Trommelteilen zu der maximal möglichen Gesamtablesung — also genauer 2980 Trommelteile — darstellen. Die maximale Genauigkeit einer Konzentrationsvergleichung mittels des Flüssigkeitsinterferometers wäre also hiernach, wenn wir einmal eine Einstellungsgenauigkeit von ± 1 Trommelteil annehmen, gleich $\frac{1}{3} \text{‰}$. Diese Genauigkeit gilt für alle Troglängen. Die angenommene Einstellungsgenauigkeit von ± 1 Trommelteil geht übrigens übereinstimmend aus Beobachtungen durch Geheimrat HIMSTEDT¹⁾ und eigenen Messungen hervor, so daß man die früher von LÖWE errechnete und von MARC tatsächlich eingehaltene Fehlergrenze von $\pm \frac{1}{2}$ Trommelteil nicht als die Regel betrachten darf. Ursache dieser geringeren Genauigkeit in der Einstellung ist wohl die mangelhafte Zeichnung der Interferenzstreifen, die, namentlich bei großer Troglänge und der von mir angewendeten großen Konzentration, nicht immer scharfkantig auszufallen pflegen.

Fragen wir nun im Anschluß hieran nach der Größe des höchsten meßbaren Konzentrationsunterschiedes für die verschiedensten Salzlösungen, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß dieser Wert für eine bestimmte Salzlösung der Troglänge umgekehrt proportional sein muß; wenn wir demnach den Meßbereich des Interferometers speziell für die Troglänge 4 cm angeben, so sind die verschiedenen Zahlen sofort auch für die kleineren Trogabmessungen bekannt.

Nun entspricht nach meinen Messungen in 2 normaler KCl-Lösung 1 Trommelteil am Interferometer bei Anwendung des 4 cm langen Troges $0,61 \cdot 10^{-6}$, bei Anwendung des 2 cm langen Troges $1,22 \cdot 10^{-6}$ Einheiten des Brechungsindex. Der Gesamtmeßbereich von 2980 Trommelteilen ist also für den längsten (4 cm) Trog gleich $2980 \cdot 0,61 \cdot 10^{-6}$ oder gleich 182 Einheiten der 5. Dezimale des Brechungsindex. Unter Verwendung der etwa in den LANDOLDT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen gefundenen Daten für die Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration kann man leicht für die verschiedensten Salzlösungen diejenige (maximale) Konzentrationsdifferenz berechnen, welche einer Änderung des Brechungsindex um 182 Einheiten der 5. Dezimale entspricht, d. h. zur Erzielung von $\frac{1}{3} \text{‰}$ Genauigkeit im 4 cm langen Trog notwendig ist.

Dieser mit der Konzentration selbst wenig veränderliche Wert ist, ausgedrückt in g Salz (ohne Kristallwasser) auf 100 g Lösung, in nachfolgender kleiner Tabelle IV für einige Salzlösungen unter

1) Private Mitteilung.

der Rubrik Δp gebracht. Ebenda findet sich auch die Angabe des Effektes E , den die betreffende Konzentrationsänderung für die Normalität 1 der verschiedenen Lösungen bedeuten würde. Zur weiter unten besprochenen leichteren Ausrechnung des Maximal-Effektes für andere Normalitäten ist ferner das spezifische Gewicht (s) der 1 normalen Lösungen beigefügt. (S. Tab. IV.)

Zur Ergänzung der Tabelle an sich sei bemerkt:

Der Effekt E_n für irgendeine Normalität n berechnet sich aus dem angegebenen Effekt E für die Normalität 1, wenn s_n das spezifische Gewicht bei der Normalität n bedeutet, zu

$$(15) \quad E_n = \frac{s_n}{s \cdot n} \cdot E$$

Setzt man aber das für die Normalität 1 gegebene spezifische Gewicht $s = (1 + \alpha)$, so läßt sich das spezifische Gewicht s_n für irgendeine andere Normalität n mit ziemlicher Annäherung ermitteln als

$$(16) \quad s_n = 1 + \alpha + (n - 1) \alpha,$$

und Formel (15) geht über in:

$$(17) \quad E_n = \frac{1 + \alpha + (n - 1) \alpha}{(1 + \alpha) n} \cdot E,$$

so daß also mit Hilfe des in der Tabelle enthaltenen Wertes α der Betrag des maximal meßbaren Effektes für den 4 cm langen Trog und die aufgeführten Lösungen in beliebiger Normalität leicht zu finden ist. Wichtig ist dies insofern, als für eine weiter unten gebrachte einfache Beziehung zur Errechnung irgendeines beliebigen Effektes für beliebige Normalität die Kenntnis des Wertes von E_n vorausgesetzt wird.

Tabelle IV.

Lösung	Δp	E	α [$s = 1 + \alpha$]
HCl	0,80	22,2	0,016
KCl {	beob. f. 2n	1,42	10,3 (f. n=2)
	ber. f. 1n ¹⁾	1,40	19,6 (f. n=1)
NaCl	1,04	18,5	0,040
NH ₄ Cl	0,93	17,7	0,016
LiCl	0,84	20,3	0,023
	oder 0,90	oder 21,8	
MgCl ₂	0,72	15,6	0,034 (?)
BaCl ₂	1,22	12,7	0,089
KNO ₃	1,93	20,2	0,060
NaNO ₃	1,64	20,4	0,054

1) Die Berechnung stützt sich hier auf Interpolation der BENDER'schen Gleichungen für H_α und H_β auf die D-Linie.

Wie die Tabelle zeigt, wechselt der Meßbereich Δp zwischen 0,7 bis 1,9 ‰. Der 4-cm-Trog gestattet also, mit der Art der Lösung wechselnd, eine maximale Konzentrationsänderung von 7 bis 19 g Salz auf 1000 g Lösung oder von 7 bis 19 ‰ bezogen auf die Menge der Lösung zu beobachten. Da diese Beobachtung mit einem Fehler von $\frac{1}{3}$ ‰ geschieht, so ist die Genauigkeit oder Fehlergrenze des Interferometers

gleich $\frac{7 \text{ bis } 19}{1000} \cdot \frac{1}{3}$ oder abgerundet 0,002 bis 0,006 ‰.

Wir wollen noch einige weitere Betrachtungen an die Tabelle anschließen:

Wir finden in ihr (immer für den 4-cm-Trog!) die maximal meßbare Änderung der Konzentration einer Chlornatriumlösung zu 1,04 ‰ angegeben. Berechnen wir, ebenso wie oben allgemein geschehen, den Fehler für diesen speziellen Fall, so ergibt sich

dieser zu $\frac{10,4}{1000} \cdot \frac{1}{3} = 0,0035$ ‰. LÖWE gibt aber tatsächlich 0,003 ‰ an, was mit unserem Resultate annähernd stimmt.

Offenbar ist allgemein der kleinstmögliche Fehler F in der Bestimmung einer Konzentrationsänderung für eine der oben angeführten Lösungen gegeben durch den Ausdruck:

$$(17) \quad F = \frac{1}{3} \frac{\Delta p}{100} \text{ ‰}, \text{ genauer: } \frac{\Delta p}{298} \text{ ‰}.$$

Wir wollen diese Formel und damit die Zahlen unserer Tabelle IV auch noch an den von MARC angestellten Beobachtungen prüfen: Für die von M. gemessene KNO_3 -Lösung findet sich der Fehler $F = 0,00643$ ‰, für die ebenfalls untersuchte NaNO_3 -Lösung der Fehler $F = 0,00547$ ‰. Bei Messung 0,2 ‰iger Lösungen dieser Salze gewinnt andererseits MARC die Ablesungen 157 Trommelteile für KNO_3 , 177 Trommelteile für NaNO_3 . Dabei geschieht die Ablesung auf $\frac{1}{2}$ Trommelteil genau, wonach sich der Fehler für KNO_3 zu $\frac{1}{2} \times \frac{0,2}{157} = 0,00637$ ‰ und für NaNO_3 zu $\frac{1}{2} \times \frac{0,2}{177} = 0,00565$ ‰ berechnet. Diese Zahlen geben direkt den Fehler des 2-cm-Troges bezogen auf $\frac{1}{2}$ Trommelteil; sie sind offenbar gleichzusetzen unseren für 1 Trommelteil beim 4-cm-Troge geltenden. Man sieht, daß Berechnung und Versuch auf ca 2 ‰ übereinstimmen.

Ich möchte noch einige weitere Formeln an die Tabelle IV anknüpfen, die ebenfalls mitunter gute Dienste leisten können:

Speziell handelt es sich um die Fragen nach der Genauigkeit

in der Messung sowie nach dem Ablesebetrag eines bestimmten „Effektes“.

Erstens ist offenbar der Fehler F bei Messung eines Effektes e_n

$$(18) \quad F = \frac{1}{3} \frac{E_n}{e_n} \text{ ‰},$$

wenn der Index n die Normalität der betreffenden Lösung und E_n den bei dieser Normalität und der vorliegenden Troglänge meßbaren Maximaleffekt bedeuten.

Ebenso klar liegt die Ableitung der Formel:

$$(19) \quad A = 2980 \frac{e_n}{E_n},$$

die uns die Ablesung A , in Trommelteilen, für den Effekt e_n der Normalität n liefert, wenn E_n wieder die Bedeutung des Maximal-effektes bei der gegebenen Troglänge hat.

Für die Anwendung beider Formeln gilt selbstverständlich die Bedingung $e_n < E_n$.

Wie ich schon öfters zu bemerken Gelegenheit nahm, hat sich bei meinem Arbeiten mit dem Interferometer die Einstellungsge-nauigkeit zu ± 1 Trommelteil ergeben; wir müssen also damit rechnen, durch welche Einflüsse es auch sei, diesen Fehler zu er-halten.

Die Genauigkeit des Interferometers ist deshalb (wenigstens für konzentrierte Lösungen, mit denen ich bisher allein ge-arbeitet habe) nur halb so groß, als wir sie in der Einleitung an-genommen haben, so daß man die damals für den 2 cm langen Trog gegebenen Tabellen I und II nunmehr erst für den 4-cm-Trog gültig annehmen darf. Dann ändern sich natürlich auch die übrigen in der Einleitung durchgeführten Berechnungen; so gewinnt Tabelle III_a jetzt folgendes Aussehen:

Tabelle Va.

	Wage	Interferometer (m. 4-cm-Trog)
Versuchsdauer	3,7 Stunden	1 Stunde
Effekt	1 ‰	16 ‰
Genauigkeit	4 ‰	4 ‰
Lösungsmenge	300 cm ³	5 cm ³

und Tabelle III b geht über in:

Tabelle Vb.

		(m. 2-cm-Trog)
Versuchsdauer	3,7 Stunden	1 Stunde
Effekt	1 %	32 %
Genauigkeit	4 ‰	4 ‰
Lösungsmenge	300 cm ³	2 1/2 cm ³

Wie ferner in der Einleitung bemerkt wurde, ist bei Forderung gleicher Genauigkeit das Verhältnis der Versuchszeiten für Interferometer und Wage von der Konzentration unabhängig. Wir finden das bestätigt durch nachfolgende Tabelle, welche die soeben dargelegten Beziehungen nun auch für konzentrierte Lösung (2normale KCl) bringt:

Tabelle VIa.

	Wage	Interferometer (m. 4-cm-Trog)
Versuchsdauer	3,4 Stunden	1 Stunde
Effekt	1 %	0,87 %
Genauigkeit	4 ‰	4 ‰
Lösungsmenge	15 cm ³	5 cm ³

Tabelle VIb.

		(m. 2-cm-Trog)
Versuchsdauer	3,4 Stunden	1 Stunde
Effekt	1 %	1,75 %
Genauigkeit	4 ‰	4 ‰
Lösungsmenge	15 cm ³	2 1/2 cm ³

Natürlich sind nun auch alle an die Tabellen III geknüpften Folgerungen zu modifizieren:

1. Für gleiche Versuchsbedingungen (gleiche Stromstärke, gleiche Genauigkeit) ist die Dauer eines Überführungsversuches bei Messung mit dem Interferometer rund 29 % (früher 14 1/2 %) der für den Wägungsversuch notwendigen.

2. Die Ausführung von Überführungsversuchen in verdünnten Lösungen mit nachfolgender Messung durch das Interferometer erscheint nun schon recht schwierig, da die relative Effekterhöhung gegenüber der Wage zur Erzielung gleicher Genauigkeit mindestens 16 sein muß. Begnügt man sich freilich mit einer geringeren Genauigkeit (absolut geringen Genauigkeit), so wird dieser relativen Erhöhung des Effektes nichts im Wege stehen (er bleibt dann absolut sehr klein).

3. Die für konzentrierte Lösungen und den 2-cm-Trog konstatierte Ebenbürtigkeit von Wage und Interferometer (hinsichtlich des zur Erzielung gleicher Genauigkeit notwendigen Effektes) gilt jetzt erst bei Anwendung des 4 cm langen Troges. Erhalten bleibt für die konzentrierten Lösungen die Möglichkeit einer Erhöhung der mit dem Interferometer zu erzielenden Genauigkeit aufs ca. $3\frac{1}{2}$ fache (gegenüber der Wage) durch eine Verlängerung der Versuchsdauer gleichen Betrags; diese erreicht dann erst die für den Wägungsversuch von $3\frac{1}{2}$ mal geringerer Genauigkeit notwendige Zeit. Beim 2-cm-Trog würde allerdings der für die alsdann erreichbare Genauigkeit von $\frac{4}{3}\%$ entstehende Effekt schon etwa 6% betragen. Ferner ergibt speziell das früher¹⁾ gebrachte Beispiel der Verdoppelung der Genauigkeit gegenüber einem Wägungsversuch jetzt nicht mehr die Versuchsdauer bei Verwendung des Interferometers zu 29% sondern zu 58% derjenigen jenes halb so genauen Versuches.

Wichtig sind die beiden letzten Punkte, insofern sie uns bestätigen, was schon in in der Einleitung bemerkt wurde: Die Überführungsversuche sind bei Messung mittels Interferometer in konzentrierten Lösungen mit kleinerem Effekt durchführbar als in verdünnten, wenn durch alle Konzentrationen eine gleichbleibende Genauigkeit gefordert wird.

II. Die erste Untersuchung mit dem 4-cm-Trog.

1. Vorversuche.

Ich wende mich nun zur Beschreibung der gerade im Zusammenhang mit letzterem Resultat an konzentrierten Lösungen vorgenommenen Messungen, wobei ich nach Möglichkeit in der zeitlichen Aufeinanderfolge der Versuche vorgehe.

Die ersten Untersuchungen mit dem Interferometer waren mehr qualitativer Art: Lösungen nur annähernd bekannter Konzentration wurden mit dem 4 cm langen Troge durchgemessen. Neben dem Einarbeiten in den Gebrauch des Instrumentes galten diese Messungen vor allem der Frage nach der Sicherheit in der Ablesung für eine beliebige aber konstante Konzentrationsdifferenz.

Zur Bereitung der untersuchten Lösungen diente Chlorkalium von KAHLBAUM (Qualität: zur Analyse mit „Garantieschein“), das

1) Seite 13.

ohne weiteres verwendet wurde, und reines, destilliertes (Leitfähigkeits-) Wasser. Die Lösungen waren zwischen 2 und 2,1 normal.

Die Arbeit begann mit der Ermittlung der Nullpunktlage. Schon hierbei zeigten sich für jeden von zwei Beobachtern Einstellungsunterschiede von der Größenordnung ± 10 Trommelteile gegenüber einem Mittelwert. Die Nullage wechselte also um die einem Streifenabstand entsprechende Größe, oder mit andern Worten: Es wurden verschiedene benachbarte Streifenpaare wechselnd als Minima 1. Ordnung angesprochen. Und diese Verwechslung geschah, einerlei ob der Trog eingesetzt war oder nicht, und gleichgültig ob er mit Wasser oder, für diesen Fall noch zugezogener, verdünnter oder schließlich konzentrierter Chlorkaliumlösung gefüllt war. Viel Gewicht wird und wurde diesen ersten Unregelmäßigkeiten natürlich nicht beigelegt. Immerhin bedeuten sie zweifellos den Beginn jener Schwierigkeiten im Arbeiten mit dem Interferometer, die in gleicher Art — als Streifenverwechslung auftretend — auch bei späteren Messungen zur Beobachtung gelangten.

Auch wurde bereits bei diesen ersten Versuchen, sobald der Trog eingesetzt war, deutlich eine Erschwerung des Arbeitens mit Zunahme der (vorläufig ja noch in beiden Kammern des Troges gleichen) Konzentration beobachtet, die sich in einer Trübung des oberen (Messungs-) Feldes namentlich auf dessen rechter Seite und in einer Verschiebung der bei richtiger Okularstellung weißen Mitte dieses Feldes nach links äußerte. Diese Störung, die nach einer späteren Mitteilung des Herrn Dr. Löwe als ein „Flauwerden“ der Interferenzerscheinung bei allen Salzlösungen oberhalb 3 % Konzentration, — ich verwendete 15 % ige Lösungen! — im 4-cm-Troge, nicht aber im 2-cm-Troge auftritt, erschwerte meine ersten Arbeiten überaus. Zwar erkannte ich bald, daß einmal die zahlreichen Verunreinigungen — durch Fasern, Staub — des für rein gehaltenen Chlorkaliums der Firma Kahlbaum zu dieser Trübung wesentlich beitragen, daß ferner das der Erneuerung der Lösungen in den Kammern vorausgehende Austupfen mit Filtrierpapier Fasern einbrachte, indessen wurde nur eine geringfügige, für das objektive Resultat belanglose Verbesserung erzielt, nachdem auf diese Tatsachen durch Filtrieren der verwendeten Lösungen und durch Austupfen mit weniger faserndem, abgeschnittenem, nicht abgerissenem Filtrierpapier Rücksicht genommen wurde.

Das Aussehen des Interferenzbildes war dabei das im folgenden beschriebene: [Bei den Abbildungen sind die roten bzw. blauen

Farbensäume der Interferenzstreifen mit der für diese Farben in der Heraldik üblichen Schraffierung (||| = rot, ≡ = blau) bezeichnet: die Dichte, Stärke oder Ausdehnung der Linien soll dabei ein Maß der Farbenintensität sein.]

Rein schwarze Streifen ohne jeden Farbensaum habe ich eigentlich nie — auch nicht bei späteren Versuchen — beobachtet. Z. B. war selbst der rechte untere (Vergleichs-) Streifen stets buntgesäumt. Ich werde im folgenden aber derartige Säumungen nur erwähnen oder zeichnen, wenn sie einen Grad annahmen, der für den Ausfall der Versuche verhängnisvoll wurde.

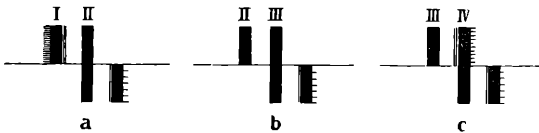
Es handelte sich bei der Einstellung der Interferenzstreifen demnach immer nur um die Aufsuchung einer Optimumstellung. Nun war, wie oben schon berichtet wurde, das obere Bildfeld in der Fortsetzung des rechten unteren (Vergleichs-) Streifens stets getrübt. Es gelang mir zwar durch Einfüllen von 2 normaler Chlorkaliumlösung an Stelle von Wasser in das Temperiergefäß, diese Trübung etwas zu mindern; auch die erwähnte Farbenverschiebung im oberen System nach links relativ zum Vergleichssystem wurde kompensiert. Indessen konnte dieses Auskunftsmittel nicht beibehalten werden: Schon das einmalige Entleeren des Temperiergefäßes ist, da ein Ablaßhahn fehlt, recht umständlich; man muß mit Heber arbeiten und behält doch immer einen Rückstand. Bei Verwendung konzentrierter Lösungen im Temperiergefäß bedürfte es daher mehrmaligen Nachspülens mit Wasser, da erfahrungsgemäß ein Zurückbleiben und Auskrystallisieren von Salz in den Fugen eingekitteter Glasplatten, wie sie doch die Temperierkammer nach vorne und hinten abschließen, die Platten lossprengt. Wir hätten also eine erheblich vergrößerte Säuberungsarbeit und dennoch immer eine gewisse Gefährdung des Instrumentes. Zwingender Grund aber, von der Verwendung von Salzlösung als Temperierflüssigkeit abzusehen, war dies selbstverständlich noch nicht. Dazu veranlaßte erst folgender Umstand: Das Temperiergefäß war metallisch blank, und zwar vernickelt (später wurde es in der Fabrik emailliert); der 4-cm-Trog, der beim Einsetzen mit dem Rande des Temperiergefäßes in unmittelbare Verbindung kam, war vergoldet; es entstand deshalb bei Verwendung der konzentrierten Salzlösung als Temperierflüssigkeit eine kurz geschlossene galvanische Kette: Trog, Salzlösung, Temperiergefäß — Schlierenbildung in der Temperierflüssigkeit und damit Inkonstanz des Bildes sowie Angriff auf die Metallteile des Instrumentes waren dann unvermeidlich. Um diese

ebenso umständliche wie schädliche Anordnung zu rechtfertigen, war denn doch der erzielte Erfolg nicht erheblich genug. Ich gab daher diesen Versuch zur Verbesserung des Interferenzbildes wieder auf. [Später hat sich dann herausgestellt, daß die Ursache der besprochenen Trübung im Bilde eine Prismenwirkung des Troges war, welche in der Fabrik abgestellt wurde.]

