IV. Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen; von Hans Jahn.

(Der k. Acad. d. Wissensch. zu Berlin vorgelegt am 12. März 1891, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

Die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Salzlösungen war, als ich die vorliegende Untersuchung begann, ausschliesslich unter physikalischen Gesichtspunkten studirt worden, während die etwa aufzufindenden stoechiometrischen Beziehungen ganz in den Hintergrund traten. Während ich mit meinen Versuchen beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Perkin über einige Salze des Ammoniak und substituirtter Ammoniake. Eine kurze Notiz ferner in der Revue générale des sciences setzte mich davon in Kenntniss, dass Perkin mit einer ausgedehnten Untersuchung über Salzlösungen beschäftigt ist. Dadurch wurde ich veranlasst, meine Versuche, die sich nur mit den Salzen diamagnetischer Metalle beschäftigt hatten, zu einem vorläufigen Abschluss zu bringen, um nicht mit dem englischen Forscher zu collidiren.

Zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene bediente ich mich eines grossen von Schmidt und Haensch gebauten Polarisationsapparates, den Hr. Prof. Landolt mit grösster Bereitwilligkeit zu meiner Verfügung stellte. Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle ihm dafür meinen wärmsten Dank abzustatten. Der Apparat war ein Laurent'scher Halbschattenapparat, dessen optisches System, um jede Verrückung zu verhindern, in einen Marmorblock eingelassen war. Der Theilkreis gestattete die Ablesung ganzer Minuten. Zwischen den beiden Nicol'schen Prismen des Apparates befand sich eine aus übersponnenem

Kupferdraht gewickelte Spirale von 6360 Windungen, deren Widerstand 23 S.-E. betrug. In der Axe dieser Spirale lag ein weites Glasrohr, welches das 80 cm lange, die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltende Polarisationsrohr centrisch umschloss. Es war so für eine genügende Luftkühlung gesorgt, wenigstens habe ich nie irgend welche Störungen der Ablesungen durch Schlierenbildung infolge ungleichförmiger Erwärmung der Flüssigkeit durch die von dem Strom durchflossene Spirale u. dgl. m. erfahren. Die Beobachtungen beziehen sich alle auf das gelbe Licht der Natriumflamme, das ich nach dem Vorschlage von E. v. Fleischl nicht durch Kochsalz, sondern durch Natriumbromid herstellte. Dieses Salz liefert Flammen von weit grösserer Lichtstärke, was bei der Länge der von mir verwendeten Flüssigkeitsschicht die Beobachtungen wesentlich erleichterte. Die Intensität des die Spirale durchfliessenden Stromes wurde mit Hülfe eines Silbervoltameters bestimmt, und zwar benützte ich zur Berechnung derselben das von F. und W. Kohlrausch ermittelte electrochemische Aequivalent des Silbers. Um die Beobachtungen von der nicht ganz unveränderlichen Nulllage des Polarisationsapparates unabhängig zu machen, wurde die Richtung des Stromes mittelst einer hinter dem Voltameter eingeschalteten Quecksilberwippe in bestimmten Intervallen umgedreht. Für die so gewonnenen Beobachtungen zu beiden Seiten der Nulllage wurde mit Hülfe der Simpson'schen Regel der Mittelwerth berechnet. Es war das nothwendig, da während der Dauer des Stromschlusses, die ja nach Umständen 15 oder 20 Minuten betrug, sich fortwährend kleine Schwankungen der Stromintensität, mithin auch der Drehung beobachten liessen. Als Stromquelle fungirten zwölf Bunsen'sche Becher. Eigene Versuche erwiesen, dass die von dem leeren Rohre unter dem Einfluss des Stromes hervorgerufene Drehung der Polarisationsebene unmessbar klein war.

Die Temperatur, bei welcher die Beobachtungen ausgeführt wurden, schwankte innerhalb enger Grenzen um 20° C. Uebrigens ist der Einfluss der Temperatur auf die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene, wie Perkin hervorgehoben hat, ein geringfügiger.

Abhängigkeit der Drehung von der Stromintensität, Ableitbarkeit der specifischen Drehung einer Substanz aus der Drehung ihrer Lösungen.

Schon G. Wiedemann hat gefunden, dass die Drehung der Polarisationssebene der Intensität des die Spirale durchfließenden Stromes direct proportional ist. Meine Beobachtungen haben dieses Gesetz ausnahmslos bestätigt.

In den nachfolgenden Tabellen ist unter J die in Ampères ausgedrückte Stromintensität tabellirt, D gibt die beobachtete Drehung in Winkelminuten und w den Quotienten D/J , also die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung. Unter d ist die bei 20° C. bestimmte Dichte der betreffenden Flüssigkeiten verzeichnet und zwar ist dieselbe auf die Dichte des Wassers bei der gleichen Temperatur als Einheit bezogen. S endlich bezeichnet die auf die specifische Drehung des Wassers als Einheit bezogene specifische Drehung der betreffenden Substanz also den Quotienten:

$$\frac{w d_1}{w_1 d} = \frac{w}{w_1 d},$$

da $d_1 = 1$ zu setzen ist.

Es war zunächst eine für die von mir geplante Untersuchung wichtige Vorfrage zu lösen, mit welchem Grad von Annäherung nämlich sich aus der specifischen Drehung einer Lösung die specifische Drehung der gelösten Substanz ableiten lässt. Es liegen allerdings zahlreiche Versuche über diesen Gegenstand vor, die es wahrscheinlich machen, dass die Drehung der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Menge der gelösten Substanz proportional ist. Allein abgesehen von den nicht immer geringen Abweichungen, welche diese älteren Versuche ergeben haben, war namentlich die Frage noch nicht gründlich untersucht worden, ob die so abgeleitete specifische Drehung eine der betreffenden Substanz eigenthümliche Constante ist, namentlich ob die chemische Natur des Lösungsmittels keinen Einfluss auf die specifische Drehung der Substanz ausübt.

Versuche von Quincke, die die Constanz der specifischen Drehung zweifelhaft machen, liessen mir eine erneute Untersuchung dieser Frage sehr wünschenswerth erscheinen. Ich schlug bei diesen Versuchen den Weg ein, den bereits

Landolt für die Lösung dieser Frage bezüglich der mit natürlicher optischer Activität begabten Körper betreten hatte.

Es wurde zunächst für eine Reihe flüssiger Verbindungen von möglichster Reinheit die spezifische Drehung bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle I.

Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	d	S
Wasser . . .	0,5658	56,3	99,50	1	1
	0,4955	49,4	99,69		
	0,5499	55,1	100,20		
	0,4752	47,65	100,30		
	0,5170	51,55	99,71		
		Mittel	99,88		
Methylalkohol .	0,7205	51,00	70,78	0,79353	0,8923
	0,7633	53,49	70,51		
	0,7310	52,01	71,15		
		Mittel	70,81		
Aethylalkohol .	0,70095	59,33	84,64	0,79149	1,0710
	0,7119	60,15	84,49		
	0,6975	59,42	85,19		
		Mittel	84,77		
Aceton	0,7884	67,24	85,28	0,79617	1,0663
	0,7657	65,20	85,15		
	0,7621	64,22	84,27		
		Mittel	84,90		
Benzol	0,71805	159,85	222,62	0,88008	2,5443
	0,7456	167,08	224,10		
	0,6986	157,20	225,03		
		Mittel	223,92		
Toluol	0,6120	125,25	204,65	0,86687	2,3528
	0,7716	157,31	203,90		
	0,7278	148,00	203,33		
		Mittel	203,96		
Xylol	0,6903	129,92	188,20	0,86645	2,1788
	0,7863	148,49	188,84		
	0,7586	142,72	189,30		
		Mittel	188,78		

Diese Versuchsdaten erweisen die vollständige Richtigkeit des eingangs erwähnten Satzes von G. Wiedemann, dass die Drehung der Polarisationssebene der Intensität des die Spirale durchfließenden Stromes proportional sei.

Von den untersuchten Substanzen wurden nun abgewogene Mengen miteinander gemischt und die durch die so erhaltenen Lösungen hervorgerufene Drehung aufs neue ermittelt.

Tabelle II.