Vorläufig fand ich einen anderen Ausweg, der mir wenigstens für die ersten Untersuchungen mit dem Instrumente genügen konnte: Ich wählte eine von der normalen, vorgeschriebenen Einstellung abweichende Einstellungsmanier. Üblich ist ja, beide schwarzen Streifen des oberen Systems über beide gleichen des unteren zu stellen. Da aber im oberen System auf der rechten Seite schlechterdings nichts scharf erkennbar war, so konnte ich über den rechten unteren Streifen nicht einstellen. Ich verfuhr daher bei allen Einstellungen der zwei ersten Messungsreihen so, daß ich den rechten Streifen des oberen Minimums erster Ordnung über den linken des unteren Minimums führte; nur dann waren nämlich beide Minimum-Streifen des oberen Systems gleichzeitig zu sehen. Eine Ausnahme macht jedoch bei manchen Versuchen anfänglich die Nullstellung, die sich in üblicher Weise ermitteln ließ. Darauf wird unten Rücksicht genommen werden.

Das Verfahren möge noch durch folgende Bilder erläutert werden:

Bildreihe I.



Ich ließ die oberen Streifen in der mit römischen Ziffern bezeichneten Reihenfolge das Gesichtsfeld passieren und betrachtete als „richtig“ diejenige Einstellung, bei der jene zwei Streifen, in der aus den Figuren ersichtlichen Weise gegen das Vergleichsstreifenpaar verschoben, am wenigsten buntgesäumt erschienen. Dabei legte ich größeren Wert auf die Beobachtung des Übergangs vom Aussehen a in b als von b in c, d. h. es wurde solange das obere Streifenpaar nach links weitergeschoben, bis der linke der zwei oberen Streifen zum letztenmal deutlich in der Buntsäumung nachließ (Übergang von a in b). Dann stellte ich also beispiels-

weise Bild b ein, selbst wenn das nachfolgende Bild c ihm noch beinahe ebenbürtig erschien, was mitunter vorkam. Daß natürlich in solchem Einstellungsverfahren die Quelle von Verwechslungen liegt, kann nicht in Abrede gestellt werden. Ich hatte aber fürs erste keine andere Wahl. Für diese Art der Einstellung wähle ich im folgenden nötigenfalls das Symbol \parallel ; für die übliche Einstellung das Symbol \parallel .

2. Erklärung der Verwechslung von Streifenpaaren durch Unregelmäßigkeiten in der Augenhaltung.
Eine Methode zur sicheren Erkennung des Minima
1. Ordnung.

Das war also mein Verfahren bei allen ersten Versuchen. Viel später erst bin ich dann auf einen Umstand aufmerksam geworden, der von grundlegender Bedeutung für die Erkennung der Minima erster Ordnung ist, auch nach Wegfall der soeben geschilderten Komplikationen, die meine ersten Untersuchungen begleitet haben.

Wenn man das Auge vor dem 50 fach vergrößernden Zylinderokular des Interferometers ein wenig nach links oder rechts bewegt, so bewegen sich auch die Streifen entsprechend nach links oder rechts nach der kreisförmigen Bildbegrenzung hin. Sobald aber selbst schwarz erscheinende Streifen sich dem Bildrande nähern, treten auch an ihnen bunte Säume auf, während die Buntsäumung der schon vorher bunt gesehenen Streifen unter allen Umständen zunimmt. Nun ist aber bei allen Streifen die rot gesäumte Seite entsprechend der geringeren Ablenkung von „rot“ nach der Richtung der Minima erster Ordnung gelegen; umgekehrt ist die blaue Seite von den Minimis erster Ordnung abgewendet. Mit andern Worten: Streifen rechts von den Minimis erster Ordnung sind links rot, rechts blau; Streifen links von jenen: rechts rot, links blau. Wie gesagt erleiden nun alle Streifen, auch die Minima erster Ordnung selbst, nur durch Augenverschiebung — ohne Verstellen der Schraube! — ein Auftreten oder eine Verstärkung der Buntsäumung. Hat man also die beiden Minimumstreifen erster Ordnung richtig erkannt, so wird unter Beibehaltung der Einstellung der Schraube ein Verschieben des Auges vor dem Okular nach links den wahren, linken oberen Minimumstreifen in zunehmendem Grade rechts rot, links blau, ebenso den rechten, an den rechten Rand geführt, links rot, rechts blau erscheinen lassen. Die Ver-

schiebung des Auges vor dem Okular kann also geradezu als Erkennungsmittel für die Minima erster Ordnung dienen: Der rechte Streifen muß am rechten Bildrand, der linke am linken Bildrand beobachtet, innen rot, außen blau gesäumt erscheinen. Diese Regel ergänzt man allerdings noch zweckmäßig durch folgende Die Einstellung ist nur dann richtig gewählt, wenn außer der richtigen Lagerung der bei Randbeobachtung im Sinne der Anweisung gefundenen Säume noch die Bedingung erfüllt ist, daß bei Verlagerung des Auges nach links der dem eingestellten Streifenpaar (angenommen Minimum) nach links (außen) folgende Interferenzstreifen, bei Verlagerung nach rechts der nach rechts (außen) folgende, wesentlich bunter als der weiter innen liegende Streifen erscheinen. Die Betrachtung der nach außen folgenden Streifen geschieht dabei so, daß man das Auge in Links- oder Rechtsstellung stillhält und diesmal durch Bewegen der Schraube an die Stelle des gerade am Rande liegenden als Minimum aufgefaßten Streifens dessen Nachbar nach außen rasch einstellt. Besonders mehrmaliges Vergleichen durch Hin- und Zurückdrehen der Schraube läßt leicht erkennen, welcher Streifen bunter ist.

Für die zunächst folgenden Messungen ist diese Betrachtung um deswillen schon von Belang, weil aus ihr erst eine Begründung der tatsächlich eingetretenen Verwechslungen hervorgeht. Da nämlich innerhalb der Mitte des Gesichtsfeldes (in der Breite eines Streifenabstandes) wenig Änderung in der Färbung eintritt, so daß bei einer geringen Verlagerung des Auges nach links oder rechts der Fall eintreten kann, daß der äußere Streifen bereits bunt zu werden beginnt, wenn der mehr nach innen liegende noch keine wesentliche Buntsäumung zeigt, so wird man bei nur wenig d. i. unabsichtlich nach links geführtem Auge ein Streifenpaar rechts vom richtigen, bei entsprechend wenig nach rechts verschobenem Auge eine Streifenpaar links vom richtigen wählen: Es tritt Verwechslung benachbarter Streifenpaare ein, die in einer um etwa 10 Trommelteile schwankenden Ablesung zum Ausdruck kommt.

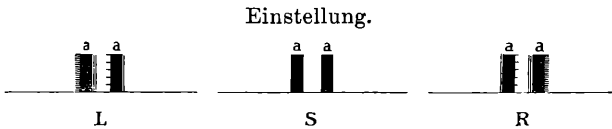
Die nachfolgende Bildreihe II mag zunächst die letzte Erörterung veranschaulichen. Jedesmal sind die wahren Minima erster Ordnung (a, a;) gezeichnet, jedoch nur die oberen. Figur L zeigt dann das Aussehen bei zu weit links, S bei symmetrisch, R bei zu weit rechts gehaltenem Auge. Nur bei der Augenhaltung S erscheint

die doch in allen Fällen gleiche Einstellung tatsächlich als richtig (schwarz).

Weiter soll Bildreihe III das vorhin beschriebene Verfahren der Einstellungsprüfung in Zweifelsfällen erläutern. Bild 1 zeigt hier die mit symmetrisch gehaltenem Auge als richtig aufgefaßten (tatsächlich auch richtigen!) Einstellungsstreifen a, a; bei Verschiebung des Auges nach links präsentieren sich diese in der Zeichnung der Figur 2, d. h. beide Streifen (als richtig erkannte Minima erster Ordnung!) sind nach innen zu rot gesäumt, namentlich der äußere; es folgt die Prüfung durch Beibehaltung der Augeneinstellung und Einstellung des nächst äußeren Streifens, die von Figur 3 illustriert werden soll; schließlich zeigen Figuren 5 und 4 die (beziehungsweise) den Bildern 2 und 3 entsprechende Erscheinung für rechts geführtes Auge. Die Vergleichsstreifen sind bei dieser Bildreihe nur als einfache Rechtecke wiedergegeben ohne Rücksicht darauf, daß sie ja natürlich auch die Farbenveränderungen des oberen Systems mitmachen.

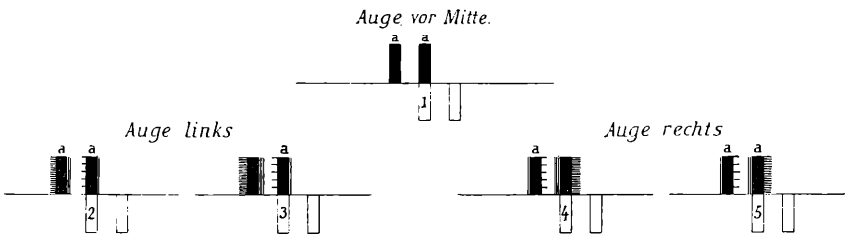
Bildreihe II.

Wirkung der Augenverschiebung vor dem Okular auf das Aussehen einer beibehaltenen Einstellung.



Bildreihe III.

Einstellungsprüfung einer (richtigen) Einstellung (1) in Zweifelsfällen.



Schließlich sei noch auf zwei Umstände hingewiesen, von denen die Güte der Beobachtungen sich von Anfang an in hohem Grade abhängig zeigte:

Es kommt offenbar bei der Verwendung des Interferometers

sehr darauf an, daß der Beobachter durchaus farbentüchtige Augen hat. Nun scheint aber bei verschiedenen Beobachtern nach meinen eigenen Erfahrungen die Empfindlichkeit für die verschiedenen Spektralfarben zu variieren. So richten sich manche Beobachter lieber nach den blauen Säumen, andere (mir scheint die Mehrzahl) bevorzugt bei der Beurteilung die roten Ränder. Selbst bei rechtem und linkem Auge fand ich persönlich starke Unterschiede im Farbenempfinden gegenüber einem und demselben Interferenzbilde. Meinem rechten Auge erschienen die Kontraste rot-blau viel deutlicher als dem linken, das ich vielleicht bei den ersten Versuchen überanstrengt habe. Die Berücksichtigung seiner subjektiven Farbenempfindlichkeit kann nun der jeweilige Beobachter leicht vornehmen, wenn er durch eine kleine Okularverstellung je nach der Eigentümlichkeit seines beobachtenden Auges die roten oder die blauen Säumungen stärker zur Wirkung kommen läßt. Es kann dies immer noch etwas zur Erleichterung der Beobachtung beitragen, und die später von der Fabrik am Okular angebrachte Feinverstellung kommt aus diesem Grunde durchaus einem Bedürfnis entgegen.

Ferner muß man auf die Erzielung einer recht hellen, aber nicht zu grellen Beleuchtung des Gesichtsfeldes durch die kleine Metallfadenlampe achten. Mir sind eine Reihe von Versuchen infolge Abnahme der Spannung der dem Instrument beigegebenen kleinen Akkumulatorenatterie mißglückt. Denn Hand in Hand mit der Abnahme der Lichtstärke geht eine Farbenänderung des Lichtes, welche bei einer Arbeit, die namentlich anfänglich starke Ansprüche an das Farbenerinnerungsvermögen stellt, natürlich Fehler bewirkt, ehe man noch die Abnahme der Brennspannung bemerkt zu haben braucht. Ich habe deshalb bei späteren Versuchen stets den Strom der stationären 12 Volt-Batterie des Laboratoriums entnommen und mit Nebenschlußwiderstand die Brennspannung auf 4,5 Volt (also geringe Überspannung) gebracht.

3. Verdunstungsfehler.

Beim Arbeiten mit 15proz. Salzlösungen waren Fehler durch Verdunstung a priori zu erwarten. Aber diese Fehler nahmen infolge des nachstehend geschilderten Umstandes einen wider Erwarten großen Betrag an: LÖWE hat darauf hingewiesen, daß eine Ablesung am Interferometer erst dann stattfinden kann, wenn Temperaturgleichgewicht eingetreten ist. Vorher erscheinen namentlich die oberen Interferenzstreifen völlig verwaschen oder wenigstens

mehr oder minder gekrümmt, so daß ihre Einstellung über die Vergleichsstreifen nicht durchführbar ist. Ich erhielt auch tatsächlich diese Erscheinung: aber während man nach der für sie gegebenen Begründung hätte erwarten sollen, daß nach einiger Zeit eine Streckung der oberen Streifen eintreten werde, blieb die Krümmung unter allen Umständen bestehen, derart, daß zum mindesten der untere Teil der oberen Interferenzstreifen schräglaufend, gleichsam mit Schuhen versehen (Abbildung IV) sich darstellte. Darauf bedacht,

Abbildung IV.



diese Erscheinung zu vermeiden, fand ich nur ein Auskunftsmittel: Ich mußte mit einem Ω -förmigen Rührer in beiden Trogkammern einigemal hin- und herrühren, dann trat befriedigende Streckung der Streifen ein.¹⁾ Indessen mußte dann — und das war bei der anfänglichen Unsicherheit eine neue Unannehmlichkeit — so rasch als möglich abgelesen werden, denn der erwähnte Übelstand trat sehr rasch wieder auf, das Bild „zerfiel“ gleichsam vor den Augen des Beobachters. Die Wirkung des Umrührens ist dabei nicht immer gleich gut ausgeprägt: War der Konzentrationsunterschied auf beiden Trogseiten einigermaßen groß, etwa derart, daß ihm mehr als 1000 Trommelteile Ablesung entsprachen, so war es überhaupt nicht möglich, die erwähnte und gezeichnete Schuhbildung

1) Infolgedessen konnten auch die zum Verschuß der beiden Trogkammern bestimmten, durch kleine Blattfedern aufzudrückenden Glasplättchen bei den ersten Versuchen nicht aufgelegt werden. Als Verdunstungsraum steht dann der ganze zylindrische, seinerseits natürlich mit dem zugehörigen Deckel verschlossene Raum über dem Trog zur Verfügung. Man würde, dessen Größe zu 250 cm³ vorausgesetzt, und unter der Annahme, daß bei jedem Öffnen (besonders durch die Saugwirkung des dicht schließenden Deckels) die rel. Feuchtigkeit von dem durch Verdunstung unserer Lösungen erlangten Zustande der Sättigung auf den Feuchtigkeitsgehalt des Zimmers mit ca. 50% bei 22° C (mittlere Temperatur der Versuche) zurückgeht, eine Verdunstungsmenge von $\frac{19,3 \cdot 50}{100 \cdot 10^6} \cdot 250$ g oder ca. 2,4 mg für einmaliges Öffnen und beide Lösungen zusammen, demnach bei 7 maligem Öffnen in einer Beobachtungsreihe für eine Kammer allein ein Defizit von ca. 8 1/2 mg finden. Nach den Versuchen ergibt sich in guter Übereinstimmung hiermit der Betrag von 8 mg.

völlig zu beseitigen; auch verschwanden mit zunehmendem Gebrauch des Kompensators die Vergleichsstreifen in ihrem oberen Teil und endeten nicht mehr gerade, sondern dachartig abfallend (Abbildung V).

Abbildung V.



Vorstehend berührte Erscheinung mag wohl entweder auf Schlierenwirkung infolge der fortdauernden nur von der Oberfläche ausgehenden Verdunstung oder auf Bildung kleiner Lokalelemente am vielleicht nicht ganz gleichmäßig vergoldeten Trogboden beruhen. Würde letzteres erwiesen, so wäre an die Herstellung aller Tröge aus Glas zu denken.

Das Wichtigste an der Erscheinung ist aber ihre Folge: Die schon an sich unliebsame Verdunstung wurde ganz wesentlich gesteigert. Die Wirkung auf die Versuchsergebnisse konnte nicht ausbleiben; sie zeigt sich in nachstehender, willkürlich herausgegriffener, tabellarischer Wiedergabe einer Messungsreihe.

Bevor ich diese bringe, will ich noch im Zusammenhang mit den unmittelbar vorausgegangenen Erörterungen einschalten, daß auch die Einführung eines (ringförmigen) Rührers in das Temperiergefäß (dementsprechend also eine grundsätzliche Durchlochung der Troghalteplatte) erwünscht ist. Einmal wird ja bei einigermaßen starkem Temperaturunterschied zwischen Temperierkammer und Trog auch das Vergleichsfeld gestört sein und eine solche Störung mit Hilfe des Rührers rascher verteilt werden können; dann aber setzt sich auch leicht beim ersten Einbringen an den Außenboden des Troges (im Temperiergefäß) eine Luftblase an, die natürlich sehr störend, jedoch mit einem Rührer leicht abzustreifen ist. Mit einiger Sicherheit ist diese Luftblase zu vermeiden, wenn man vor dem ersten Einsetzen des Troges den Trogboden völlig benetzt. (Verteilen des Wassers mit dem Finger.)

Ich wende mich nun zur Besprechung der unten wiedergegebenen Versuchsreihe, die als der Typus meiner ersten Versuche betrachtet werden darf.

Diese geschahen mit zwei Reihen von Chlorkaliumlösungen, einer „Serie I“ von 5, einer „Serie II“ von 8 Lösungen, die im

Sinne steigender Konzentration beziffert werden. Im Verlauf eines Versuches wurden nacheinander, mit Lösung 1 beginnend, auf die linke Trogseite sämtliche bis zur höchstbezahlten Lösung gebracht; dann wurde — bei Serie I — wieder in umgekehrter Reihenfolge bis zur Lösung 1 zurückgemessen; bei Serie II wurde diese schon sofort nach Lösung 8 wieder eingebracht. Rechts blieb während des ganzen Versuches die Lösung 1 zum Vergleich. Sie wurde nur zugedeckt, solange links die Lösungen gewechselt wurden; im übrigen mußte sie ja wegen des notwendigen Umrührens offen bleiben. Der Trog blieb während der ganzen Versuchsdauer eingesetzt; das Ein- und Ausbringen der Lösungen geschah mit reinen Pipetten; bei jedem Flüssigkeitswechsel wurden die Reste der gemessenen Lösung möglichst mit Filtrierpapier aufgenommen und dann die betreffende Trogseite einmal mit der neu einzubringenden Lösung vorgespült.

Tabelle VII.

Typische unkorrigierte Beobachtungsreihe.

[Serie I, Reihe 4; beobachtet am 2. Juli 1912; Troglänge 4 cm; Symbol der Einstellung \parallel ; Konzentrationen siehe „Serie I“ weiter unten.]

Temperatur	Hin weg			Linke Lösung	Ablesung	Rück weg			Temperatur
	Minuten seit dem 1. Einfüllen bis zum Einfüllen	Minuten seit der 1. Ablesung bis zur Ablesung	Ablesung			Ablesung	Minuten seit der 1. Ablesung bis zur Ablesung	Minuten seit dem 1. Einfüllen bis zum Einfüllen	
21°	—	—	18	1	—40	116	—	21 $\frac{1}{2}$ °	
21°	—	18	192	2	152	106	—	21 $\frac{1}{2}$ °	
21°	—	38	456	3	427	97	—	21 $\frac{1}{2}$ °	
21°	—	53	692?	4	677?	80	—	21°	
21°	—	67	702 995 1005	5	687	—	—	—	

Man ersieht aus der vorstehenden Tabelle die beträchtlichen Differenzen in der Ablesung bei Hin- und Rückweg, wie ich die beiden Abteilungen einer solchen Doppelmessung einmal bezeichnen will. Mitunter sind schon in derselben Abteilung 2 Werte angeführt, entsprechend der Tatsache, daß eine sichere Entscheidung zwischen 2 benachbarten Einstellungen nicht gelingen wollte. Der weniger sichere Wert ist mit (?) versehen.