Substanzen	Menge der in der Volumeneinheit der Mischungen enthaltenen Substanzen	J	D	$w = \frac{D}{J}$	d
Aceton + Wasser	0,19985 g C_3H_6O	0,7525	73,64	97,86	0,97324
	0,77339 „ H_2O	0,7322	70,80	97,52	
			Mittel	97,69	
Aceton + Alkohol	0,23175 g C_3H_6O	0,7063	60,9	86,22	0,7936
	0,56185 „ C_2H_6O	0,6981	60,45	86,60	
		0,6977	59,75	85,64	
			Mittel	86,15	
Aceton + Benzol	0,24828 g C_3H_6O	0,7520	135,05	179,58	0,85435
	0,60607 „ C_6H_6	0,7318	130,49	178,32	
			Mittel	178,95	
Benzol + Alkohol	0,28079 g C_6H_6	0,5941	76,82	129,30	0,82017
	0,53938 „ C_2H_6O	0,7462	94,80	127,04	
		0,7128	91,11	127,82	
		0,7179	92,04	128,20	
			Mittel	128,09	
Benzol + Methyl- alkohol	0,26172 g C_6H_6	0,6939	80,00	115,29	0,81958
	0,55786 „ CH_4O	0,6942	79,41	114,40	
		0,7007	80,35	114,70	
			Mittel	114,79	
Toluol + Alkohol	0,30351 g C_7H_8	0,7393	93,70	126,73	0,81904
	0,51553 „ C_2H_6O	0,7572	94,02	124,17	
		0,7392	92,95	126,52	
			Mittel	125,82	
Xylol + Alkohol	0,24367 g C_8H_{10}	0,7260	82,65	113,84	0,81281
	0,56914 „ C_2H_6O	0,7381	84,45	114,41	
		0,7639	87,30	114,30	
			Mittel	114,18	

Berechnet man unter der Voraussetzung, dass die Drehung der in der Volumeneinheit enthaltenen Menge des gelösten Körpers proportional sei, die spezifische Drehung des Aceton, des Benzol, des Toluol und des Xylol aus der Drehung ihrer Lösungen, so erhält man:

Aceton

in Wasser gelöst . .	1,0183
„ Alkohol „ . .	1,1208
„ Benzol „ . .	0,9892
Mittel	1,0428

Die specifische Drehung des reinen Aceton beträgt nach den früher mitgetheilten Messungen:

1,0663.

Ebenso erhält man auch für die specifische Drehung des Benzol:

in Alkohol gelöst . .	2,5044
„ Methylalkohol gelöst	2,4840
Mittel	2,4942

während die Drehung der reinen Substanz zu

2,5443

bestimmt wurde.

Für das in Alkohol gelöste Toluol ergibt sich die specifische Drehung zu:

2,3265,

während für das reine Toluol

2,3528

gefunden wurde.

Für das Xylol endlich berechnet sich die specifische Drehung aus der Drehung der alkoholischen Lösung zu:

2,1844

also in sehr guter Uebereinstimmung mit dem für die reine Substanz gefundenen Werthe:

2,1788.

Diese Versuche lehren also, dass sich die specifische Drehung einer gelösten Substanz aus der Drehung ihrer Lösungen in der That mit grosser Annäherung berechnen lässt, und zwar ist die so ermittelte Drehung von der chemischen Natur des angewendeten Lösungsmittels vollkommen unabhängig, wie aus der befriedigenden Uebereinstimmung der verschiedenen für Aceton und Benzol erhaltenen Werthe hervorgeht. Die geringen Abweichungen, die sich ergeben haben, müssen Versuchsfehlern zugeschrieben werden. Der Theilkreis des von mir benutzten Polarisationsapparates gestattete nur die Ablesung ganzer Winkelminuten, sodass ein Ablesungsfehler von einer Minute schwer zu vermeiden war. Rechnet man hierzu die unvermeidlichen Versuchsfehler in

der Bestimmung der Stromintensität, sowie in der Dichte, die alle in das Endresultat eingehen, so glaube ich die Sicherheit der von mir gemessenen Drehungen nicht weiter als auf 1—2 Winkelminuten verbürgen zu können. Grösser sind nun aber für die untersuchten Flüssigkeiten die Abweichungen nicht zwischen den beobachteten und den unter Zugrundelegung der für die reinen Substanzen ermittelten Werthe für die Mischungen berechneten Drehungen:

	Drehung	
	beob.	berechn.
Aceton in Wasser	97,69	98,65
„ „ Alkohol	86,15	84,89
„ „ Benzol	178,95	180,87
Benzol in Alkohol	128,09	129,21
„ „ Methylalkohol	114,79	116,37
Toluol in Alkohol	125,82	126,62
Xylol in Alkohol	114,18	114,04

Electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Salzlösungen.