Daß die Verdunstung die Ursache der Differenzen ist, wird am deutlichsten, wenn man sieht, daß (bei allen Messungen ebenso wie bei der angeführten) die am Schluß wieder frisch aus dem Vorrat genommene Lösung 1 (Vergleichslösung) mit der aus derselben Flasche stammenden, während des Versuchs aber im Troge verbliebenen Lösung gleicher Ziffer nicht mehr die im Anfang gemessene Nullstellung gibt. Vielmehr findet man immer, daß die Ablesung nunmehr niedriger und meist, der Rechenteilung entsprechend, negativ ist. Daraus geht deutlich hervor, daß die im Troge rechts verbliebene Lösung konzentrierter geworden ist. Diese Zunahme der Konzentration, oder wie man auch praktisch sagen kann, das Sinken des Nullpunktes während der ganzen Dauer des Versuches erfolgt nun zwar sicher nicht stetig; das Umrühren muß ja Unregelmäßigkeiten in den Gang der Verdunstung hineinbringen; aber ich habe die Annahme stetiger Verdunstung doch einmal gemacht, da ein anderer Weg zur Eliminierung des Verdunstungsfehlers nicht gangbar war.

Alsdann stellt sich die Korrektur der einzelnen Ablesungswerte, am Beispiel der oben eingefügten Messungsreihe durchgeführt, folgendermaßen dar: Während des 116 Minuten dauernden Versuches¹⁾ ist der Nullpunkt um $18 - (-40) = 58$ Trommelteile gesunken; also in der Minute bei Annahme der Stetigkeit um $\frac{58}{116}$ Teile. Da die zweitletzte Ablesung (mit Lösung 2) 106 Minuten nach Beginn der Messungen¹⁾ geschah, ist sie demnach um $\frac{58 \cdot 106}{116} = 53$ Trommelteile, d. h. auf 205 zu erhöhen; entsprechend wäre zur drittletzten Ablesung (mit Lösung 3) $\frac{58 \cdot 97}{116} = 48$ zuzuzählen usf. Bei durchgehender Korrektur gewinnt dann unsere Tabelle VII folgendes Aussehen:

(Siehe Tabelle nächste Seite!)

Man sieht sofort, daß die Übereinstimmung bei den in Betracht kommenden Lösungen 2, 3 und 4 nun erheblich besser ist.

Hierbei mag es vielleicht selbstverständlich erscheinen, daß an der (ersten!) Nullablesung bei Aufstellung der Tabelle VIII keine Ver-

1) Wie später ausgeführt wird, ist für die Verdunstungskorrektur die Zeit nach dem Einfüllen der Lösungen zu messen; mangels entsprechender Daten mußte hier wie bei den meisten ersten Versuchen die Berechnung nach den Ablesungszeiten geschehen.

Tabelle VIII.

Typische korrigierte Beobachtungsreihe.

(Bemerkungen siehe Tabelle VII.)

Temperatur	Hinweg			Linke Lösung	Ableseung	Rückweg		Temperatur
	Minuten seit dem 1. Einfüllen bis zum Einfüllen	Minuten seit der 1. Ableseung bis zur Ableseung	Ableseung			Minuten seit der 1. Ableseung bis zur Ableseung	Minuten seit dem 1. Einfüllen bis zum Einfüllen	
21°	—	0	18	1	18	116	—	21 $\frac{1}{2}$ °
21°	—	18	201	2	205	106	—	21 $\frac{1}{2}$ °
21°	—	38	475	3	475	97	—	21 $\frac{1}{2}$ °
21°	—	53	718? 728	4	717? 727	80	—	21
21°	—	67	1028 oder 1038	5	—	—	—	—

dunstungskorrektur angebracht wurde; diese Unterlassung setzt aber Erfüllung einer wichtigen Bedingung voraus: es müssen gleiche Mengen der Ausgangslösung in beiden Trogkammern vorhanden sein. Denn nur dann bleibt die Nulleinstellung von der Verdunstung unabhängig!

Die Forderung, auf beide Trogseiten stets gleiche Mengen Lösung¹⁾ zu bringen, gilt selbstverständlich für alle Messungen. Von jeder der Messung unterworfenen Lösung verdunstet ja eine kleine Wassermenge, während jene — bei Messungen freilich nur kurze Zeit! — sich im Troge befindet. Diese Verdunstung wird von dem oben geschilderten Verfahren zur Korrektur der Ableseungen im Hinblick auf die Konzentrationsänderung der Vergleichs-Lösung offenbar nicht berücksichtigt. Aber das ist auch nicht nötig, solange nur dafür gesorgt wird, daß die Menge der zu messenden Lösung derjenigen der Vergleichslösung möglichst nahe kommt. Der Verdunstungsfehler wird zwar auch dann merkbar werden, kann aber, den für kurze Versuchszeit hohen Verdampfungsbetrag von 0,4 ‰ vorausgesetzt, offenbar 0,4 ‰, d. h. höchstensfalls 1,2 Trommelteile auf 3000 niemals übersteigen. Das ist auch der Grund, weshalb die Zeitberechnung für die Verdunstungskorrektur nicht nur mit dem Einfüllen der Vergleichslösung beginnen²⁾,

1) richtiger: Gleiche Wasser-Mengen! (s. S. 36).

2) Mit dem Einfüllen beginnt die Verdunstung (s. auch Anm. S. 34).

sondern sich auch andererseits immer nur bis zum Moment des Einfüllens der zu korrigierenden Lösung erstrecken soll; die Verdunstung nach dem Einfüllen (bis zur Ablesung) bedarf eben keiner (größeren) Korrektur, wenn nur auf gleiche Lösungsmengen¹⁾ links und rechts geachtet wurde. Sinngemäß schließt sich an diese Betrachtungen die Forderung an, bei Versuchen, die tatsächlich zur Bestimmung einer Konzentrationsdifferenz dienen sollen, die Vergleichslösung erst dann in den Trog einzubringen, wenn die zu messende Lösung eingebracht wird, und von da ab, was Umrühren und Aufdecken betrifft, beide Lösungen vollkommen gleich zu behandeln.

Beachtet man die zuletzt gebrachte Forderung, tatsächliche Messungen niemals mit beibehaltener, sondern stets mit frisch eingefüllter Nulllösung vorzunehmen, so kann man — auf Grund hier zu weit führender Betrachtungen — für den Verdunstungsfehler zusammenfassend nachstehende Regel aufstellen:

Der infolge Verdunstung bei Messung von Konzentrationsänderungen in Lösungen beliebigen Gehaltes mittels Flüssigkeitsinterferometer in der Ablesung auftretende Fehler setzt sich aus zwei Komponenten zusammen:

1. Einem für bestimmten Unterschied im Wassergehalt (Wasserdifferenz) und bestimmten prozentischen Verdunstungsbetrag nur mit der absoluten (mittleren) Konzentration der verglichenen Lösungen steigenden, negativen oder positiven Fehler (a), der sich am besten als „Nullpunktsfehler“ charakterisieren läßt.

2. Einem von der „Wasserdifferenz“ unabhängig zu denkenden, nur mit der Differenz der absoluten Konzentration in beiden Trogkammern zunehmenden, stets positiven Fehler (b), den man selten größer als 0,4 ‰ der Ablesung wird annehmen müssen.

Für gleiche Wassermenge auf beiden Trogseiten wird die erste Komponente unter allen Umständen = 0. Für eine, wohl leicht inne zu haltende „Wasserdifferenz“ von 10 ‰ erreicht sie bei 0,4 ‰ Wasserverdunstung erst in 2-normaler Lösung eine Größe von etwa 2 Trommelteilen. Da man nun ersichtlich mittels der Komponente (a) die Komponente (b) kompensieren kann, wenn (a) negativ ist, wird man darauf bedacht sein müssen,

1) Siehe Anm. 1 zu Seite 35.

erstens letztere überhaupt stets negativ ausfallen zu lassen; das geschieht bei dem verwendeten Interferometer, wenn ein Wasserüberschuß in der linken Trogkammer vorhanden ist; zweitens ist darauf Bedacht zu nehmen, daß die absoluten Beträge der Größen (a) und (b) in mittleren Verhältnissen (oder bei demjenigen Ablesebetrag, den man zu erwarten hat) gleich groß sind. Vorausgesetzt, daß die Verdunstung $0,4 \text{ ‰}$ beträgt, soll also (a) für eine zu erwartende Ablesung A den Betrag $\frac{A \cdot 0,0004}{2}$ ausmachen. Um das zu erreichen wären die Wassermengen-Verhältnisse von Fall zu Fall zu variieren.

Selbst wenn aber als einzige Vorsichtsmaßregel nicht allzu verschiedene Mengen Lösung in beide Trogkammern eingefüllt werden, kann man nach vorstehendem erwarten:

1. In konzentrierten Lösungen überschreitet der Ablesefehler (bei $0,4 \text{ ‰}$ Wasserverdunstung) nicht den Betrag von 2 Trommelteilen.

2. In verdünnten Lösungen wird man geradezu nur mit einem der Wasserverdunstung gleichen Fehler, in unserem für eine kürzere Messung hoch gegriffenen Beispiel also mit $\pm 0,4 \text{ ‰}$ Abweichung, rechnen können.

Irgendwelche schärfere Anwendung dieser Verdunstungsfehler-Regel fand nicht statt. Einige Berücksichtigung fand sie allerdings bei der Anstellung der Messungen ab „Serie III“. Ich beschränkte mich also, was die Verdunstungskorrektur betrifft, auf das in den Tabellen VII und VIII erläuterte Verfahren, welches der Verdunstung einer für Messung mehrerer Lösungen beibehaltene Vergleichsflüssigkeit Rechnung trägt. Den hiernach noch an den Ablesungen verbleibenden Fehler dürfte man nach unserer obenstehenden Regel zu durchschnittlich $\pm 0,4 \text{ ‰}$ annehmen, wenn man das Prinzip der Wassergleichheit im großen ganzen als gewahrt ansieht. Vermutlich wird dies nicht zutreffend und der Fehler größer sowie im Vorzeichen wechselnd sein. Zu etwa ± 1 Trommelteil im Durchschnitt — bei niedrigen Ablesungen eher höher! — wird man ihn wohl annehmen müssen.

Hiernach ist natürlich auch die Differenz der zwei Nullpunktablesungen jeder Reihe, welche der Verdunstungskorrektur zugrunde liegt, mit einem Fehler von 0 bis 2 oder mehr Trommelteilen behaftet, der besonders für die letzten Ablesungen einer Messungs-

periode wirksam werden muß. Ich habe aber darauf verzichtet, hier bessernd einzugreifen. Bei längeren Messungsreihen (Aichung) wird wohl überhaupt mit derartiger Differenzierung nichts zu gewinnen sein, da die Zunahme der Wahrscheinlichkeit von Unstetigkeiten in der Verdunstung ein Hindernis jeder Verbesserung bildet, insofern Unstetigkeiten bald hier bald da stärkere Abweichungen trotz prinzipiell richtiger Korrektur hervorrufen müssen.

4. Nullpunkts- und Temperaturkorrektion.

Dagegen wurden noch folgende andere Verbesserungen an den Ablesungen vorgenommen:

1. Eine Korrektur wegen des Temperatureinflusses.

2. Vor Korrektur (1): Abzug der Nullablesung¹⁾ von den sämtlichen Einzelablesungen zum Zwecke leichterer — sowohl tabellarischer wie rechnerischer — Darstellung des Zusammenhangs zwischen Konzentrationsänderung und Ablesung. Hier sah ich mich vor die Frage gestellt, ob ich einen etwa aus sämtlichen Ablesungen einer Serie gemittelten Nullwert oder den tatsächlichen Ablesungsbetrag abziehen sollte. Nun zeigt eine einfache Überlegung, daß im Falle sinkender Nullablesung, (d. h. wenn die Vergleichslösung die verdünnteste Lösung ist,) — absolut gleichen Fehler für die zwei Nullablesungen einer Beobachtungsreihe vorausgesetzt — die Differenz der beiden Nullablesungen, also auch der Verdunstungskorrektur, für gleiches (positives oder negatives) Vorzeichen jener Fehler stets richtig ausfallen muß; dagegen wird für ungleiches Vorzeichen die Differenz bzw. Korrektur entweder zu klein, und zwar wenn der Fehler der ersten Nullablesung negativ, oder zu groß, wenn jener positiv ist.²⁾ Die Korrektur hat im hier betrachteten Falle positives Vorzeichen. Wir erhalten deshalb bei gleichen Vorzeichen des Fehlers beider Nullwerte richtig korrigierte Ablesungen, von denen wir eine bald zu hohe bald zu

1) Die Nullablesung ist bei den 3 ersten Messungsreihen der Serie I die um 10 Trommelteile (= 1 Streifenabstand) erniedrigte tatsächliche Ablesung. Die Nullstellung (auch die Schluß-Nullstellung wurde nämlich hier mit der Einstellung gemäß Symbol || erzielt, während für die anderen Werte der Serien I und II das jedesmal 10 Trommelteile weniger bedingende Symbol ||₁ gilt.

2) Umgekehrt für den Fall steigenden Nullpunktes; infolge alsdann negativer Korrektur bleiben die Konsequenzen dieselben.

tiefe Nullage abziehen. Der Durchschnitt dieser Differenzen wird also richtig sein. Bei ungleichem Vorzeichen des Nullfehlers ziehen wir zu kleine Nullwerte von zu kleinen, zu große von zu großen Ablesungen ab. Auch dann haben wir also annähernd richtige Differenzablesungen zu erwarten. Allerdings geht aus diesen Betrachtungen durchaus nicht eine quantitative Kompensation des Nullpunktfehlers hervor. Jedenfalls darf man aber den Abzug des unkorrigierten Nullpunktes als zweckmäßig ansehen, zumal ja die Abweichung der im Versuch ermittelten Verdunstungskorrektur vom richtigen Wert niemals, weder dem Vorzeichen noch dem Betrag nach, angegeben werden kann, der Abzug des „wahren“ Nullpunktes an Stelle des unkorrigierten demnach jeder Begründung entbehren würde.

Was nun die Ermittlung der oben erwähnten Temperaturkorrektur betrifft, so geschah diese nur durch einen Versuch, den ich in der beistehenden Tabelle bringe. Lösungen der Serie II wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (etwa 27° und 20°) gemessen; die Ab-

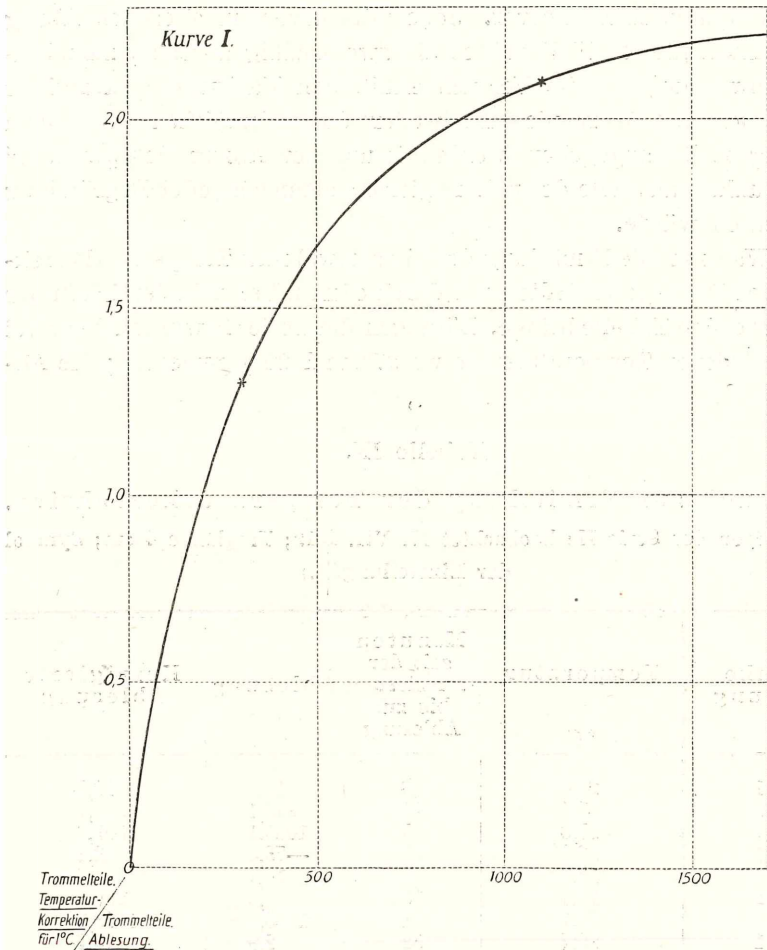
Tabelle IX.

Versuch zur Ermittlung der Temperaturkorrektur.
(Lösungen der Serie II; beobachtet 17. VII. 1912; Troglänge 4 cm; Symbol der Einstellung \parallel .)

Linke Lösung	Temperatur °C	Minuten seit der 1. Ablesung bis zur Ablesung	Ablesung	Korrigierte Ablesung
1	27,8	0	13,2	13,2
2	27,4	14	245,1	279,7
7	27,0	25	1037,1	1099,0
1	26,9	35	-73,4	13,2
1	18,3	0	14,7	14,7
2	19,4	10	286,5	290,2
7	20,1	21	1105,6	1113,3
1	20,7	32	2,9	14,7

lesungen wurden mit der besprochenen Verdunstungskorrektur versehen. Großen Anspruch auf Genauigkeit kann natürlich dieser allein-stehende Versuch nicht erheben. (Vergleicht man die für ca. 27° erhaltenen Werte mit den in Tabelle XI b₁ unten gebrachten sicher zuverlässigeren Werten, die bei einer Temperatur von etwa 22° er-

halten sind, so resultiert eine etwas kleinere und nicht mit der Ablesung wachsende Korrektur.) Immerhin sind wir vorläufig gezwungen, die unwahrscheinliche Annahme zu machen, daß der Temperaturkoeffizient, d. h. die Änderung der Ablesung für eine Temperaturerhöhung von 1° , durchschnittlich den hohen Wert von



— $0,3\%$ erreicht und noch dazu für kleine Ablesungen relativ größer ist. Den erwähnten Mittelwert habe ich übrigens der Korrektur nicht zugrunde gelegt, vielmehr die unmittelbar den Messungen entnommenen Werte der Änderung (mit $-1,3$ bei einer Ablesung von ca. 300, mit $-2,1$ bei einer solchen von ca. 1100

Trommelteilen) mit Hilfe graphischer Inter- und Extrapolation zur Ermittlung der Korrekturen für alle möglichen Ablesungswerte zwischen 0 und 1500 Trommelteilen geeignet gemacht. (Siehe die beigegebene Kurve I S. 40.)

5. Das Messungsergebnis der Serie 1 und 2.

Ich will nun die Resultate der Messungen mit den Serien I und II in Tabellenform folgen lassen:

(Siehe die Tabellen auf S. 42—46.)

Wie man sieht, zerfällt jede der beiden Tabellen in zwei, die unkorrigierten bzw. die korrigierten Ablesungen enthaltende Abteilungen a und b. Von diesen ist Abteilung b jedesmal noch in zwei Unterabteilungen b_1 und b_2 geschieden; b_1 enthält die korrigierten Ablesungen noch ohne, b_2 dieselben mit Temperaturkorrektur. Die Überschrift der einzelnen Kolonnen bezeichnet stets die untersuchte Lösung, die in die linke Trogkammer eingebracht wurde. Bei der Anführung der korrigierten Werte sind auch die Konzentrationen als Gramme Chlorkalium in 100 cm³ Lösung beigelegt; auf die Ungenauigkeit und Unzweckmäßigkeit dieser Konzentrationsbestimmung komme ich bald zu sprechen.

In den korrigierten Tabellen findet man die Kolonnen teilweise noch in mehrere Untergruppen geschieden: Es handelt sich um eine meist zwanglose Trennung der korrigierten Werte in Reihen, deren einzelne Glieder sich nur wenig, durchschnittlich 3 Trommelteile, vom Mittelwert der betreffenden Reihe entfernen. Der Unterschied dieser Reihenmittel selbst dagegen, der in den Tabellen ebenfalls, am Fuße der Kolonnen, angegeben ist, beträgt zwischen 7 bis 13, durchschnittlich also 10 Trommelteile. Das ist derjenige Ablesebetrag, welcher einer Bildverschiebung um den Abstand zweier Interferenzstreifen gerade entspricht. Wir kommen deshalb zu dem Schluß, daß es bei den vorstehenden Messungen nicht gelungen ist, stets mit Sicherheit auf dasselbe Streifenpaar einzustellen, falls nur zwischen den mit einer und derselben Lösung angestellten Ablesungen andere Messungen vorgenommen worden sind, und dadurch die Erinnerung an das vorher als richtig aufgefaßte Bild ausgelöscht war. Diese Verwechslung der Streifen ist auch bei Serie II erfolgt, eine

Vorberkungen.

[Gelten für sämtliche folgenden Tabellen.]

Bei Doppelablesungen ist die (subjektiv!) höher bewertete fett gedruckt. Werte, die schon bei der Beobachtung weniger wahrscheinlich erschienen, sind mit ? versehen. Interpolierte Zahlen sind in kleinerem Druck gebracht.

Tabelle X.

[Messungen mit „Serie I“; Troglänge 4 cm; ca. 2 normale KCl-Lösung; Symbol der Einstellung: \parallel_1 , ausgenommen Lösung 1 der Beobachtungsreihen 1 bis 3, deren Einstellungssymbol: \parallel ; Umrühren zur Bildverbesserung, bei Reihe 2 aber möglichst nur in der linken Trogkammer, bei Reihe 3 überhaupt möglichst wenig (in beiden Fällen zwar geringere Verdunstung aber häufigere Doppelablesung); Beobachter: R==Riesenfeld, S==Schmeel.]

[Auf ein Trommelteil abgerundete Ablesungen.]

Xa: Unkorrigierte Messungen der Serie I.

	Beobachtungsreihe 1 27. VI. 1912					Beobachtungsreihe 2 29. VI. 1912				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Lösung:	21	21	21	21,5	21,5	21	21,5	22	22	22
Temperatur des Temp.-Wassers: Minuten (Einfüllzeit):	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Minuten (Ablesungszeit):	0	15	30	45	60	0	7	13	20	27
Ablesung (Beobachter):	27 ^{1/2}	200	464	707	014	25 R	200 R	468 ^{1/2} R	715 R	1026 R
Ablesung (Beobachter):	—	175	448	697 ^{1/2}	709	—4?	190 R	456 ? R	714	—
Minuten (Ablesungszeit):	ca. 120	105	90	75	—	± 0	200 S	466	38	—
Minuten (Einfüllzeit):	—	—	—	—	—	65	57	49	—	—
Temperatur des Temp.-Wassers:	22	22	22	21,5	—	—	—	—	—	—
						22	22	22	22	22

Hinweg

Rückweg

Tabelle Xa, unkorrigierte Messungen der Serie I, Fortsetzung.

	Lösung:	Beobachtungsreihe 3 29. VI. 1912					Beobachtungsreihe 4 2. VII. 1912				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Hinweg	Temperatur des Temp.-Wassers:	21	21	22	22	22	21	21	21	21	21
	Minuten (Einfüllzeit):	0	9	16	21	28	—	—	—	—	—
	Minuten (Ablesungszeit):	0	8	14	18	28	0	18	38	53	67
	Ablesung (Beobachter):	26 R, S	206 R, 215 R	472 R	729 R, 740 R	1035 R, S, 1046 R	18 R	192 S	456 S	692 S, 702 S	995 S, 1005 S
Rückweg	Ablesung (Beobachter):	2 ^R 12 ^R 55	200 R	460 R	732 R	—	—40 S	152 S	427 S	673 ^R S, 687	—
	Minuten (Ablesungszeit):	56	47	40	35	—	116	106	97	80	—
	Minuten (Einfüllzeit):	—	49	42	37	—	—	—	—	—	—
	Temperatur des Temp.-Wassers:	22	22	22	22	—	21 ^{1/2}	21 ^{1/2}	21 ^{1/2}	21	—

Xb₁ Korrigierte Messungen der Serie I noch ohne Temperaturkorrektion.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Konzentration g KCl in 100 cm ³ H ₂ O:	14,9189	15,0687	15,2140	15,3657	15,5260
Konz.-Diffz. gg. Isg. 1:	± 0	+ 0,1498	+ 0,2951	+ 0,4468	+ 0,6071
Dieselbegeg. d. lk. Nachbarlösung:	—	+ 0,1498	+ 0,1453	+ 0,1517	+ 0,1603
Reihe 1:	0	187 ^{1/2}	456 ^{1/2}	704 ^{1/2}	1016 ^{1/2}
		192 ^{1/2}	460	705	
Reihe 2:	0	188	458 ^{1/2}	716 ^{1/2}	1021
		197	460	708	1031
Reihe 3:	0	183	462	714	1031
		194	463	714	1031
Reihe 4:	0	187	457	709	1020
		187	457	709	1020
Mittel:	0	186	459	711	1031
Differenz der Mittel:	—	8	11	10	9
Größte Abweichung v. Mittel:	—	−3	+4	+5 ^{1/2}	−5 ^{1/2}

Xb₂ Korrigierte Messungen der Serie I auf 20° C reduziert.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Reihe 1:	0	188 ^{1/2}	458	707 ^{1/2}	1019 ^{1/2}
		194 ^{1/2}	463 ^{1/2}	708	1025
Reihe 2:	0	189 ^{1/2}	461 ^{1/2}	712	1035
		199	463	712	1035
Reihe 3:	0	185	465	718	1035
		195	466	718	1035
Reihe 4:	0	184	458 ^{1/2}	712	1022
		188 ^{1/2}	459	711	1022
Mittel:	0	188	462	710	1022
Differenz der Mittel:	—	8	11	10	10
Größte Abweichung v. Mittel:	—	−4	+3	−2 ^{1/2}	+3

Tabelle XI.

[Messungen mit „Serie II“; Troglänge 4 cm; ca. 2 normale KCl-Lösung; Symbol der Einstellung: \parallel ; Beobachter: Sch.; auf ca. $\frac{1}{2}$ Trommelteil abgerundete Ablesungen.]

XIa: Unkorrigierte Messungen der Serie II.

Lösung:	1	I ₁	2	3	4	5	6	7	8	1	Beobachtungsreihe
Temperatur des Temp.-Wassers:	22,6	22,7	22,8	22,8	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	23,0	23,0
Minuten (Ablesungszeit):	0	18	36	44	57(1)	86	101	116	127	127	reihe 1
Ablesung (Beobachter):	18	44	268	282	409	580 $\frac{1}{2}$	835 $\frac{1}{2}$	1053	1465?	1465?	13. VII. 1912
Temperatur des Temp.-Wassers:	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,3	23,3	23,4	23,5	23,5	23,5
Minuten (Ablesungszeit):	0	7	21	29	37	44	53	61	70	77	reihe 2
Ablesung (Beobachter):	18	54 $\frac{1}{2}$	278	293	424	555 $\frac{1}{2}$	850	1069	1473	1473	15. VII. 1912
Temperatur des Temp.-Wassers:	24,2	24,3	24,4	24,5	24,7	24,7	24,8	24,9	24,9	24,9	24,9
Minuten (Ablesungszeit):	0	10	18	25	36	43	51	59	69	80	reihe 3
Ablesung (Beobachter):	18 $\frac{1}{2}$	66 $\frac{1}{2}$	284	299	430	588	854	1071	1489	1489	15. VII. 1912
Temperatur des Temp.-Wassers:	23,2	23,1	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,3	23,2	23,2
Minuten (Ablesungszeit):	0	10	20	30	40	59	65	72	79	86	reihe 4
Ablesung (Beobachter):	20	53	277	289	420	575	833	1062 $\frac{1}{2}$	1468	1468	16. VII. 1912
Temperatur des Temp.-Wassers:	21,2	21,3	21,4	21,5	21,5	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,2
Minuten (Ablesungszeit):	0	10	16	21	27	32	38	44	49	53	reihe 5
Ablesung (Beobachter):	19	52	281	298 $\frac{1}{2}$	433	597	865	1086	1496	1496	19. VII. 1912

Xl₁₁ Korrigierte Messungen der Serie II; noch ohne Temperaturkorrektion.
(Konzentration = g KCl in 100 cm³ H₂O.)

Gemessene Lösung:	1	I ₁	2	3	4	5	6	7	8
Konzentration:	14,9189	14,91891	15,0592	15,0808	15,170 —	15,2402	15,4002	15,5200	15,7204
Konz.-Diffz. gg. Lsg. 1:	± 0	± 0!	+ 0,1403	+ 0,1619	+ 0,251 —	+ 0,3213	+ 0,4813	+ 0,6011	+ 0,8015
Dieselbe gg. d. lk. Nachbarlösung:	—	± 0!	+ 0,1403	+ 0,0216	+ 0,089 —	+ 0,070 —	+ 0,1600	+ 0,1198	+ 0,2004
Reihe 1:	0	37	271	290	429	596	867	1098	1513?
Reihe 2:	0	42	275	295	432	598	869	1093	1503
Reihe 3:	0	55	278	298	437	600	870	1094	1518
Reihe 4:	0	40	50	271	289	427	857	1091	1502
Reihe 5:	0	40	50	272	293	599	874	1095	1508
Mittel:	0	40	273	293	430	598	857	1093	1502 ^{1/2} 1513
Differenz der Mittel:		12	—	—	7	—	13	—	10 ^{1/2}
Größte Abweichung vom Mittel:	—	-3	+5	+5	-3	-3	-	+2	± ^{1/2} ± 5

Xl₁₁ Korrigierte Messungen der Serie II auf 20° C reduziert.

Gemessene Lösung:	1	I ₁	2	3	4	5	6	7	8
Reihe 1:	0	38	275	433	601	873	1099	1519?	1529
Reihe 2:	0	43 ^{1/2}	279	437	603 ^{1/2}	875 ^{1/2}	1100	1510 ^{1/2}	—
Reihe 3:	0	57	283 ^{1/2}	437	608	879 ^{1/2}	1104 ^{1/2}	1509	—
Reihe 4:	0	41	51 ^{1/2}	432	600 ^{1/2}	863 ^{1/2}	1097 ^{1/2}	1512 ^{1/2}	—
Reihe 5:	0	40 ^{1/2}	274	434 ^{1/2}	602	878	1099	1511	1529
Mittel:	0	41	277	435	603	863 ^{1/2}	1100	1511	1529
Differenz der Mittel:	—	13	—	9	—	12 ^{1/2}	—	8	10
Größte Abweichung v Mittel:	—	-3	+3	± 2 ^{1/2}	± 2	—	+ 3 ^{1/2}	+ 4 ^{1/2}	—
			+ 6 ^{1/2}	± 2	+ 5	—	—	-2	—

Tatsache, die um deswillen hervorgehoben zu werden verdient, weil hier nicht mehr, wie bei Serie I Filterfasern die Einstellung erschwert haben, der Beobachter sich vielmehr meistens überzeugt hielt, auf das richtige, nämliche Streifenpaar einzustellen. Im Zusammenhang mit der Trübung des Gesichtsfeldes mußten ja in Serie I bei einer und derselben Messung oft 2 Ablesungen notiert werden, während dies bei Serie II nur noch ganz selten (gerade bei der niedrigsten Ablesung!) vorkommt. In solchen Zweifelsfällen glaubte der Beobachtende mitunter, eine Bewertung vornehmen zu können; diese Bewertungszeichen sind den Zahlen unserer Tabellen beigefügt und auch für die korrigierten Werte beibehalten. Dabei ergibt sich die überraschende Tatsache, daß mitunter gerade die für besser gehaltene Einstellung sich von der Mehrzahl der Messungsergebnisse entfernt, also doch eine Fehlablesung gewesen sein muß. Eine deutliche Illustration der bei diesen allerersten Versuchen vorhandenen Unsicherheit.

Immerhin kann man bei beiden Serien schließlich für eine jede Lösung nötigenfalls den Mittelwert irgendeiner Untergruppe der Kolonnen als wahrscheinlichsten Wert auswählen. Diese bevorzugten Mittelwerte sind in den Tafeln fett gedruckt. Es lag nahe, sie zu einer Eichung des Interferometers zu verwenden, die ja der Endzweck der ganzen Messung sein sollte. Allein hierbei zeigt sich eine solche Unregelmäßigkeit für den Zusammenhang zwischen Konzentrationsdifferenz und Ablesung am Interferometer, sowohl bei Serie I wie Serie II, (siehe die beigefügte Tabelle XII), daß offenbar von einer Eichung noch gar nicht die Rede sein kann. Denn wenn auch durchaus nicht erwartet werden kann, daß die 1 Trommelteil entsprechende Konzentrationsänderung, wie sie die Tabelle XII bringt, sich aus allen Ablesungen gleich berechnet, so müßte doch wenigstens eine Gesetzmäßigkeit in der Änderung dieser Zahlen erkennbar sein; die Schwankungen sind aber, wie man sieht, ganz unregelmäßig. Fragt man nun nach der Ursache der Unregelmäßigkeit, so wird die Antwort wohl lauten müssen, daß, — mehr noch als die Unsicherheit in der Benutzung des Interferometers, — die ungenaue Bestimmung des Konzentrationsunterschiedes der Lösungen es ist, welche diese, — normal schon ca. 20% betragenden! — Abweichungen hervorruft. Denn die Lösungen wurden aus einer ohne Reduktion abgewogenen Menge Chlorkalium und (reinstem) Wasser in verschiedenen, nicht verglichenen (bei „Serie I“ 100, bei „Serie II“ 500 cm³ fassenden) Meßkolben ohne Beachtung

Tabelle XII.

[Wert eines Trommelteiles in „± mg KCl in 100 cm³ Lösung“ für den 4 cm langen Trog.]
(Die Überschrift der Kolonnen bezeichnet das Lösungsintervall, welches der Berechnung zugrunde gelegt ist.)

XII.a: Berechnung aus den Werten der Serie I.

 a_1 Nach Tabelle XI_{b1}. a_2 : Nach Tabelle XI_{b2}.

	1-2	1-3	1-4	1-5	2-3	3-4	4-5
a_1	0,772	0,643 Mittel: 0,659	0,628	0,589	0,548	0,602 Mittel: 0,551	0,501
a_2 :	0,764	0,638 Mittel: 0,655	0,630	0,587	0,547	0,611 Mittel: 0,551	0,494

XII_b: Berechnung aus den Werten der Serie II. b_1 Nach Tabelle XI_{b1}. b_2 : Nach Tabelle XI_{b2}.

	1-I ₁	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8
b_1	0,01	0,514	0,552	0,584 Mittel: 0,545	0,537	0,554	0,549	0,529	1,081	0,65	0,42 Mittel: 0,63	0,588	0,537	0,478
b_2	0,01	0,507	0,551	0,577 Mittel: 0,542	0,532	0,549	0,546	0,528	1,271	0,63	0,42 Mittel: 0,66	0,586	0,535	0,478

der Temperatur bereitet, sind also schon in ihrer absoluten Konzentration recht ungenau bestimmt, geschweige denn ihren Konzentrationsdifferenzen nach bekannt zu nennen. Dokumentiert wird die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung deutlich einmal durch die extremen Differenzen im „Wert eines Trommelteils“ (Tabelle XII), welche dann auftreten, wenn dieser Wert aus der Änderung der Einstellung für zwei Lösungen nahe benachbarter Konzentration (z. B. „Serie II“, 2 und 3) berechnet wird; bei so kleinem Konzentrationsinterwall fällt natürlich ein Fehler in der Konzentrationsbestimmung relativ stärker ins Gewicht; man sieht das besonders klar am angezogenen Beispiel. Ferner zeigt sich die schlecht definierte Konzentration zur Evidenz in der bei „Serie II“ eingeschobenen Kolumne „I₁“, welche diejenige Ablesung angibt, die man bei Vergleichung der Ausgangslösung der „Serie II“ mit jener der „Serie I“ erhält. Diese beiden Lösungen sollten nach ihrer Bereitung von gleicher Konzentration sein; trotzdem erhält man eine Änderung der Einstellung gegen die Nullage von etwa 50 Trommelteilen. Allerdings ist die hier auftretende Unsicherheit wohl zum Teil auch auf Rechnung des Umstandes zu setzen, daß zur Bereitung der Lösungen von Serie I und II Chlorkalium verschiedener Sendungen (derselben Firma!) Verwendung fand. Daß infolgedessen sich die optischen Eigenschaften gleichkonzentrierter Lösungen unterscheiden könnten, schließe ich aus früher mit dem Refraktometer nach Pulfrich angestellten Messungen, bei denen gleichkonzentrierte Lösungen, zu denen damals Salz verschiedener Firmen, in beiden Fällen aber „reinste“ Präparate, Verwendung gefunden hatten, sich deutlich im Brechungsindex unterschieden.

III. Die zweite Untersuchung mit dem 4-cm-Trog nach Verbesserung des Instruments.

1. Vorbemerkungen.

Nach Durchführung dieser Versuchsreihen im S.-S. 1912 erfolgte ein Umbau oder Umtausch des Interferometers durch die Fabrik. Wir erhielten nun ein „Interferometer einer neuen Serie“, an dem u. a. als vorteilhafte Abänderung die Emaillierung des Temperiergefäßes, eine Einrichtung zur Feinverstellung des Okulars,

vor allem aber die Justierung des 4-cm-Trogcs zu nennen sind. Auch fiel nunmehr eine Hemmung an der Schraube fort, die bisher eine Ausdehnung der Messungen bis zu Ablecungen von mehr als 1500 Trommelteilen verhindert hatte. Mit diesem Interferometer setzte ich die Versuche im W.-S. 1912/13 fort.

Zuerst wurde eine Reihe von 5 KCl-Lösungen unbestimmten Gehaltes (annähernd der Normalität 2) der Messung unterworfen; ich nenne sie „Serie III“. Auf eine genauere Bestimmung des Konzentrationsunterschiedes legte ich vorläufig keinen Wert; nachdem mir die oben beschriebenen Versuche die Schwierigkeiten im Arbeiten mit dem Interferometer so deutlich vor Augen geführt hatten, glaubte ich vor allen Dingen durch qualitative Versuche mich noch etwas besser mit dem Gebrauch des Instrumentes vertraut machen zu sollen. Danach erst folgten quantitative Messungen an einer „Serie“ IV“, ebenfalls 5 Lösungen umfassend, die aus einer genau bereiteten Ausgangslösung durch Zufügen gewogener Wassermengen gewonnen waren. Allerdings war dies ein Verfahren, das trotz genauer Wägung (auf mindestens 0,1 %) die Konzentrationsdifferenzen doch nur auf 1 % angeben läßt: Eine zahlenmäßige Darlegung der Verhältnisse erläutert das am besten: Die Konzentration der Ausgangs- (Vergleichs-) Lösung von Serie IV betrug 14,171 % (gr KCl in 100 gr Lösung). Die Lösung IV₅ entstand, indem zu 100,982 g der Ausgangslösung 5,2912 g Wasser zugewogen wurden. Der neue Prozentgehalt ergibt sich dann aus einer einfachen Überlegung zu $\frac{100,982 \cdot 14,171}{100,982 + 5,2912}$. Man sieht hier ohne Weiteres ein,

daß die Genauigkeit in der Abwägung der zugefügten Wassermenge nutzlos ist, da sie als Summand zu der nur bis zur 3. Dezimale bestimmten Gesamtlösungsmenge hinzukommt. Das Resultat, Konzentration der Lösung IV₅ = 13,465 %, ist unmöglich genauer als auf 1 Einheit der 3. Dezimale oder 0,1 % zu erhalten. Entsprechendes gilt für die anderen Lösungen. So erhält man für Lösung IV₄ 13,643 %; ebenfalls mit $\pm 0,001$ Fehler. Die Differenz der Konzentrationen kann dann zwischen 0,176 % und 0,180 % liegen, d. h., der Mittelwert — 0,178 % — ist nur auf 1 % genau. Im Zusammenhang mit dieser geringen Genauigkeit findet man auch in einer unten folgenden Tabelle XV (der Tabelle XII entsprechend) die Schwankungen des Wertes für die Empfindlichkeit des Interferometers wieder besonders groß, wenn kleine Konzentrationsintervalle zur Berechnung dienen.