Nach Erledigung dieser Vorfrage wurde die Drehung für eine Reihe von Salzlösungen ermittelt und die spezifische Drehung der gelösten Substanz unter Zugrundelegung des durch die früheren Versuche bewiesenen Satzes berechnet. Die Concentration der Salzlösungen wurde durch Mischung gewogener Mengen der sorgfältig getrockneten Salze mit gewogenen Wassermengen bestimmt. Bei Salzen, die wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften schwer einzuwägen waren, oder die wie das Lithiumchlorid nicht ohne Zersetzung entwässert werden können, wenn man nicht ganz besondere Vorichtsmaassregeln anwendet, wurden beliebige Lösungen hergestellt, deren Concentration man durch geeignete analytische Bestimmungen ermittelte.

Die für die Salzlösungen ermittelten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher sämtliche Bezeichnungen dieselbe Bedeutung haben wie in den früheren Tabellen bis auf *S*, welches die spezifische Drehung der gelösten Salze bezeichnet.

Tabelle III.

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
HCl I	1,0340	0,072 74 g HCl	0,6461 0,6154 0,6609	73,11 69,18 74,56	118,16 112,42 112,82	
				Mittel	112,30	2,2922
II	1,0175	0,036 37 g HCl	0,5346 0,5597 0,5122	57,10 59,22 54,82	106,81 105,80 107,02	
				Mittel	106,54	2,3170
					Mittel	2,3046
LiCl I	1,0637	0,110 68 g LiCl	0,6489 0,6617 0,6786	76,25 77,43 79,34	117,51 117,01 116,92	
				Mittel	117,15	1,9740
II	1,0333	0,056 017 g LiCl	0,5749 0,6450 0,6475	62,44 70,40 69,87	108,60 109,15 107,91	
				Mittel	108,55	1,9320
					Mittel	1,9530
Li ₂ SO ₄ I	1,1781	0,231 55 g Li ₂ SO ₄	0,3874 0,3210	40,25 33,25	103,90 103,58	
				Mittel	103,74	0,39234
II	1,0961	0,119 46 g Li ₂ SO ₄	0,5496 0,5768 0,5589	56,10 58,70 56,82	102,07 101,77 101,66	
				Mittel	101,83	0,34874
					Mittel	0,37054
NaCl I	1,0835	0,124 64 g NaCl	0,6037 0,6128 0,5828	70,47 70,97 67,20	116,74 115,81 115,31	
				Mittel	115,95	1,6097
II	1,0436	0,063 69 g NaCl	0,5405 0,5134 0,6182 0,5953	58,65 56,05 67,50 64,35	108,52 109,17 109,18 108,11	
				Mittel	108,74	1,6877
					Mittel	1,6487
NaBr I	1,1370	0,182 11 g NaBr	0,5943 0,5928 0,5418	73,64 74,18 67,40	124,68 125,13 124,40	
				Mittel	124,74	1,6062
II	1,0843	0,111 33 g NaBr	0,5344 0,5523 0,5763	61,05 64,12 66,37	114,24 116,10 115,16	
				Mittel	115,17	1,6054
					Mittel	1,6058

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	<i>d</i>	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	<i>J</i>	<i>D</i>	$w = \frac{D}{J}$	<i>S</i>
NaJ I	1,1959	0,259 80 g NaJ	0,3981 0,3872	60,45 57,99	151,83 149,77	2,2013
II	1,1210	0,160 02 g NaJ	0,5670 0,5584 0,5423	Mittel 150,80 74,92 73,71 71,52	132,14 132,00 131,88	
				Mittel 131,98	2,2423	
				Mittel	2,2218	
NaNO ₃	1,1130	0,176 96 g NaNO ₃	0,6513 0,6713 0,5530 0,6497 0,5733 0,5792	64,35 66,65 54,70 63,90 56 50 57,25	98,81 99,05 98,92 98,36 98,55 98,84	0,29023
Na ₂ SO ₄	1,0679	0,078 15 g Na ₂ SO ₄	0,6958 0,6839 0,7344 0,5889 0,6561	Mittel 98,75 71,5 69,9 74,9 60,87 66,45	102,76 102,21 101,98 103,35 101,91	
				Mittel 102,48	0,4485	
				Mittel	0,61286	
Na ₂ CO ₃ I	1,1025	0,116 24 g Na ₂ CO ₃	0,5695 0,5641 0,5955 0,5693	60,5 59,45 62,80 60,50	105,88 105,40 105,47 106,27	0,61286
II	1,0581	0,058 885 g Na ₂ CO ₃	0,5353 0,5283 0,4590 0,4760	Mittel 105,75 55,62 54,00 48,05 48,88	103,90 102,21 104,70 102,68	
				Mittel 103,37	0,58564	
				Mittel	0,59925	
KCl I	1,0750	0,125 05 g KCl	0,6563 0,6360 0,5074 0,6006	72,80 71,20 57,25 67,12	110,92 111,96 112,84 111,76	1,3495
II	1,0312	0,051 38 g KCl	0,3980 0,5881 0,5499	Mittel 111,87 41,45 62,19 57,95	104,13 105,76 105,40	
				Mittel 105,10	1,3853	
				Mittel	1,3674	
KBr I	1,1443	0,206 71 g KBr	0,5185 0,5490 0,5356	63,38 67,86 66,01	122,24 123,60 123,25	1,4160
Mittel 123,03						