Was nun das Resultat dieser beiden neuen Messungsreihen betrifft, so bietet es trotz aller inzwischen gesammelten Erfahrungen (wozu freilich die oben erörterten Regeln zur Erkennung der Minima erster Ordnung durch Augenverschiebung noch nicht gehören!) dasselbe, ja bei „Serie III“ eher ein schlechteres Bild, wie es die Serien I und II geliefert haben. Nach wie vor tritt Streifenverwechslung auf. Ich bringe die Messungsergebnisse im einzelnen in den Tabellen XIII und XIV; die Anordnung entspricht derjenigen der Tabellen X und XI; unkorrigierte und korrigierte Werte sind also wieder getrennt aufgeführt. Dank der Korrektur des Troges konnte diesmal die Einstellung in allen Fällen ohne Schwierigkeiten in normaler Weise — die 2 oberen Minimumstreifen über den 2 unteren — vorgenommen werden. Erweitert ist der von den Tabellen gebotene Überblick gegen früher insofern, als auch die „besonderen Bemerkungen“, wie sie das Journal bei den meisten Beobachtungen enthält, diesmal Aufnahme gefunden haben. Dies geschah erstens, weil manche Messungsreihen unter besonderen Bedingungen vorgenommen wurden; z. B. ohne jedes Umrühren (was freilich nicht scharf durchführbar war,) oder bei Überschichtung mit Paraffinöl, um die Verdunstung zu vermeiden (ein Verfahren, das aber zu einer solchen Verschmutzung und Trübung von Trog und Bild führte, daß von seiner Anwendung ein für allemal abgesehen wurde). Zweitens sind diese Bemerkungen von Interesse, weil sie deutlich zeigen, wie auch bei diesen Messungen immer wieder Unannehmlichkeiten, namentlich die Notwendigkeit des Umrührens bei der ersten Messung jeder Serie und damit eine längere Wartezeit bis zur Erzielung des ersten einigermaßen klaren Bildes, aufgetreten sind. Schließlich lag mir auch daran, möglichst klar auf den häufig vorhandenen Widerspruch zwischen subjektiver Beurteilung der Einzelresultate und dem tatsächlich gewonnenen Schlußwert hinzuweisen. Tatsächlich sah ich auch trotz der mit hoher Wahrscheinlichkeit richtig gefundenen Mittelwerte davon ab, die Serie IV für Versuchszwecke auszunutzen. Endlich sei noch ein kleiner äußerlicher Unterschied gegenüber den Ergebnissen der Serien I und II erklärt, der vielleicht auffallen könnte: Während in den früheren Tabellen die Vergleichsmessung am Schluß jeder Messungsreihe ein Sinken des Nullpunktes anzeigt, ist in den folgenden Tafeln das Bild umgekehrt. Die Begründung ist einfach: Bei den Serien I und II hat die Vergleichslösung die geringste Konzentration; sie muß dann der Bauart des Interferometers entsprechend

2. Tabellarische Einzeldarstellung der Messungen mit Serie 3 und 4.
Tabelle XIII.

[Messungen mit „Serie III“; Troglänge 4 cm; ca. 2normale KCl-Lösung; Symbol der Einstellung: ||.]

XIIIa: Unkorrigierte Messungen der Serie III.

Beobachtungsreihe 1: 5. Dezember 1912.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Zimmertemperatur: ¹⁾	18,1	18,8	18,8	19,3	19,8
Minuten (Einfüllzeit):	—	43	63	81	105
Minuten (Ablesungszeit):	—	29	44	70	91
Ablesung:	22,9	442,1	842,9	68 1296,2 74	1295,7
Bemerkungshinweis:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bemerkungshinweis:	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	—
Ablesung:	40,7	460,5	848,7	1295,0	—
Minuten (Ablesungszeit):	180	167	155	134	—
Minuten (Einfüllzeit):	?	?	?	127	—
Zimmertemperatur:	20,1	?	20,7	20,0	—

Allgemein: Umrühren möglichst vermieden; Vergleichslösung mit Gläschen bedeckt.

a: Ohne Umrühren; Trog beiderseits zugedeckt; Ablesung sehr gut bis auf Krümmung oben.

b: 456,7 oder 446,3 ohne Umrühren! Obenstehende Ablesung nach dem Umrühren. Lediglich Optimum, auch 450 möglich, aber sehr fraglich.

Nicht umgerührt! Recht sichere Einstellung. Zweite Ablesung nach Anklopfen an das Interferometer; Wert nimmt scheinbar weiter ab.

d: Ablesung nicht leicht, aber eindeutig; allgemeine Bläse des Bildes; Kein Umrühren; „Schuhe“ nehmen zu.

e: Blafs! Optimum der sehr schwierigen Einstellung.

f: Vor dieser Ablesung die Vergleichslösung einen Moment aufgedeckt. Scheinbar eindeutige, nicht leichte Ablesung; Linien werden nicht schön.

g: Schliesslich durch starkes Erschüttern des Interferometers recht sichere und gute Einstellung.

h: Recht sichere Einstellung, aber Trübung rechts.

i: Durch Erschüttern des Interferometers ziemlich gute Einstellung; nach Umrühren: 44.

XIIIa: Unkorrigierte Messungen der Serie III, Fortsetzung.
 Beobachtungsreihe 2: 10. Dezember 1912.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Zimmertemperatur:	17,1	17,7	17,7	17,8	17,8
Minuten (Einfüllzeit):	—	52	63	?	?
Minuten (Ablesungszeit):	—	11	22	31	40
Ablesung:	23,7	462,9	851,6	1290,9	1809,6 ? 1819,2
Bemerkungshinweis:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bemerkungshinweis:	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	—
Ablesung:	108,2	518,9	893,1	1316,1	—
Minuten (Ablesungszeit):	86	74	66	55	—
Minuten (Einfüllzeit):	?	?	?	?	—
Zimmertemperatur:	18,2	18,2	18,0	17,8	—

Allgemein: Grundsätzlich umgerührt; beide Trochkammern offen.

a: Rechter oberer Streifen etwas farbig, aber zweifellose Einstellung.

b: Rechts etwas bunt, aber zweifellose Einstellung.

c: Gerade Streifen; zweifellose Einstellung.

d: Nicht mehr ganz sichere Einstellung.

e: Zweifellose, gute Einstellung.

f:

„

„

g: Ganz einwandfrei, wenn auch rechts etwas trüb.

h: Wiederholt! Sehr gute Einstellung.

XIII_{b1} Korrigierte Messungen der Serie III; noch ohne Temperaturkorrektion.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Reihe 1:	0	416,3	—	814,7	1265,8
„ 2:	0	421,1	—	810,5	1259,0
		428,3	806,0	—	1236,4
		421,6	803,8	—	1237,7
Mittel ¹⁾ :	0	419,7	804,9	812,6	1237,0
Differenz der Mittel:	—	8,6	7,7	2 × 12,7	11,1
Größte Abweichung vom Mittel:	—	— 3,4	± 1,1	± 2,1	± 0,7 ± 3,4
					± 1,5

1) Die Bewertung der Mittel konnte bei dem kleinen Material nicht durchweg stattfinden.

XIII_{b2} Korrigierte Messungen der Serie III auf 20° C. reduziert.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Reihe 1:	—	419,1 423,9	— 818,3 814,1	— 1269,8 1263,0	— 1763,0
2:	—	— 431,1 424,4	809,6 807,4	1240,4 1241,7	1759,9 —
Mittel ¹⁾ :	—	422,5	816,2	1266,4	1761,4
Differenz der Mittel:	—	8,6	7,7	2 × 12,7	11,1
Größte Abweichung vom Mittel:	—	— 3,4	± 1,1	± 2,1	± 3,4
				± 0,7	± 1,5

Tabelle XIV.

[Messungen mit Serie IV Troglänge 4 cm; ca. 2 normale KCl-Lösung; Symbol der Einstellung: ||; Beobachter; Sch.]

XIVa: Unkorrigierte Messungen der Serie IV.
Beobachtungsreihe 1: 7. Februar 1913.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Zimmertemperatur:	17,9	19,7?	19,2	19,1	19,0
Minuten (Einfüllzeit):	—	—	—	—	—
Minuten (Ablesungszeit):	—	12	22	34	?
Ablesung:	8,3 ^{a)}	399,0	775,1	1156,2	1568,1
Bemerkungshinweis:	a	b	c	d	e

Allgemein: Vergleichslösung durch Paraffinöl vor Verdunstung geschützt, daher rasches Sinken der Ableswerte bei allen Lösungen; keine „Rückweg“-Messung, da die Verunreinigung der Glaswände durch das Paraffinöl zu groß wurde.

a: Recht gut und sicher; beiderseits umgerührt.

b: Sehr gut.

c: Nicht sehr gut; durch Umrühren schliesslich gefundenes Optimum; rechter Streifen fraglich.

d: Nach längerem Umrühren gefundenes sehr mäßiges Optimum.

e: Sehr mäßig; vielleicht 1556,1; Bildtrübung durch das Paraffinöl nimmt immer mehr zu.

1) Die Bewertung der Mittel konnte bei dem kleinen Material nicht durchweg stattfinden.

2) Da bei der Korrektur trotz dieses abnormen Nullwertes ziemlich gute Werte aus dieser Messungsreihe hervorgehen, ist anzunehmen, daß der niedrige Nullpunkt vorwiegend durch eine Verdünnung der eigentlichen (die linke Troglammer füllenden) Vergleichslösung bewirkt worden ist; Ursache der Verdünnung kann eine geringe Beimengung von Wasser zum Paraffinöl gewesen sein. Alsdann werden alle Messungen ebensoviel zu klein wie der Nullpunkt, bleiben aber sonst (bei raschem Arbeiten) ohne wesentlichen Fehler, und sind deshalb nach Abzug des zu kleinen Nullpunktes richtig.

XIVa: Unkorrigierte Messungen der Serie IV, Fortsetzung.
Beobachtungsreihe 2: 10. II. 1913.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Zimmertemperatur:	18,7	19,0	19,3	19,6	19,7
Minuten (Einfüllzeit):	0	14	27	38	47
Minuten (Ablesungszeit):	0	14	25	35	47
Ablesung:	24,0	415,3	797,7	1202,1	1616,5
Bemerkungshinweis:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bemerkungshinweis:	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	—
Ablesung:	65,8	451,6	821,2	1210,8	—
Minuten (Ablesungszeit):	83	71	63	55	—
Minuten (Einfüllzeit):	86	75	68	60	—
Zimmertemperatur:	19,9	20,0	20,0	19,9	—
					Rückweg!

Allgemein: Offene Trochkammern; beidseitiges Umrühren.

a: Gutes, deutliches Optimum; rechter Streifen aber etwas bunt.

b: Gut, aber „Schuhe“, linker Streifen am dunkelsten.

c: Etwas krummlinig; deutliches Optimum.

d: Wie bei „*b*“.

e: Sehr mäßiges, flaves Optimum; gerade Streifen.

f: Mäßiges Optimum; gerade Streifen.

g: Deutliches Optimum; gerade Streifen.

h: Mäßiges Optimum; gerade Streifen.

i: Merkwürdigerweise nicht sehr deutliches Optimum; rechter Streifen ziemlich bunt; aber zweimal gleich eingestellt.

XIVa: Unkorrigierte Messungen der Serie IV, Fortsetzung.
Beobachtungsreihe 3. 10. II. 1913.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Zimmertemperatur:	21,0	20,8	20,2	19,9	19,8
Minuten (Einfüllzeit):	0	11	21	31	40
Minuten (Ablesungszeit):	0	9	22	30	39
Ablesung:	29,0	433,4	821,1	1211,1	1635,9
Bemerkungshinweis:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bemerkungshinweis:	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	—
Ablesung:	138,6	512,8	870,6	1235,0	—
Minuten (Ablesungszeit):	73	66	56	49	—
Minuten (Einfüllzeit):	75	68	59	47	—
Zimmertemperatur:	19,2	19,3	19,7	19,7	—
					Rückweg!

Allgemein: Offene Troglammern; beiderseitiges Umrühren; je rascher man die Streifen vorbeigeleiten läßt, desto leichter findet man das Optimum.

a: Rechter Streifen etwas bunt.

b: Ziemlich deutliches Optimum.

c: Mäßiges Optimum.

d: Mäßig deutliches Optimum.

e: Ziemlich deutliches Optimum, aber erst nach einigem Umrühren.

f: Ziemlich deutliches Optimum, aber zuerst andere Ablesung; Bild „zerfällt“ rasch.

g: Sehr deutliches Optimum, wiederholt eingestellt.

h: Ausgezeichnetes Optimum; bisher durch zu schwaches Licht (Entladung des Akkumulators) ungünstige Verhältnisse.

i: Vorzügliches Optimum.

XIVa: Unkorrigierte Messungen der Serie IV, Fortsetzung.
Beobachtungsreihe 4: 11. II. 1913.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Zimmertemperatur:	22,8	22,6	22,1	21,8	21,3
Minuten (Einfüllzeit):	0	15	23	30	39
Minuten (Ablesungszeit):	0	9	16	24	32
Ablesung:	24,0	423,6	798,1	1197,1	1608,0
Bemerkungshinweis:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bemerkungshinweis:	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	—
Ablesung:	85,1	468,7	839,1	1211,9	—
Minuten (Ablesungszeit):	62	55	47	40	—
Minuten (Einfüllzeit):	69	62	54	47	—
Zimmertemperatur:	20,7	20,8	21,0	21,2	—
					Rückweg!

Allgemein: Offene Trochkammern; beidseitiges Umrühren.

a: Sehr deutliches Optimum.

b: " Deutliches Optimum "

c: " Deutliches Optimum "

d: " Deutliches Optimum "

e: Mäßiges Optimum; „Flauheit“ schon beträchtlich.

f: Recht deutliches Optimum.

g: Sehr deutliches Optimum.

h: " " Deutliches Optimum "

i: Deutliches " Optimum "; rechter Streifen etwas bunt.

XIVa: Unkorrigierte Messungen der Serie IV, Fortsetzung.
 Beobachtungsreihe 5. 14. II. 1913.

Gemessene Lösung:	1	2	1	1	1	3	1	4	1	5	1
Zimmertemperatur	17,9	?	22,0	21,6	21,4	20,9	20,4	20,2	20,0	19,7	
Minuten (Einfüllzeit):	0	16	—	0	13	—	—	30	30	—	
Minuten (Ablesungszeit):	0	23	66	0	7	21	9	45	57	68	
Ablesung:	25,0	388,1	63,0	20,6	799,9	30,9	1199,1	44,6	12	23	
Bemerkungshinweis:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	

Allgemein: Die Verdunstungskorrektur wurde bei dieser Messungsreihe durch Einbringen der Vergleichslösung nach jeder einzelnen Messung in die Versuchskammer (hier rechte Kammer) des Troges ermittelt. Offene Trogkammern; beidseitiges Umrühren.

a: Sehr deutliches Optimum; rechter Streifen aber bunt. — *b*: Deutlich verwechselbare Einstellung: Periodisch wurde bald die eine, bald die andere Einstellung bevorzugt. So ergaben sich in genauer zeitlicher Aufeinanderfolge nachstehende Einstellungen:

386,7
 397,0
 397,0
 396,6

387,7
 387,3
 387,9
 Umrühren.
 386,9
 386,7

Aus diesen Zahlen ergab sich die wichtige Bemerkung vom Einfluß der Augenhaltung vor dem Okular und die im Text schon gebrachte Einstellungsregel. Die untereinander gestellten Ablesungen sind mit gleicher Augenhaltung erzielt. Auch die Helligkeit des Gesichtsfeldes erwies sich insofern von Bedeutung für die Wahl der Einstellung als bei schwacher Beleuchtung das Auge unwillkürlich näher an das Okular gebracht wurde, so daß schon die geringste Verschiebung des Kopfes eine relativ zum Okular wesentlich andere Augenlage hervorruft. — *c*: — — — — *d*: Sehr deutliches Optimum; es wurde mit Rücksicht auf eine längere Unterbrechung beiderseits neue Vergleichslösung eingebracht; Neubeginn der Zeitberechnung. *e*: Flaues, mäßig deutliches Optimum. — *f*: Recht deutliches Optimum; rechter Streifen etwas bunt. — *g*: Ziemlich deutliches, doch flaes Optimum. — *h*: Deutliches Optimum; rechter Streifen bunt. — *i*: Sehr flaes, mäßiges Optimum. — *k*: Mit beiden Augen sehr deutliches Optimum; doch sieht rechtes Auge viel schärfere Kontraste.

XIVa: Unkorrigierte Messungen der Serie IV, Fortsetzung.
 Beobachtungsreihe 6: 14. II. 1913.

Gemessene Lösung:	1	2	3	4	5
Zimmertemperatur:	23,7	23,1	22,7	22,0	21,3
Minuten (Einfüllzeit):	0	9	18	29	40
Minuten (Ablesungszeit):	0	8	17	28	43
Ablesung:	23,8	430,7	818,8	1194,2	1606,3? 1616,3
Bemerkungshinweis:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bemerkungshinweis:	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	—
Ablesung:	117,0	521,5	862,3	1221,0	—
Minuten (Ablesungszeit):	91	84	76	65	—
Minuten (Einfüllzeit):	94	86	77	55	—
Zimmertemperatur:	20,0	20,0	20,3	21,0	—

Allgemein: Offene Troglammern; beiderseitiges Umrühren; mehrfach beobachtete Trübung ist Folge der Entladung des die Lampe speisenden Akkumulators.

a: Sehr deutliches Optimum.

b:

c: Sehr deutliches Optimum, aber rechts Trübung; jedoch keine Fasern vorhanden.

d: Deutliches Optimum, aber Trübung.

e: Sehr zweifelhaftes Optimum bei 1616; mit beiden Augen kontrolliert.

f: Sehr mäßiges Optimum, jedoch mit rechtem Auge zweimal eingestellt.

g: Deutliches Optimum; Kammer wegen Lösungsmangel nur ausgetrocknet, nicht mit Lösung 3 vorgespült.

h: Sehr deutliches Optimum, aber rechts trüb.

i: aber rechts etwas trüb.

XIVb₁ Korrigierte Messungen der Serie IV; noch ohne Temperaturkorrektion.
Vorbemerkungen.

Konzentration: < Große Zahlen = g KCl in 100 g Lösung.
Kleine Zahlen = g KCl auf 100 g Wasser.

Werte in [] sind wegen extremer Abweichung für die Mittelbildung nicht verwendet.

Daten der „Lösung 1“ sind zwecks Raumparaxis nicht angeführt; Konzentration < $\frac{14,171}{16,510}$ (sämtliche anderen Daten = „0“).

Abkürzungen.

L = gemessene Lösung; K = Konzentration; K-D₁ = Konzentrationsdifferenz gegen Lösung 1; K-D₂ = Konzentrationsdifferenz gegen die linke Nachbarlösung; 1, 2 usw. = Beobachtungsreihe 1, 2 usw.; M = Mittel; D. d. M. = Differenz der Mittel; G. A. v. M. = Größte Abweichung vom Mittel.

L:	2	3	4	5
K:	13,994	13,819	13,643	13,465
K-D ₁	16,271	16,035	15,799	15,560
	-0,177	-0,352	-0,528	-0,706
	-0,239	-0,475	-0,711	-0,950
	-0,177	-0,175	-0,176	-0,178
	-0,239	-0,236	-0,236	-0,239
1	390,7	766,8	1147,9	1559,8
2	386,4	760,6	1159,6	1569,7
	391,2	764,2	1157,6	
3	383,3	761,5	1136,9	1548,4
	384,5	755,4	1137,4	
	386,3	753,7		1549,4
4	389,7	767,3	1146,5	
	[353,9]	755,9	1146,3	
5	[363,9]	777,2	1141,6	1542,9 ?
	398,0		1142,7	1552,9
6	400,9	762,2		[1578,8]
M:	388,2	763,8	1145,0	1559,8
D. d. M.:	11,2	8,8	7,9	1542,9 ?
G. A. v. M.:	-3,7	-1,3 + 3,5	± 0,3	7,3 + 2,7
	± 1,4		-3,4	9,9
				(9,1)

XIVb₂ Korrigierte Messungen der Serie IV auf 20°C, reduziert.Siehe die „Vorbemerkungen“ und „Abkürzungen“ unter XIVb₁.