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
KBr II	1,0894	0,128 59 g KBr	0,6398	72,84	113,85	1,4153
			0,6157	70,61	114,68	
			0,5947	67,99	114,32	
			Mittel	114,28		
KJ I	1,2400	0,334 07 g KJ	0,4822	76,58	158,81	1,4157
			0,4575	72,92	159,47	
			0,5210	82,50	158,36	
			Mittel	158,88		
II	1,1264	0,175 35 g KJ	0,4535	59,54	131,30	2,0441
			0,3659	48,30	132,00	
			0,3973	51,95	130,74	
			Mittel	131,05		
K ₂ SO ₄	1,0492	0,033 467 g K ₂ SO ₄	0,4533	45,63	100,66	2,0556
			0,4905	49,48	100,87	
			0,5321	53,70	100,92	
			0,5532	56,00	101,23	
KNO ₃	1,0652	0,107 61 g KNO ₃	0,4786	48,08	100,92	0,36975
			0,3906	38,67	99,00	
			0,4412	43,16	97,83	
			0,3307	32,51	98,30	
K ₂ CO ₃	1,1926	0,243 04 g K ₂ CO ₃	0,4804	50,90	98,35	0,24076
			0,5550	58,82	105,95	
			0,5553	59,20	106,00	
			Mittel	106,19		
BeSO ₄ I	1,1808	0,239 06 g BeSO ₄	0,6852	69,11	100,87	0,46222
			0,6321	64,57	102,15	
			0,5836	58,64	100,48	
			Mittel	101,17		
II	1,0956	0,123 40 g BeSO ₄	0,6985	70,90	101,50	0,29264
			0,6775	68,01	100,38	
			0,6123	61,34	100,18	
			0,6952	70,15	100,91	
CaCl ₂ I	1,1522	0,199 12 g CaCl ₂	0,6596	81,86	100,74	0,28526
			0,6957	87,89	102,15	
			0,6733	83,82	100,48	
			Mittel	101,17		
II	1,0850	0,108 50 g CaCl ₂	0,7514	85,85	100,74	0,28895
			0,7614	86,81	101,50	
			0,7446	85,25	100,38	
			Mittel	100,91		
				Mittel	100,74	0,28526
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	
				Mittel	100,74	0,28895
				Mittel	100,74	

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
CaBr ₂ I	1,2512	0,3094 g CaBr ₂	0,6618	94,09	142,18	1,5643
			0,6928	98,55	142,24	
II	1,1357	0,1651 g CaBr ₂	0,6851	84,87	123,87	1,6084
			0,6931	85,45	123,80	
				Mittel	123,59	1,6084
					Mittel	1,5854
SrCl ₂ I	1,1940	0,23484 g SrCl ₂	0,7185	87,32	121,52	1,1116
			0,7857	96,46	122,76	
II	1,0895	0,10621 g SrCl ₂	0,7438	90,52	121,77	1,0823
			0,8288	91,71	110,66	
			0,8010	88,00	109,86	1,0969
			0,7707	85,22	110,57	
				Mittel	110,36	1,0969
					Mittel	1,3273
SrBr ₂ I	1,2922	0,34994 g SrBr ₂	0,7872	110,50	140,37	1,3192
			0,7772	109,46	140,85	
II	1,1436	0,17003 g SrBr ₂	0,7933	111,70	140,81	1,3233
			0,7447	89,43	120,10	
			0,8063	96,35	119,50	0,94625
			0,7906	94,70	119,78	
				Mittel	119,79	1,3192
					Mittel	1,3233
BaCl ₂ I	1,2919	0,34613 g BaCl ₂	0,7782	99,19	127,46	0,94625
			0,7676	97,47	126,97	
II	1,1357	0,15818 g BaCl ₂	0,7537	96,15	127,56	0,93740
			0,7539	85,37	113,23	
			0,7634	85,18	111,60	0,94183
			0,7330	82,77	112,92	
				Mittel	112,58	0,93740
					Mittel	0,94183
BaBr ₂ I	1,5425	0,64253 g BaBr ₂	0,6093	99,00	162,47	1,1226
			0,7199	116,27	161,50	
II	1,2876	0,34283 g BaBr ₂	0,7547	122,60	162,44	1,1240
			0,7114	94,65	133,05	
			0,7312	97,26	133,02	1,1233
			0,7556	100,47	132,96	
				Mittel	133,01	1,1240
					Mittel	1,1233

(Fortsetzung der Tabelle III.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
MnCl ₂ I	1,1985	0,25155 g MnCl ₂	0,8323	104,72	125,81	1,2381
			0,8203	103,54	126,22	
II	1,0894	0,11060 g MnCl ₂	0,8391	105,30	125,50	1,3227
				Mittel	125,84	
MnSO ₄ I	1,2460	0,27704 g MnSO ₄	0,7933	89,17	112,41	1,2804
			0,8148	92,27	113,25	
II	1,1434	0,15742 g MnSO ₄	0,8170	92,24	112,90	0,27663
				Mittel	112,85	
MnSO ₄ I	1,2460	0,27704 g MnSO ₄	0,7767	81,48	104,90	0,26820
			0,7615	79,52	104,43	
II	1,1434	0,15742 g MnSO ₄	0,7557	78,85	104,34	0,27242
				Mittel	104,56	
CdCl ₂ I	1,3200	0,37647 g CdCl ₂	0,8248	84,39	102,32	1,1862
			0,8003	82,87	103,54	
II	1,2776	0,50066 g CdCl ₂	0,8288	85,04	102,61	1,1494
				Mittel	102,82	
CdCl ₂ I	1,3200	0,37647 g CdCl ₂	0,6623	92,97	140,37	1,1146
			0,6828	96,00	140,60	
II	1,2776	0,50066 g CdCl ₂	0,7036	96,73	137,47	1,1637
				Mittel	139,48	
III	1,1751	0,29555 g CdCl ₂	0,6029	80,58	133,66	1,1535
			0,6230	84,70	135,90	
IV	1,1550	0,19542 g CdCl ₂	0,6526	87,90	134,70	1,2960
				Mittel	134,77	
CdBr ₂ I	1,3312	0,39350 g CdBr ₂	0,7294	88,85	121,82	1,3128
			0,7028	84,42	120,12	
II	1,1628	0,19181 g CdBr ₂	0,6466	78,09	120,74	1,3044
				Mittel	120,90	
CdBr ₂ I	1,3312	0,39350 g CdBr ₂	0,6574	78,30	119,10	1,3128
			0,7308	85,90	117,54	
II	1,1628	0,19181 g CdBr ₂	0,6410	75,94	118,47	1,3044
				Mittel	118,70	
CdBr ₂ I	1,3312	0,39350 g CdBr ₂	0,6319	92,02	145,63	1,2960
			0,6463	93,95	145,37	
II	1,1628	0,19181 g CdBr ₂	0,6072	87,03	143,32	1,3128
				Mittel	144,77	
CdBr ₂ I	1,3312	0,39350 g CdBr ₂	0,6907	83,71	121,20	1,3128
			0,6888	83,79	124,54	
II	1,1628	0,19181 g CdBr ₂	0,7008	84,87	121,11	1,3128
				Mittel	122,28	
CdBr ₂ I	1,3312	0,39350 g CdBr ₂			Mittel	1,3044
					Mittel	1,3044