L:	2	3	4	5
1	387,5	762,8	1143,5	1555,2
2	384,5	758,1	1156,9	1566,8
	389,3	761,7	1154,9	
3	389,8	763,4	1139,0	1550,6
	386,0	757,3	1139,5	
4	390,5	759,0	1152,4	1555,6
	393,9		1152,2	
5	[360,7]	751,9	1149,4	1551,0?
	[350,7]		1150,5	
6	403,5	784,2		[1574,2]
	406,4	769,2		1561,0
M:	387,8	751,9	1140,7	1553,1
	405,0	760,4	1152,7	1563,9
D. d. M.:	2 × 8,6	8,5	12	10,8
		10,5	5,4	(10,3)
G. A. v. M.:	+ 6,1	- -3,1	+ 2,8	+ 2,5
	± 1,5	± 1,7	+ 4,2	± 2,9
		-	-	-

in die rechte Trogkammer eingefüllt sein, damit die Messung der konzentrierteren Versuchslösungen in positivem Sinne fortschreitende Ablesungen ergibt. Dementsprechend wird aber mit der unveränderten, relativ verdünnteren Vergleichslösung am Schlusse eine unter der Nullage liegende Ablesung notiert. Die Vergleichslösung der Serien III und IV dagegen ist konzentrierter als die Versuchslösungen und deshalb in der linken Trogkammer untergebracht. Sie gibt mit allen in die rechte Kammer eingefüllten, verdünnteren Lösungen also auch mit der unveränderten Vergleichslösung positive Ablesungswerte; wir finden demgemäß hier einen höheren Nullwert am Ende einer Messungsreihe. Andererseits trägt die Korrektur, welche durchaus den früheren Regeln getreu angebracht wurde, natürlich das negative Vorzeichen. Ihrer Berechnung liegt, soweit vollständige Daten darüber vorhanden waren, die „Einfüllzeit“ zugrunde. Wegen Defektes am Thermometer für das Temperiergefäß mußten zur Reduktion der Ablesungen auf 20° C Messungen der Lufttemperatur verwendet werden. Mit Rücksicht hierauf stand die nötige Menge ($\frac{3}{4}$ l) Temperierwasser beständig in einem dünnwandigen Gefäß im Zimmer, hatte also beim Einfüllen sicher dessen Temperatur. Diese wurde abgelesen — es ist der bei der 1. Messung jeder Reihe angegebene fett gedruckte Wert — und diente später zur Berechnung der Temperaturkorrektion sämtlicher Ablesungen einer Reihe, indem ich die Temperatur des gut isolierten Temperierwassers nach dem Einfüllen für die ganze Dauer eines Versuches als konstant annahm.

3. Die Beziehung zwischen Ablesung, Brechungsindex und Konzentration.

Die Tatsache der Streifenverwechslung wird nach den früheren zu Serie I und II gegebenen Erläuterungen ohne weiteres aus vorstehenden Tabellen wieder gefolgert werden dürfen. Beachtenswert ist dabei, daß offenbar eher zu hoch als zu tief abgelesen wird; vermutlich hat die oft notierte Buntfärbung des rechten oberen Streifens Veranlassung gegeben, am ersten bei Fehlablesungen ein Streifenpaar links vom richtigen zu wählen; dadurch würde eine um 10 Trommelteile zu hohe Ablesung auftreten.

Was die Verwendung der Zahlen (der Serie IV) für eine Eichung des Interferometers betrifft, so fällt eine der früher vorgenommenen

247] **MESSUNG KLEINER KONZENTRATIONSÄNDERUNGEN IN SALZLÖSUNGEN USW.** 63:

entsprechende, tabellarische Darstellung des „Wertes von 1 Trommelteil“ nicht ungünstig aus. Die Schwankungen sind kleiner geworden und halten sich auf dem relativ sehr guten Betrag von 1%. Eine der Tabelle XII nachgebildete Zusammenstellung ist hier beigelegt:

Tabelle XV.

[Wert eines Trommelteiles in „ \pm mg KCl in 100 g Lösung“ für den 4 cm langen Trog nach den Messungen mit „Serie IV“.]

(Die Überschrift der Kolonnen bezeichnet das Lösungsintervall, welches der Berechnung zugrunde gelegt ist.)

a_1 Nach Tabelle XIV_{b1}.

a_2 : Nach Tabelle XIV_{b2}.

	1—2	1—3	1—4	1—5	2—3	3—4	4—5
	0,455	0,461	0,461	0,455	0,467	0,462	0,438
	Mittel: 0,458				Mittel: 0,456		
a_2 :	0,457	0,461	0,457	0,455	0,470	0,449	0,445
	Mittel: 0,457				Mittel: 0,455		

Gesamtmittel: 0,4577.

(Nur aus den 4 ersten Werten der beiden Tabellen.)

Bringen wir die reziproken Werte vorstehender Zahlen, d. h. dividieren wir die Ablesungsdifferenzen durch die entsprechenden Konzentrationsunterschiede in %, so erhalten wir die einer absoluten Konzentrationsänderung von 1% entsprechende Ablesung oder mit anderer Bezeichnung die „Empfindlichkeit“ des Interferometers. Der zehnte Teil dieser Größe, also die 0,1% Konzentrationsänderung beim 4 cm langen Trog und 2-normaler KCl-Lösung entsprechende Ablesung ist — in der Anordnung der Tabelle XV — in nachfolgender Tafel XVI angeführt:

Tabelle XVI.

[Empfindlichkeit des Interferometers d. i. hier Ablesung für $\pm 0,1$ g KCl in 100 g ca. 2-normaler KCl-Lösung bei 4 cm langem Trog nach den Messungen mit „Serie IV“.]

(Die Überschrift der Kolumnen bezeichnet das Lösungsintervall, welches der Berechnung zugrunde gelegt ist.)

a_1 : Nach Tabelle XIV_{b1}.

a_2 : Nach Tabelle XIV_{b2}.

	1—2	1—3	1—4	1—5	2—3	3—4	4—5
a_1 :	220	217	217	220	214	216	228
	Mittel: 218 $\frac{1}{2}$				Mittel: 219 $\frac{1}{2}$		
a_2 :	219	217	219	220	213	223	225
	Mittel: 219				Mittel: 220 $\frac{1}{2}$		

Gesamtmittel: 218 $\frac{1}{2}$.

(Nur aus den 4 ersten Werten der beiden Tabellen.)

Mit den Ergebnissen der Serien I und II konnte ich die mit Serie IV ermittelten Werte nicht zusammenstellen: die unzureichende, schlecht umzurechnende, volumetrische Bestimmung der Konzentration bei jenen Serien verhindert das. Mangels genaueren Kenntnis des spezifischen Gewichtes müßte man Fehler in der Bestimmung der Konzentrationsdifferenzen von 10 bis 30 % gewärtigen. Dagegen ist ein Vergleich mit dem Ergebnis (Seite 84) der unten folgenden „Serie VI“ leicht möglich. Dazu muß nur der „Wert eines Trommelteiles“ bei „Serie IV“ ebenso wie bei „Serie VI“ in „ \pm mg KCl auf 100 g Wasser“ ausgedrückt werden. Die Unterlagen zu dieser Umrechnung sind schon in Tabelle XIV_{b1} oben zu finden (kleine Zahlen). Bei ihrer Durchführung gewinnen wir die nachfolgende Tabelle XVII:

Tabelle XVII.

[Wert eines Trommelteiles in „± mg KCl auf 100 g H₂O“ für den 4 cm langen Trog nach den Messungen mit „Serie IV“.]

(Die Überschrift der Kolonnen bezeichnet das Lösungsintervall, welches der Berechnung zugrunde gelegt ist.)

a₁: Nach Tabelle XIV_{b1}.

a₂: Nach Tabelle XIV_{b2}.

	1—2	1—3	1—4	1—5	2—3	3—4	4—5
a ₁ :	0,615	0,623	0,621	0,612	0,630	0,620	0,602
	Mittel: 0,618				Mittel: 0,617		
a ₂ :	0,617	0,622	0,616	0,612	0,634	0,601	0,598
	Mittel: 0,617				Mittel: 0,611		

Gesamtmittel: 0,617.

(Nur aus den 4 ersten Werten der beiden Tabellen.)

Mit „Serie IV“ hätten wir danach den Wert eines Trommelteiles (ungerechnet auf den 2 cm-Trog) etwa 4 % kleiner gefunden als ihn später „Serie VI“ liefert. Da wir den Messungen mit letzterer Serie eine höhere Bewertung zuerkennen müssen (s. auch Seite 76), so würden wir die „Empfindlichkeit“ unseres Interferometers mit „Serie IV“ etwa 4 % zu hoch gefunden haben. Dementsprechend ist statt 2185 (Tabelle XVI) in der Einleitung (Seite 3) der Wert 2100 den Berechnungen zugrunde gelegt worden.

Nicht zu vergessen ist freilich, daß stillschweigend lineare Proportion zwischen Konzentrationsänderung und Bewegung des Brechungsindex einerseits, sowie zwischen letzterer und der Ablesung am Interferometer andererseits vorausgesetzt ist; andernfalls kann man die aus Messungen über verschieden weite Konzentrationsintervalle erhaltenen Zahlen gar nicht direkt miteinander vergleichen. Für die Konzentrationsbezeichnung in „g Salz auf 100 g H₂O“ läßt sich im wesentlichen diese Voraussetzung in ihrem ersten Punkt durch eine kleine Rechnung bestätigen.

Gegen den zweiten Punkt der Voraussetzung scheinen die Ergebnisse von MARC zu sprechen.¹⁾ MARC nimmt zur Berechnung der Ablesung aus der Konzentration eine Gleichung zweiten Grades an.

1) Anm. Seite 17.

Falls die Ablesungen am Interferometer der Änderung des Brechungsindex proportional sind, müßte MARC den Zusammenhang zwischen Ablesung und Konzentration linear finden. Oder, wenn wir selbst keine lineare Proportion zwischen Brechungsindex und Konzentration voraussetzen, vielmehr die Verlangsamung im Anstieg des Brechungsindex bei steigender Konzentration in Betracht ziehen, sollte wenigstens für höhere Konzentrationen die mittlere Empfindlichkeit des Interferometers kleiner ausfallen. Ganz im Gegenteil hierzu glaubt MARC eine Zunahme der Empfindlichkeit mit steigender Konzentration konstatieren zu können und verwendet dementsprechend eine Gleichung zweiten Grades zur Berechnung der Ablesung a für eine bestimmte Konzentrations-Änderung c von der Form: $a = mc + nc^2$, in welcher die beiden Konstanten m und n positiv sind. Da die Änderung des Brechungsindex aber mit steigender Konzentration unter keinen Umständen zunimmt, schließt MARC's Resultat lineare Beziehung zwischen der Änderung des Brechungsindex und der Ablesung am Interferometer aus. Ich kann mich dieser Deduktion nicht anschließen. Erstens scheinen meine eigenen Messungen der Annahme MARC's zu widersprechen; denn da ich, wie oben bemerkt, annähernd lineare Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration voraussetzen darf, meine Ablesungswerte aber der Konzentration proportional zu sein scheinen, muß ich auch lineare Proportion zwischen jenen und dem Brechungsindex annehmen. Zweitens will mir aber auch das Beobachtungsmaterial MARC's für eine Entscheidung über den Zusammenhang zwischen Ablesung und Brechungsindex nicht genügen. Ich bringe nachstehend eine von MARC für KNO_3 aufgestellte Tabelle, die ohne weiteres verständlich sein wird:

Tabelle XVIIIa.

„Zur Berechnung von a aus der Formel $a = mc + nc^2$ ist $m = 775$, $n = 31$ ermittelt.“

Kaliumnitrat.

c	a(gef.)	a(ber.)	Diff.	a/c	c	a(gef.)	a(ber.)	Diff.	a/c
0,1	81	78	+ 3	810	0,60	478	476	+ 2	796
0,15	117	117	± 0	783	0,70	555	558	— 3	793
0,20	154	156	— 2	770	0,80	638	640	— 2	797
0,30	237	235	+ 2	790	0,90	719	723	— 4	798
0,40	310	315	— 5	774	1,0	806	806	± 0	806
0,50	394	395	— 1	788					

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß in den höheren, jedenfalls genauer bestimmten Konzentrationen, nämlich von $c = 0,60$ bis $c = 0,90$, die Empfindlichkeit kaum variiert. Bei $c = 1,0$ zeigt sie einen Sprung. Bei geringerer Konzentration wechselt sie sehr unregelmäßig; wir finden durchaus keine stetige Zunahme sondern wiederholt eine Abnahme bis zu 2%. Unregelmäßigkeiten von solchem Betrag sind bei der schwachen Konzentration der von MARC angewendeten Lösungen sehr erheblich zu nennen. Ein Verdunstungsfehler kommt als Ursache hierfür nicht in Betracht. Ich muß, — namentlich wenn die Zahlen der Tabelle bereits Mittelwerte sein sollten —, der Annahme zuneigen, daß entweder eine unzureichende Bestimmung der Konzentration oder Streifenverwechslung, eventuell auch beide Faktoren zusammen, die Unstetigkeit des Wertes a/c verschulden. Eine Stütze mag diese Auffassung in der folgenden Tabelle finden, die in der Anordnung vollkommen der Tafel XVIII a entspricht; sie enthält nur neben den direkt übernommenen Beobachtungsdaten diesmal unter „a (ber.)“ Ablesungswerte, welche auf Grund der Annahme linearer Proportion zwischen Ablesung und Konzentration ausgerechnet sind:

Tabelle XVIII b.

Zur Berechnung von a aus der Formel $a = mc$ ist $m = 796$ (Mittel von a/c für $c = 0,60$ bis $c = 0,90$) angenommen.

c	a (gef.)	a (ber.)	Diff.	c	a (gef.)	a (ber.)	Diff.
0,1	81	79 $\frac{1}{2}$	+ 1 $\frac{1}{2}$	0,60	478	477 $\frac{1}{2}$	+ $\frac{1}{2}$
0,15	117	119 $\frac{1}{2}$	- 2 $\frac{1}{2}$	0,70	555	557	- 2
0,20	154	159	- 5	0,80	638	637	+ 1
0,30	237	238 $\frac{1}{2}$	- 1 $\frac{1}{2}$	0,90	719	717	+ 2
0,40	310	318	- 8	1,0	806	796	+ 10
0,50	394	398	- 4				

Es ist ersichtlich, daß nur in zwei Fällen, für $c = 0,40$ und für $c = 1,0$ die Differenz zwischen berechnetem und abgelesenem Wert groß, dann aber recht nahe bei 10 gefunden wird. Es liegt nichts im Wege anzunehmen, daß in diesen Fällen Streifenverwechslung stattgefunden hat. Die Annahme einer Streifenverwechslung für die Konzentration $c = 1,00$ findet schon einen Rückhalt dadurch, daß MARC nach eigener im Anschluß an die wiedergebene Tabelle gemachter Angabe bei den Konzentrationen $c = 1,25$ und $c = 1,50$ Ablesungen gefunden hat, die um 12 Trommelteile höher

als die berechneten Werte sind. „Perioden“ treten also jedenfalls nach MARC's Meinung ab etwa 1 % Konzentrationsunterschied auf. Nur läßt die Annahme linearer Proportion zwischen Brechungsindex und Ablesung dies schon bei 1 % selbst, die von MARC angenommene Abhängigkeit zweiten Grades dagegen erst oberhalb 1 % der Fall sein. Dabei soll nicht unterlassen werden darauf hinzuweisen, daß meine Annahme bei diesen höheren Konzentrationen allerdings zu ganz beträchtlich hoher „Periodenzahl“ führt. Die auf Grund linearer Proportion berechneten Ablesungen für 1,25 % und 1,50 % bleiben nämlich bezüglich um $29\frac{1}{2}$ (3×10) und 52 (5×10) Trommelteile hinter den tatsächlichen Werten zurück!¹⁾ Das vermag indessen schließlich nichts an dem durch Tabelle XVIII b für kleinere Konzentrationsdifferenzen ($< 1\%$) bewiesenen Resultat zu ändern: Eine Notwendigkeit, die lineare Abhängigkeit zwischen Ablesung am Interferometer und Konzentration (für unseren Fall also auch zwischen Ablesung und Änderung des Brechungsindex) auszuschließen, kann wenigstens für Ablesungen unterhalb 700 Trommelteilen aus der von MARC für KNO_3 gegebenen Tabelle nicht erschlossen werden.

Lassen wir aber immerhin diese Frage vorläufig einmal offen. Die Natur und die Konzentration der untersuchten Lösung spielen ja zweifellos hier eine allgemein hin nicht abzuschätzende Rolle. Eines kann dennoch bereits mit Sicherheit ausgesprochen werden: Für ein kleineres Ablesungsintervall ist die Abweichung von der linearen Beziehung zwischen Brechungsindex und Ablesung jedenfalls nicht beträchtlich. Unter dieser Voraussetzung wäre der mit „Serie IV“ erzielte Erfolg nicht schlecht zu nennen. Die Eichung des Interferometers durfte ich freilich angesichts der zahlreichen bei einer und derselben Lösung aufgetretenen Fehlablesungen jetzt noch nicht als beendet ansehen. Und hätte ich selbst die Sicherheit gehabt, ein richtiges Eichungsergebnis erzielt zu haben, so wäre für die Messungen doch vorläufig immer wieder die Möglichkeit der Verwechslung benachbarter Minima verblieben, welche natürlich zu verfehlten Resultaten führen muß.

So entstand die Frage, welche Änderung im bisherigen Verfahren eintreten müsse, um zu wirklich sicherem Arbeiten zu gelangen, vor allem die Verwechslung nebeneinander liegender Streifenpaare ein für allemal auszuschließen.

1) Siehe MARC a. a. O.

IV. Die Untersuchung mit dem 2-cm-Trog.

1. Die Eichlösungen.

Nach den Erfahrungen der ZEISS'schen Werkstätte sollte die Verwendung eines kürzeren Troges bei konzentrierteren Lösungen rätlich sein. Da es galt, unbedingt Klarheit über die Verwendbarkeit des Interferometers zu erlangen, nahmen wir die alsdann zu erwartende Verminderung der (theoretischen) Genauigkeit gerne in Kauf und ließen nunmehr das Interferometer in Jena auch noch mit dem bereits oben beschriebenen 2-cm-Glastrog ausrüsten. Mit diesem wurden die Messungen im S.-S. 1913 aufs neue aufgenommen.

Es wäre nun zwar verfrüht, nach den bisherigen Messungen die Forderung geringer Troglänge für konzentrierte Lösungen als notwendig hinzustellen, vielmehr ist durchaus denkbar, daß bei der nach und nach gesammelten und praktisch angewendeten Erfahrung vielleicht auch der 4-cm-Trog jetzt bessere Resultate geliefert hätte; jedenfalls ist Tatsache, daß die Einführung des 2-cm-Troges einen Fortschritt in der Arbeit zur Folge hatte. Schon ein paar einleitende qualitative Versuche gaben ein wesentlich klareres Interferenzbild; und da von nun an auf gleichmäßige Beleuchtung sowie zweckmäßige Bereitung der Lösungen gesehen wurde, kam ich ohne große Schwierigkeiten bald zu Messungsreihen, deren Verlauf und Resultate, namentlich was die Sicherheit der Einstellung betrifft, eine deutliche Verbesserung erkennen lassen.

Völlig eindeutig freilich waren meine allerersten Versuche nicht: Die unbedingte, ausschließliche Entscheidung für ein einziges Streifenpaar gelang immer noch nicht, da ich zwar den Einfluß der Augenhaltung erkannt hatte, aber nicht zur praktischen Verwendung dieser Erkenntnis für die Bestimmung des wahren Minimums vorgeschritten war. Dazu kommt, daß ich die erste Messung mit dem neuen Trog nur ganz flüchtig durchführte.

Immerhin setze ich auch die Beschreibung dieser ersten Eichung mit dem 2-cm-Trog hierher; einmal, weil sie Gelegenheit gibt, noch einmal den Einfluß der Augenhaltung auf das Interferenzbild deutlich zu zeigen, dann aber auch, weil die von nun an zum Vorbild genommene Bereitung der Eichlösung hier zum ersten Male Anwendung findet.

Im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung des Interferometers zur Messung von Überführungseffekten war zu verlangen, daß die interferometrische Ablesung direkt den Mehr- oder Mindergehalt

in „g Salz auf 100 g H₂O“ gäbe. Um dieser Bedingung genügende Eichlösungen zu haben, schlug ich folgenden Weg ein: Ich bereitete eine große Menge (ca. 3 L) KCl-Lösung aus reinstem¹⁾ KCl und „Leitfähigkeitswasser“ auf 1⁰/₁₀₀ genau; von dieser Lösung wog ich je ca. 200 g ebenfalls auf 1⁰/₁₀₀ genau in 8 vorher ausgedämpfte, dann gut getrocknete ERLÉNMEYER'sche Kolben ab. Dann war auch der Wassergehalt in den verschiedenen Gefäßen auf 1⁰/₁₀₀ bekannt. Ich fügte nun in kleinen Glasschälchen auf wiederum 1⁰/₁₀₀ genau abgewogene, — angenähert berechnete —, steigende Mengen KCl zu den einzelnen Lösungen hinzu, indem ich die Schälchen nebst Inhalt in die Kolben jedesmal einwarf. So bereitete ich neben der mit „1“ bezeichneten Ausgangslösung noch 8 weitere KCl-Lösungen „2“ bis „8“ von steigendem Gehalt im Sinne dieser Bezifferung. Die erste Reihe derart bereiteter Lösungen nenne ich im folgenden „Serie V“. Die zugefügten Mengen KCl waren von solchem Betrag, daß die Lösungen „1“ bzw. „9“ beim Vergleich mit der mittleren Lösung „5“ nach den bisherigen Erfahrungen eine Ablesung von etwa 1000 Trommelteilen ergeben mußten. Der absolute Gehalt der Ausgangslösung „1“ war so gewählt, daß alsdann die Lösung „5“ annähernd 2-normal wurde (ca. 15,8 g KCl auf 100 g H₂O). Letztere Lösung diente als Vergleichslösung bei der Eichung; nicht nur ihr absoluter Gehalt, sondern was wichtiger ist, auch der Mehr- oder Mindergehalt der Lösungen „6“ bis „9“ und „1“ bis „4“ ihr gegenüber steht auf 1⁰/₁₀₀ genau fest. Für die (in dieser Arbeit nicht veröffentlichten) Überführungsversuche genügte allerdings die kleine von Lösung „5“ vorhandene Menge (200 cm³) nicht; doch sah ich davon ab, das notwendige größere Quantum „Versuchslösung“ durch genaue Wägung zu bereiten; vielmehr wurde eine der „Eichlösung“ annähernd entsprechende Lösung so lange im Gehalte verändert, bis sie mit jener keine Änderung der Interferometer-Einstellung mehr ergab. Die damit erzielte Übereinstimmung zwischen „Versuchslösung“ und „Eichlösung“ ist offenbar völlig ausreichend. Wie schon die Bezeichnungen sagen, fand die Versuchslösung“ natürlich keine Anwendung bei der Eichung.

Nachfolgende Tabelle gibt Aufschluß über den Unterschied im Gehalt der Lösungen unserer „Serie V“

1) Bei der 1. Eichung des 2-cm-Troges („Serie V“) wurde die Trocknung des Salzes vor dem Auflösen unterlassen! Von da ab ist nur getrocknetes Salz zur Bereitung der Lösungen verwendet.

Tabelle XIX.

„Serie V“.

[Mehr- bzw. Mindergehalt der Lösungen „1“ bis „9“ gegenüber Lösung „5“,
ausgedrückt in g KCl auf 100 g H₂O.]

Lösung:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Unterschied im Gehalt	-1,6112	-1,2056	-0,8017	-0,3692	± 0,0000	+ 0,4134	+ 0,8711	+ 1,2776	+ 1,6301
	Absoluter Gehalt der Lösung „5“: 15,760								

2. Das Messungsergebnis der Serie 5.

Die — wie schon bemerkt sehr rasch durchgeführte — Eichung mittels dieser „Serie V“ vollzog sich derart, daß ich einmal Lösung „5“ in die linke Trogkammer brachte und die Lösungen „1“ bis „4“ mit ihr verglich; ein anderes Mal brachte ich die Lösung „5“ nach rechts und verglich mit „6“ bis „9“. In der erstgenannten Messungsreihe wurde nur der „Hinweg“ beobachtet, also fehlt die Verdunstungskorrektur; die zweite fand die bekannte Durchführung. Trotzdem scheint aber jene erste Messungsreihe zuverlässiger zu sein als die zweite; die regellosen Schwankungen im „Wert eines Trommelteiles“ bei Berechnung dieser Größe aus den Zahlen der zweiten Messungsreihe deuten darauf hin (siehe Tabelle XXI).

Stellt sich nun auch dieser erste Versuch mit dem 2-cm-Trog im Erfolg noch als wertlos dar, so unterscheidet er sich doch in der Ausführung sehr vorteilhaft von den früheren Messungen. Auch jetzt kommen zwar, wie aus der unten folgenden Tabelle XX zu ersehen ist noch „Doppelablesungen“ vor; aber diese Ablesungen können nunmehr eine Charakterisierung erhalten! Dabei bediene ich mich nachfolgender Bezeichnungsweise: Selten fand ich ein einziges Paar Streifen, das unbedingt als Optimum gelten konnte. War dies aber selbst der Fall, so erschien doch immer einer der Streifen ein wenig bunter als der andere. Ist das nun der rechte Streifen, so bezeichne ich die Ablesung kurz als „rechte“ Ablesung, im umgekehrten Fall spreche ich von einer „linken“ Ablesung. Wurden dann auch bei irgendeiner folgenden Messung derselben

Reihe 2 Streifenpaare gleichwertig erachtet (Doppelablesung), so gelang es wenigstens anzugeben, welches die „rechte“, welches die „linke“ Ablesung sei, und ich gewann so zwar zwei, aber auch nicht mehr als zwei sicher zu trennende Reihen von Ablesungen (in den Tabellen sind ihre Zahlen durch „l“ und „r“ unterschieden). Nur Werte derselben Reihe (rechten oder linken) dürfen begrifflicher Weise schließlich zusammengefaßt werden.

Die Nullpunktablesung dieser „Serie V“ erschien als „rechte“ Ablesung; bei der Korrektur, die wie früher auch in der Subtraktion des Nullwertes besteht, wurde darauf Rücksicht genommen. Zur Berechnung des „Trommelwertes“ speziell dienten nur „rechte“ Ablesungen. Lücken wurden allenfalls durch Verminderung der vorhandenen „linken“ Ablesung um 10 geschlossen.

Die nachfolgenden Tabellen werden die beschriebenen Verhältnisse noch deutlicher erklären. Mit Rücksicht auf die notwendige Trennung in zwei Sonderreihen innerhalb derselben Messungsreihe ist die Anordnung gegenüber den früheren Tafeln etwas abgeändert. Die Kolumne „Bezeichnung“ enthält die Ziffern der Lösungen, wie sie deren Anordnung im Troge von vorne gesehen entspricht. Das „Aussehen“ der eingestellten (oberen) Streifen ist nur eingezeichnet, wenn eine Doppelablesung vorliegt, oder wenn eine Charakterisierung der Ablesung im vorbeschriebenen Sinne stattfand. (Gilt besonders für die spätere „Serie VI“.) Weiter bedarf es zur Lektüre der Tabellen aber keiner Erklärung. Inhaltlich bringen sie durchaus das in den bisherigen Tafeln Gebotene, d. h. unkorrigierte und korrigierte Ablesungen in getrennter Darstellung. Bei dem 2-cm-Trog ist die Messung der Temperierwasser-Temperatur nicht vorgesehen. Es wurde daher wie bei den „Serien III und IV“ die erstbeobachtete (in den Tabellen auch wieder fett gedruckte) Zimmertemperatur für die Temperaturkorrektur verwendet. Diese geschah mit dem halben Betrag des für den 4-cm-Trog ermittelten Koeffizienten.








Eine Tabelle XXI, den „Wert eines Trommelteiles“ enthaltend, ist an das Beobachtungsmaterial unmittelbar angeschlossen.

Tabelle XX.

[Messungen mit „Serie V“; Troglänge 2 cm; ca. 2normale KCl-Lösung;
Symbol der Einstellung: ||.]

XXa. Unkorrigierte Messungen der „Serie V“.

Beobachtungsreihe 1. 24. VI. 1913.

Be- zeichnung	Zimmer- temperatur	Minuten (Ablesungs- zeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Be- merkungs- hinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	20,9	0	—		23,2			a
5-4	21 ?	20	—		305,8			b
5-3	21,9	55	—	639,9	629,9			c
5-2	22,0	70	—	970,1	959,2			d
5-1	?	90	—	1325,3				e

Allgemein: Während der Messungen geschlossene Trogkammern; kein Umrühren; Verfahren beim Umfüllen: Absaugen, Austupfen, 1 mal Ausspülen, Neufüllung.

a: nur diese (rechte) Ablesung.














b: „ — ”

c: — — —

d: Bild wird etwas trübe.

e: nur diese (wahrscheinlich linke) Ablesung.

Beobachtungsreihe 2. 25. VI. 1913.

Be- zeichnung	Zimmer- temperatur	Minuten (Ablesungs- zeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Be- merkungs- hinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	19,9	0	—		24,5			a
6-5	20,0	21	—	345,1	335,1			b
7-5	20,1	36	—	657,1	647,0			c
8-5	19,8	69	—		1019,3			d
9-5	19,8	95	—	1307,0				e
8-5	19,8	107	—		1017,1			f
7-5	19,9	119	—	654,0	643,6			g
6-5	19,8	129	—	341,6	331,6			h
5-5	19,8	142	—		19,4			i

Allgemein: Wie bei Beobachtungsreihe 1.

a: nur diese („rechte“) Ablebung.

b: — — —

c: — — —

d: nur diese (wahrscheinlich „rechte“) Ablebung.

e: nur diese („linke“ ??) Ablebung.

f: nur diese (wahrscheinlich „rechte“) Ablebung.

g: — — —

h: — — —

i: nur diese („rechte“) Ablebung.

XXb: Korrigierte Messungen der „Serie V“; noch ohne Temperaturkorrektion.

Beobachtungsreihe 1. (Keine Verdunstungskorrektur!)

Bezeichnung	5—5	5—4	5—3	5—2	5—1
Korrigierte „l“ Ablebung „r“	0	282,6	616,7 606,7	946,9 936,0	1302,1

XXb₁ Korrigierte Messungen der Serie V; noch ohne Temperaturkorrektion. (Fortsetzung.)

Beobachtungsreihe 2.

Bezeichnung	Korr. Ablebung „Hinweg“		Korr. Ablebung „Rückweg“		Mittel		Differenz d. Mittel („l“—„r“)	Größe Abweichung vom Mittel	
	„l“	„r“	„l“	„r“	„l“	„r“		„l“	„r“
5—5		0		0		0	—		—
6—5	321,4	311,4	321,7	311,7	321,5	311,5	10	± 0,2	± 0,2
7—5	633,9	623,8	633,8	623,4	633,8	623,6	10,2	± 0,0	± 0,2
8—5	—	997,3	—	996,4	—	996,8	—	—	± 0,5
9—5	1285,9	—	—	—	1285,9	—	—	—	—

XXb₂: Korrigierte Messungen der „Serie V“ auf 20° C reduziert.

Beobachtungsreihe 1. (Ohne Verdunstungskorrektur!)

Bezeichnung:	5—5	5—4	5—3	5—2	5—1
Korrigierte Ablebung: < „l“ „r“	0	283,2	617,4 607,4	947,8 936,9	1303,1

Beobachtungsreihe 2.

Bezeichnung	Korr. Ablesung „Hinweg“		Korr. Ablesung „Rückweg“		Mittel		Differenz d. Mittel („l“—„r“)	Größte Abweichung vom Mittel	
	„l“	„r“	„l“	„r“	„l“	„r“		„l“	„r“
5—5		0		0		0	—		—
6—5	321,3	311,3	321,6	311,6	321,4	311,4	10	± 0,2	± 0,2
7—5	633,8	623,7	633,7	623,3	633,7	623,5	10,2	± 0,0	± 0,2
8—5	—	997,2	—	996,3	—	996,7	—	—	± 0,5
9—5	1285,8	—	—	—	1285,8	—	—	—	—

Tabelle XXI.

[Wert eines Trommelteiles in „± mg KCl auf 100 g H₂O“ für den 2 cm langen Trog nach den Messungen mit „Serie V“.]

Aus dem Lösungsintervall:	Nach Tabelle XX b ₁	Nach Tabelle XX b ₂	Aus dem Lösungsintervall:	Nach Tabelle XX b ₁	Nach Tabelle XX b ₂
5—4	1,307	1,303	6—5	1,328	1,329
5—3	1,321	1,321	7—5	1,398	1,398
5—2	1,288	1,287	8—5	1,281	1,280
5—1	1,247	1,245	9—5	1,279	1,278
4—3	1,333	1,332	6—7	1,467	1,467
3—2	1,228	1,227	7—8	1,091	1,091
2—1	1,139	1,139	8—9	1,240	1,240

3. Das Messungsergebnis der Serie 6.

Selbstverständlich genühten mir diese vorläufigen Messungen nicht. Da die Lösungen der „Serie V“ jedoch verbraucht waren, bereitete ich unter Beobachtung aller Sorgfalt eine neue „Serie VI“, welche ebenfalls 9 Lösungen umfaßt.

Hier bringe ich die Konzentrationsverhältnisse:

Tabelle XXII.

„Serie VI“.

[Mehr- bzw. Mindergehalt der Lösungen „1“ bis „9“ gegenüber Lösung „5“,
ausgedrückt in g KCl auf 100 g H₂O.]

Lösung:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Unterschied im Gehalt	-0,6152	-0,4618	-0,2948	-0,1461	± 0,0000	+ 0,1379	+ 0,2837	+ 0,4375	+ 0,5600
Absoluter Gehalt der Lösung „5“: 15,904									

Mit diesen Lösungen nahm ich, wieder von Lösung „5“ ausgehend, zwei größere Reihen von Messungen vor, bei denen ich jetzt auch die bereits oben ¹⁾ beschriebene Augenhaltungsregel zur Anwendung brachte. Vorbehaltlich der unten folgenden Besprechung bemerke ich schon hier, daß diese Beobachtungen wohl die erste Vertrauen erweckende Eichung des Interferometers für 2-normale KCl-Lösung darstellen.

Die Einzelzahlen und den aus ihnen berechneten Eichungswert bringe ich wieder in tabellarischer Übersicht. Zu dieser sei bemerkt, daß, namentlich anfänglich, manche Einstellungen den Charakter einer „linken“ oder „rechten“ Ablesung zu haben schienen, selbst wenn ein Zweifel über die Wahl des Minimums nicht bestand, d. h. wenn auch keine „Doppelablesung“ gemacht wurde. In solchen Fällen ist wieder in den Doppelkolumnen „Ablesung“ und „Aussehen“ ausdrücklich auf die betreffende Unsicherheit aufmerksam gemacht. Aus der Zusammenstellung sämtlicher Werte geht hervor, daß Verwechslungen infolge Beachtung dieser Vorsicht niemals vorgekommen sind. Im Gegensatz zu „Serie 5“ waren es aber bei dieser Serie meistens „linke“ Ablesungen, die in Zweifelsfällen bevorzugt wurden. Die Nullstellung müßte aber wieder, wenn man ihr überhaupt eine „Charakterisierung“ zuerkennen kann, als „rechte“ Ablesung bezeichnet werden. Die Messungen (das Konzentrationsintervall) beschränkten sich bei „Serie VI“ auf den Ablesebetrag von höchstens 500 Trommelteilen. Damit ist einerseits den Anforderungen der Überführungsversuche Genüge geleistet, andererseits infolge der geringeren Intervalle die Sicherheit der Entdeckung etwa vorhandener Unstetigkeiten erhöht. Im Übrigen sind die Tabellen nach den Bemerkungen zu „Serie V“ ohne weiteres verständlich.

1) S. 27 ff.

Tabelle XXIII.

[Messungen mit „Serie VI“; Troglänge 2 cm; ca. 2 normale KCl-Lösung; Symbol der Einstellung: ⌋]

XXIIIa: Unkorrigierte Messungen der „Serie VI“.

Die Lösung „1“ bis „5“.

Beobachtungsreihe 1. 12. XI. 1913.

Bezeichnung	Zimmertemperatur	Minuten (Ablesungszeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Bemerkungshinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	21,7	0	—	20,3	—	⌋	⌋	a
5-4	21,9	8	—	134,9	—	⌋	⌋	b
5-3	22,6	16	—	250,0	—	⌋	⌋	c
5-2	22,9	30	—	380,7	370,0	⌋	⌋	d
5-1	—	—	—	—	—	⌋	⌋	—
5-5	24,5	74	—	24,8	—	⌋	⌋	e

Allgemein: Mit lose aufgelegten Glasplättchen verschlossener Trog; kein Umrühren; Verfahren beim Umfüllen: Absaugen, Austupfen, 1 mal Ausspülen, Neufüllung.

- a: Sicher.
- b: „
- c: — — —
- d: Links ziemlich viel besser.
- e: Sicher.

Beobachtungsreihe 2. 13. XI. 1913.

Bezeichnung	Zimmertemperatur	Minuten (Ablesungszeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Bemerkungshinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	25,5	0	—	27,7	—	⌋	⌋	a
5-5	24,1	0!	—	25,1	—	⌋	⌋	b
5-4	23,9	18	—	138,3	—	⌋	⌋	c
5-3	25,1	30	—	253,2	—	⌋	⌋	d
5-2	23,8	45	—	384,6	—	⌋	⌋	e
5-1	24,3	55	—	507,9	—	⌋	⌋	f
5-5	25,1	75	—	27,5	—	⌋	⌋	g

Allgemein: Wie bei Beobachtungsreihe 1.

- a: — — —
- b: Links und rechts nochmals mit Lösung „5“ beschickt wegen des hohen Nullpunktes; Beginn der Zeitrechnung.
- c: — — —
- d: — — —
- e: — — —
- f: Von 2 Ablesungen wäre diese die linke.
- g: — — —

Beobachtungsreihe 3. 17. XI. 1913.

Be- zeichnung	Zimmer- temperatur	Minuten (Ablesungs- zeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Be- merkungs- hinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	19,0	0	0	20,9				a
5-4	19,1	14	27	138,2				b
5-3	19,0	23	41	253,2				c
5-2	18,9	32	54	384,1				d
5-1	18,8	53	72	504,9	494,5	≡: ≡	≡: ≡	e
5-2	18,8	62	86	386,5				f
5-3	18,8	69	89	255,2				g
5-4	18,5	79	102	142,8				h
5-5	18,6	85	111	28,0				i

Allgemein: Wie bei Beobachtungsreihe 1.

a: —, b: —, c: Sehr viel schlechter wäre eine „rechte“ Ablesung, die noch in Frage kommen könnte.

d: Von 2 Ablesungen wäre diese die „linke“; doch kann keine andere in Betracht kommen.

e: Die „linke“ Ablesung erscheint etwas besser.

f: Vor dieser Ablesung blieb der Interferometerdeckel 5 Minuten unaufgesetzt; von 2 Ablesungen wäre diese die „linke“ g: —, h: —, i: —.


Beobachtungsreihe 4. 18. XI. 1913.

Be- zeichnung	Zimmer- temperatur	Minuten (Ablesungs- zeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Be- merkungs- hinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	19,8	0	0	19,0				a
5-4	20,0	9	36	136,1				b
5-3	20,1	15	45	251,9				c
5-2	20,0	22	51	383,6	—	≡: ≡		d
5-1	20,0	31	58	507,2	—	≡: ≡		e ₁
5-1	20,1	40	66	507,3	—	≡: ≡		e ₂
5-2	20,4	48	76	384,0	—	≡: ≡		f
5-3	20,2	54	84	253,1				g
5-4	20,2	60	89	138,0				h
5-4	20,1	68	95	24,9				i

Allgemein: Glasplättchen zum Trogverschluß mit den vorhandenen Blattfedern aufgedrückt; sonst wie Beobachtungsreihe 1.

a: —, b: —, c: —, d: —, e₁ und e₂: —, f: — g: —, h: —, i: 2 mal vorgespült.

Beobachtungsreihe 5. 19. XI. 1913.







Bezeichnung	Zimmertemperatur	Minuten (Ablesungszeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Bemerkungshinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	20,3	0	0		20,9			a
5-4	20,6	9	40		136,1			b
5-3	20,4	17	49		252,9			c
5-2	20,3	24	56		381,6			d
5-1	19,9	41	64	508,9	—			e
5-2	20,0	49	81		383,1			f
5-3	20,0	58	89		254,1			g
5-4	20,0	67	97		137,9			h
5-5	19,9	87	108		25,1			.