(Fortsetzung der Tabelle II.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
CdJ ₂ I	1,5181	0,63526 g CdJ ₂	0,6650	146,08	219,67	2,0731
			0,7570	166,18	219,52	
			0,7524	166,11	220,76	
				Mittel	219,98	
II	1,2791	0,34102 g CdJ ₂	0,6287	101,73	162,20	2,0002
			0,6762	109,51	161,94	
			0,7184	116,34	161,93	
				Mittel	162,02	
III	1,1541	0,18744 g CdJ ₂	0,6571	87,4	133,00	1,9667
			0,6858	91,65	133,65	
			0,6604	88,46	133,95	
				Mittel	133,53	
					Mittel	2,0133
CdSO ₄ I	1,1781	0,22114 g CdSO ₄	0,5061	53,49	105,70	0,42163
			0,6895	72,18	105,33	
			0,6065	63,09	104,02	
				Mittel	105,02	
II	1,0908	0,11298 g CdSO ₄	0,6862	71,06	103,55	0,47334
			0,6548	67,90	103,70	
			0,6608	67,49	102,13	
				Mittel	103,13	
					Mittel	0,44749

Die in der vorstehenden Tabelle niedergelegten Versuchsdaten erweisen nicht allein aufs Neue die Proportionalität der Drehung mit der Intensität des die Magnetisirungsspirale durchfliessenden Stromes, sondern sie erhärten auch den bereits von Verdet aufgestellten Satz, dass auch für Salzlösungen die Drehung der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Salzmenge proportional ist. Dieser Satz ist in neuerer Zeit von Quincke in Zweifel gezogen worden. Nun zeigen sich ja allerdings bei einigen Salzen Abweichungen, und zwar die grösste bei dem Manganchlorid, für welches sich die spezifische Drehung aus der concentrirten Lösung zu 1,2381, aus der verdünnten Lösung dagegen zu 1,3227 ergibt. Allein diese Abweichung liegt innerhalb der Grenzen, welche der Genauigkeit meiner Messungen gesteckt waren. Unter Zugrundelegung der aus der Drehung der verdünnteren Lösung hergeleiteten specifischen Drehung des gelösten Manganchlorides würde sich die Drehung der concentrirteren

Lösung zu 127,97 Min. berechnen, während 125,84 Min. beobachtet wurden. Diese Abweichung von beiläufig 2 Min. war aber gerade bei der Lösung des Manganchlorides um so schwerer zu vermeiden, als die genaue Einstellung des Polarisationsapparates durch die stark rothe Färbung der zwischen den beiden Nicols befindlichen Flüssigkeitsschicht besonders erschwert war.

Durch Multiplication der specifischen Drehungen der einzelnen Salze mit dem betreffenden Moleculargewicht erhält man die molecularen Drehungen der Salze. Um nicht mit zu grossen Zahlen zu thun zu haben, habe ich dieselben nach dem Vorgange von Perkin auf die moleculare Drehung des Wassers als Einheit bezogen. Die so erhaltenen Werthe sind:

Chloride	Bromide
Chlorwasserstoff 4,67	Bromnatrium . 9,19
Chlorlithium . . 4,61	Bromkalium . . 9,36
Chlornatrium . . 5,36	Bromcalcium . 17,605 = $2 \times 8,803$
Chlorkalium . . 5,66	Bromstrontium. 18,163 = $2 \times 9,082$
Chlorealcium . . 9,39 = $2 \times 4,695$	Brombarium . 18,54 = $2 \times 9,27$
Chlorstrontium . 9,71 = $2 \times 4,855$	Bromcadmium . 19,70 = $2 \times 9,85$
Chlorbarium . . 10,094 = $2 \times 5,047$	
Chloreadmium . 11,78 = $2 \times 5,89$	Jodide
Chlormangan . . 9,04 = $2 \times 4,52$	Jodnatrium . . 18,46
	Jodkalium . . 18,95
	Jodeadmium . 40,89 = $2 \times 20,445$
Sulfate	Nitrate
Lithiumsulfat . . 2,27	Natriumnitrat . 1,37
Natriumsulfat . . 3,54	Kaliumnitrat . 1,35
Kaliumsulfat . . 3,57	
Berylliumsulfat . 1,83	Carbonate
Cadiniumsulfat . 5,17	Natriumcarbonat 3,53
Mangansulfat . . 2,28	Kaliumcarbonat 3,55

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass für die Chloride, die Bromide, die Jodide, die Nitrate und die Carbonate der verschiedenen Metalle die von äquivalenten Mengen der Salze hervorgerufenen Drehungen angenähert gleich gross sind. Ferner ergibt sich die Drehung der Bromide angenähert doppelt so gross und die der Jodide angenähert viermal so gross, als die Drehung der Chloride. Für die Sulfate weichen die einzelnen Werthe nicht unbedeutend voneinander ab.