Allgemein: Wie bei Beobachtungsreihe 4.

a, b, c, d: — —. e: Sicher „linke“ Ablesung. f, g, h, i: — —.

 β : Die Lösungen „5“ bis „9“.

Beobachtungsreihe 1. 24. XI. 1913.

Bezeichnung	Zimmertemperatur	Minuten (Ablesungszeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Bemerkungshinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	16,7	0	0		21,0			a
6-5	17,3	8	29		123,1			b
7-5	17,6	16	36	232,8	—			c
8-5	17,8	26	44	359,9	—			d
9-5	18,0	37	54	—	446,3			e
8-5	18,2	46	66	360,2	—			f
7-5	18,9	54	74	237,9	—			g
6-5	19,1	66	83		124,0			h
5-5	19,0	74	94		19,1			i
7-5!	19,1	82	103	237,5	—			k

Allgemein: Wie bei Beobachtungsreihe 4 unter XXIII a α .

a: Etwas schräge Streifen.

b, c, d: — —.

e: Schmutziges Bild; „rechte“ Ablesung?

f, g, h, i, k: — —.

Beobachtungsreihe 2. 24. XI. 1913.

Bezeichnung	Zimmertemperatur	Minuten (Ablesungszeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Bemerkungshinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	21,2	0	0		21,0			a
6-5	21,2	6	43		124,0			b
7-5	21,0	14	50	236,3	—	—	—	c
8-5	20,3	23	58	358,0	—	—	—	d
9-5	20,0	32	68		443,5			e
8-5	20,0	41	77	357,1	—	—	—	f
7-5	19,8	50	85		236,3			g
6-5	19,3	63	94		121,1			h
5-5	19,3	72	107		15,5			i

Allgemein: Wie Reihe 1. Sonst nur e: Etwas flauers, aber weder „l“ noch „r“ Bild!

Beobachtungsreihe 3. 25. XI. 1913.

Bezeichnung	Zimmertemperatur	Minuten (Ablesungszeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Bemerkungshinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
5-5	23,0	0	0		21,1			a
6-5	23,1	10	29		125,0			b
7-5	23,5	19	39		239,1			c
8-5	23,1	26	47	359,9	—	—	—	d
9-5	23,1	36	55	—	445,1	—	—	e
8-5	23,1	42	63	360,1	—	—	—	f
7-5	23,1	48	69		238,2			g
6-5	23,0	55	76		124,0			h
5-5	23,0	61	82		18,1			.

Allgemein: Wie Reihe 1; ferner: Nullstellung ohne Trog = 23,1.
c: Lösung „7“ wegen störender Luftblase noch einmal kurze Zeit geöffnet.
Sonstiges: — —.

Beobachtungsreihen 4a und 4b. 25. XI. 1913.

Bezeichnung	Zimmertemperatur	Minuten (Ablesungszeit)	Minuten (Einfüllzeit)	Ablesung		Aussehen		Be-merkungs-hinweis
				„l“	„r“	„l“	„r“	
4a								
5-5	22,2	0	0	21,5				a
6-5	21,7	13	36	119,7				b
7-5	21,8	20	48	233,1				c
5-5	21,9	30	58	15,9				d
4b								
5-5	22,8	0	0	22,4				e
6-5	23,2	9	8	124,9				f
7-5	24,5	25	18	239,2				g
8-5	25,0	32	32	359,6				h
9-5	25,9	42	40	445,0				i
8-5	25,7	50	50	358,1				k
7-5	25,5	66	57	238,1				l
6-5	25,9	76	74	124,0				m
5-5	26,7	85	83	18,9				n

Allgemein: Wie Reihe 1.

e: Beiderseits neue Lösung „5“.

k: „Linke“ Ablesung?

Sonstiges: — —.

XXIIIb₁ Korrigierte Messungen der „Serie VI“; noch ohne Temperaturkorrektion.**Vorbemerkung.**

Werte extremer Abweichung sind für die Mittelbildung nicht verwertet und in [] eingeschlossen. — Zur Korrektur dienten, wo möglich, die „Einfüllzeiten“. — Mittelwerte aus Ablesungen einer und derselben Messungsreihe sind in () eingeschlossen.

α: Die Lösungen „1“ bis „5“.

Gemessene Lösung:	5	4	3	2	1		
Reihe 1:	0	114,1	228,7	358,6	347,9	—	—
Reihe 2:	0	112,8	227,2	358,1	—	[481,0]	—
Reihe 3:	0	115,6	229,7	359,7	—	[479,4]	[469,0]
		115,4	228,6	360,1	—		
Reihe 4:	0	115,1	230,1	361,4	—	(484,4)	—
		113,5	228,9	360,3	—		
Reihe 5:	0	113,6	230,1	358,5	—	485,5	—
		113,2	229,7	359,1	—		
Mittel:	0	114,2	229,5	359,5	347,9	485,0	—
Differenz d. Mittel:	—	—	—	11,6	—	—	—
Größte Abweichung v. Mittel:	—	± 1,4	— 2,4	+ 1,9	—	± 0,6	—

β : Die Lösungen „5“ bis „9“.

Gemessene Lösung:	5	6	7	8	9
Reihe 1:	0	[102,7] 104,7 105,2	[212,5] (217,0) 217,9	339,8 340,5 340,0	426,4
Reihe 2:	0	104,9 105,0	219,8 219,4	340,1 340,5	426,0
Reihe 3:	0	105,7	219,6	341,3	426,0
Reihe 4a:	0	[101,7]	[216,2]	—	—
Reihe 4a + 0,5 ¹⁾ :	—	[102,2]	216,7	—	—
Reihe 4b:	0	[102,8] 104,7	217,6 217,9	338,5 337,5	424,3
Reihe 4b + 1,4 ¹⁾ :	—	104,2 106,1	219,0 219,3	339,9 339,2	425,7
Mittel:	0	105,1	218,4	339,9	425,7
Größte Abweichung v. Mittel:	—	+ 1,0	— 1,7	— 2,1	— 1,4

1) Wir nehmen als sicher an, daß Variationen des Nullpunktes nur auf die Verdunstung zurückzuführen sind. Diese muß, wenn eine Erhöhung des Nullpunktes (wie bei den Beob.-Reihen XXIII β , 4a und 4b) gefunden wird, nach der Bauart unseres Interferometers besonders auf der linken Trogeite wirksam gewesen sein. Im Fall β unserer „Serie VI“ ist die linke Kammer die Versuchskammer. Die in sie eingefüllte, besonders von der Verdunstung veränderte Nulllösung „5“ wird also mit Rücksicht auf die Messungen wieder beseitigt. Da ferner die Verdunstung der rechts verbleibenden Vergleichslösung, — falls, wie hier geschehen, nach Einfüllzeit korrigiert wird, — für die Ablesungswerte unwirksam ist, würden wir bei der Korrektur einen zu hohen Nullwert von richtigen Ablesungswerten subtrahieren. Wir müssen dann zu kleine Werte erhalten. Aus diesem Grunde sind die „korrigierten Ablesungen“ der Reihen 4a und 4b oben noch in einer zweiten Darstellung gebracht, in welcher sie um den Überschuß des gemessenen Nullwertes über den normalen (21,0), d. i. bzw. um 0,5 und 1,4 Trommelteile erhöht sind. Bei der völlig durchkorrigierten Reihe 4b resultiert dann eine deutliche Verbesserung.

Diese Verdunstungskorrektur ist allerdings erst dann wirklich streng richtig, wenn die letzbeobachtete Nullablesung lediglich als Funktion der Verdunstung der während des Versuches im Troge belassenen Vergleichslösung angenommen werden darf, und deshalb die Veränderung des Nullpunktes ebenfalls durch Abzug des „wahren“ Nullpunktes, als den wir 21,0 einmal betrachten wollen, berechnet wird. [Bei Reihe β , 4b also zu 21,0—18,9 statt zu 22,4—18,9.]

Würden wir auch noch diese Voraussetzung machen, so nimmt die korrigierte Messungsreihe 4b folgendes Aussehen an: (Forts.: Fußnote S. 83.)

**XXIII_b: Korrigierte Messungen der „Serie VI“
auf 20° C reduziert.**

Vorbemerkung siehe XXIII_b₁.

α : Die Lösungen „1“ bis „5“.

Gemessene Lösung:	5	4	3	2	1		
Reihe 1:	0	114,8	229,6	359,8	349,1	—	—
Reihe 2:	0	115,0	230,6	362,1	—	485,4	—
Reihe 3:	0	115,2	229,1	359,0	—	[478,6]	[468,2]
		115,0	228,0	359,4	—		
Reihe 4:	0	115,0	230,0	361,3	—	484,2	—
		113,4	228,8	360,2	—		
Reihe 5:	0	113,7	230,3	358,7	—	485,7	—
		113,3	229,9	359,3	—		
Mittel:	0	114,5	229,5	360,0	349,1	485,1	—
Differenz d. Mittel:	—	—	—	10,9	—	—	—
Größte Abweichung v. Mittel:	—	-1,2	-1,5	+2,3	—	-0,9	—

β : Die Lösungen „5“ bis „9“.

Gemessene Lösung:	5	6	7	8	9
Reihe 1:	0	[101,4] [103,4]	[210,7] [(215,2)]	337,5 338,2	[423,9]
Reihe 2:	0	105,7 105,4	218,6 220,4	340,8 340,9	426,9
Reihe 3:	0	106,2 106,9	221,0 221,2	342,7 341,3	428,3
Reihe 4 a:	0	[102,6]	[217,4]	—	—
Reihe 4 a + 0,5 ¹⁾ :	—	[103,1]	217,9	—	—
Reihe 4 b:	0	[103,9]	219,1	340,5	—
		105,8	219,4	339,8	426,4
Reihe 4 b + 1,4 ¹⁾ :	—	105,3 107,2	220,5 220,9	341,9 341,2	427,8
Mittel:	0	106,1	219,9	340,7	427,3
Größte Abweichung v. Mittel:	—	+1,1	-2,0	-3,2	+1,0

Lösung:	5	6	7	8	9
Ableseung:	0	104,1 104,9	218,7 218,5	339,4 338,3	425,0

Bei einem Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden Werten der „Serie VI“ in Tabelle XXIII_b₁ β bleibt es zweifelhaft, welcher Korrekionsweise der Vorzug gebührt.

1) Siehe die vorstehende Bemerkung zu XXIII_b₁ unter β .

Tabelle XXIV.

[Wert eines Trommelteiles in „ \pm mg KCl auf 100 g H₂O“ für den 2 cm langen Trog nach den Messungen mit „Serie VI.“]

[Geordnet nach steigender absoluter Konzentration der Lösungen.]

a: Direkte Messungsergebnisse.

Lösungsintervall, das der Berechnung zugrunde liegt	Wert nach den Mitteln unter XXIII b ₁	Wert nach den Mitteln unter XXIII b ₂	Mittel der einzelnen nebenstehenden Werte
5—1	1,269 ⁵⁾	1,269 ⁵⁾	
5—2	1,286	1,283	
5—3	1,286	1,286	„1“ bis „4“ $\left\langle \begin{array}{l} b_1: 1,280 \\ b_2: 1,279 \end{array} \right.$
5—4	1,279	1,277	
6—5	1,311 (?)	1,299 (?)	
7—5	1,297	1,290	
8—5	1,288	1,283	„6“ bis „9“ $\left\langle \begin{array}{l} b_1: 1,290 \\ b_2: 1,285 \end{array} \right.$
9—5	¹⁾ 1,285 korr.!	²⁾ 1,281 korr.!	

b: Abgeleitete Messungsergebnisse.

2—1	1,223 (?)	1,227 (?)	b ₁ 1,286
3—2	1,284	1,280	
4—3	1,289	1,292	b ₂ : 1,286
5—4	1,279	1,277	
5—6	1,311 (?)	1,299 (?)	
6—7	1,286	1,281	b ₁ 1,282
7—8	1,265 (?)	1,273 (?)	
8—9	³⁾ 1,279 korr.!	⁴⁾ 1,269 (?) korr.!	b ₂ vacat!

(?) Als fraglich bei der Mittelbildung weggelassene Werte.

Gesamtmittel

(aus den Werten nach XXIII b₁ unter XXIV a)

1,284.

Wie man sieht, sind die in der letzten Tabelle (XXIV) gebrachten Eichungswerte noch immer unregelmäßigen Schwankungen unterworfen; doch sind diese geringer als bei „Serie V“ und mit maximal 1,3 % fast genau gleich den bei „Serie IV“ gefundenen, wenn man die Betrachtung jeweils auf eine der Reihen α oder β beschränkt. Beim Vergleich dieser letztgenannten Reihen miteinander fällt deutlich die Abnahme des mittleren Trommelwertes beim Übergang von konzentrierter zu verdünnter Lösung auf⁶⁾; mit anderen Worten: Die Empfindlichkeit nimmt mit zunehmender absoluter Konzentration ab.

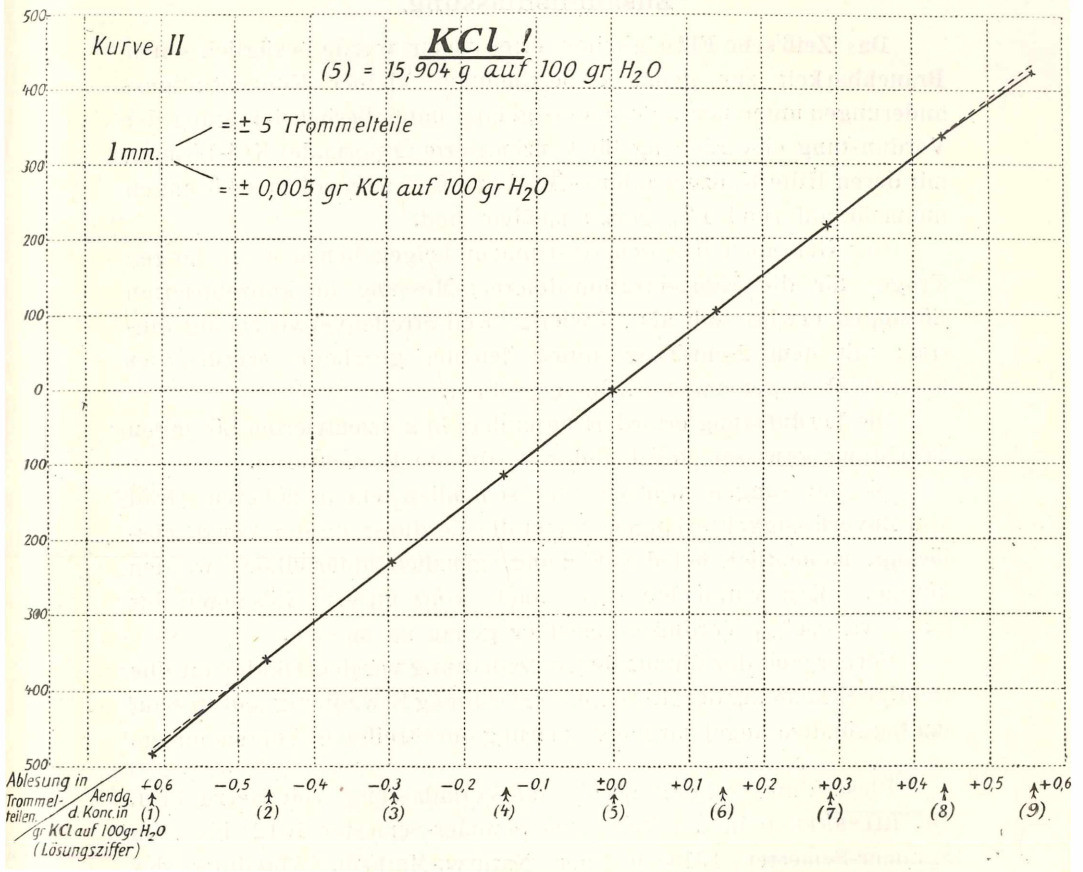
Ich will noch einige Voraussetzungen aufzählen, die ich bei der

1) 2) 3) 4) in dieser Reihenfolge unkorrigiert: 1,315; 1,310; 1,428; 1,414. Näheres über diese Korrektur folgt im Text!

5) Müßte vielleicht auch korrigiert werden! Siehe „Kurve II“ bzw. S. 85.

6) wenigstens bei XXIV a!

Mittelwertbildung in der Tabelle XXIV gemacht habe: Erstens wurden einige unwahrscheinliche Werte bei der Berechnung der Mittel ausgeschaltet; sie sind in der Tabelle ausdrücklich bezeichnet. Zweitens sind alle aus der Messung der Lösung „9“ abgeleiteten Ablesungsintervalle für die Mittelbildung um 10 Trommelteile erhöht. Diese Maßregel findet ihre Erklärung in der hier beigefügten graphischen Darstellung der Messungen mit „Serie VI“. Wie aus dieser zu ersehen ist, liegt



der Ablesungswert für Lösung „9“ in der Fortsetzung des übrigen Linienzugs, wenn man ihn um 10 Trommelteile höher annimmt, während anderenfalls eine gebrochene Kurve entsteht (Kurve II)¹⁾. Entsprechend könnte eine Erniedrigung des Wertes für Lösung „1“

1) Im Diagramm lies: $\frac{1}{2} \text{ mm} \left\{ \begin{array}{l} = \pm 5 \text{ Trommelteile} \\ = \pm 0,005 \text{ gr KCl auf } 100 \text{ gr H}_2\text{O} \end{array} \right.$

Troglänge = 2 cm.

(Siehe Kurve II bzw. Anm. 5 S. 84) in Frage kommen. Ob es sich hier übrigens um eine nur zufällige Streifenverwechslung handelt, oder eine der schon erwähnten „Periodenbildung“, wie sie MARC für kolloide Lösungen gefunden hat, ähnliche Erscheinung vorliegt, kann infolge der Stellung der betreffenden Ablesung am Ende der Messungsreihen mit „Serie VI“ schwer entschieden werden.¹⁾

Zusammenfassung.

Das Zeiß'sche Flüssigkeitsinterferometer wurde bezüglich seiner Brauchbarkeit zur genauen Bestimmung kleiner Konzentrationsänderungen untersucht. Besonders gelang unter Berücksichtigung der Verdunstung eine Eichung für konzentrierte (2 normale) KCl-Lösung, mit deren Hilfe Konzentrations-Änderungen in solchen Lösungen nunmehr auf rund 1 ‰ genau meßbar sind.

Der Gebrauch des dem Instrument beigegebenen 4 cm langen Troges für die Konzentrationsdifferenz-Messung in konzentrierten Lösungen erwies sich als schwierig, weil Streifenverwechslung eintrat; mit dem 2-cm-Trog konnte leichter gearbeitet werden; er hat zur eben genannten Eichung gedient.

Die Verdunstung erfordert besonders in konzentrierten Lösungen Beachtung gewisser Regeln oder bestimmte Korrekturen.

Die Messungen würden wahrscheinlich einen höheren Grad von Zuverlässigkeit erlangen, wenn die Verdunstung der Vergleichslösung, namentlich bei der Eichung, gänzlich unterbunden werden könnte. Man vermöchte dann auch konzentrierte Lösungen bis auf etwa 0,4 ‰ Verdunstungsfehler genau zu messen.

Ferner fand der Einfluß der Augenhaltung vor dem Okular auf eine richtige Erkennung der Minima erster Ordnung Erwähnung und eine auf ihn begründete Regel zur Identifizierung der Streifen ist aufgenommen.

Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. RIESENFELD in der Zeit vom Sommer-Semester 1912 bis zum Sommer-Semester 1914 in der Naturw.-Mathem. Abteilung des Chemischen Laboratoriums ausgeführt. Die Mittel zu Anschaffung des Interferometers wurden Herrn Prof. Dr. RIESENFELD von der Wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg i. B. gewährt. Ich möchte mich, zugleich im Namen von Herrn Prof. Dr. RIESENFELD, bei dieser hierdurch bestens dafür bedanken. Zugleich danke ich auch Herrn Prof. Dr. RIESENFELD für seine Anregung und Unterstützung.

1) Eine Untersuchung über die Realität dieser „Perioden“, zuerst einmal für das Gebiet verdünntester Lösungen, war zu Kriegsbeginn im Gange.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [21](#)

Autor(en)/Author(s): Schmeel Hermann

Artikel/Article: [Die Messung kleiner Konzentrationsänderungen in Salzlösungen mittels des Flüssigkeitsinterferometers von Zeiss und seine Anwendbarkeit zur Bestimmung der Überföhrungszahl 185-270](#)