Untersucht man die Werthe der molecularen Drehungen der einzelnen Salze mit gleichen electropositiven, aber ver-

schiedenen electronegativen Bestandtheilen etwas genauer, so ergibt sich, dass dieselben um constante Differenzen voneinander abweichen: die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene gehört also zu den additiven Eigenschaften der gelösten Salze. Dieses Resultat konnte auf Grund der bisherigen Untersuchungen von Perkin wohl von vornherein erwartet werden.

Die Werthe der besagten Differenzen sind:

NaBr — NaCl = 3,83	NaJ — NaCl = 13,10	LiCl — $\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄ = 3,475
KBr — KCl = 3,70	KJ — KCl = 13,29	NaCl — $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄ = 3,59
$\frac{1}{2}$ CaBr ₂ — $\frac{1}{2}$ CaCl ₂ = 4,108	$\frac{1}{2}$ CdJ ₂ — $\frac{1}{2}$ CdCl ₂ = 14,555	KCl — $\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄ = 3,875
$\frac{1}{2}$ SrBr ₂ — $\frac{1}{2}$ SrCl ₂ = 4,227	NaCl — NaNO ₃ = 3,99	$\frac{1}{2}$ MnCl ₂ — $\frac{1}{2}$ MnSO ₄ = 3,28
$\frac{1}{2}$ BaBr ₂ — $\frac{1}{2}$ BaCl ₂ = 3,80	KCl — KNO ₃ = 4,31	$\frac{1}{2}$ CdCl ₂ — $\frac{1}{2}$ CdSO ₄ = 3,305
$\frac{1}{2}$ CdBr ₂ — $\frac{1}{2}$ CdCl ₂ = 3,96	NaCl — $\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃ = 3,595	
	KCl — $\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃ = 3,885	

Bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die electromagnetische Drehung der Polarisationssebene in flüssigen organischen Verbindungen ist Perkin zu ganz analogen Resultaten geführt worden. Auffallend ist nur, dass die Differenzen Submultipla derjenigen sind, die Perkin und ich für anorganische Verbindungen gefunden haben. Ich habe selber bei Gelegenheit alsbald näher zu besprechender Versuche die moleculare Drehung einiger flüssiger Verbindungen bestimmt und bin dabei zu ganz denselben Resultaten geführt worden wie Perkin. So ergab sich die moleculare Drehung von:

	Perkin	Jahn
Aethylenbromid	9,700	9,730
Aethylenchlorid	5,485	5,408
$\Delta =$	4,215	4,322
	$= 2 \times 2,108$	$= 2 \times 2,161$
Bromoform	11,626	11,538
Chloroform	5,559	5,559
$\Delta =$	6,067	5,979
	$= 3 \times 2,022$	$= 3 \times 1,993$

Die Differenz ist also für ein Atom der in den Verbindungen enthaltenen Halogene nur die Hälfte derjenigen, welche sich bei den anorganischen Verbindungen ergeben hat. Für die Differenz zwischen dem Chlorid und dem Nitrat desselben Radicales ergab sich:

Amylchlorid . .	7,149	(7,168 nach Perkin)
Amylnitrat . .	6,185	
$\Delta = 0,964$		

Hier beträgt die Differenz also nur den vierten Theil derjenigen, die sich oben für die Chloride und die Nitate des Natrium, resp. des Kalium ergeben hatten.

Der Gedanke lag nahe, dass bei diesen Erscheinungen der Zustand der electrolytischen Dissociation eine Rolle spiele, in dem sich die gelösten Salze befinden, und Ostwald hat auch dadurch die Abweichungen zu erklären versucht. Dieser Frage etwas näher zu treten, schien mir nicht ohne Interesse zu sein.

Raoult hat für eine Reihe von Salzen nachgewiesen, dass ihren alkoholischen Lösungen die normale Dampfdruckerniedrigung zukommt, dass sie also innerhalb dieser Lösungen nicht oder doch wenigstens nur in sehr viel geringerem Grade electrolytisch dissociirt sein können, als in ihren wässerigen Lösungen. Hat nun der Dissociationszustand wirklich einen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Salze, so mussten dieselben in ihren alkoholischen Lösungen jedenfalls ein anderes Drehungsvermögen zeigen, als oben für die Lösungen in Wasser gefunden ist. Für diese Versuche eigneten sich besonders die drei Halogenverbindungen des Cadmium, da sie sich ohne Zersetzung entwässern lassen und auch relativ leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Meine Versuche mit alkoholischen Lösungen ergaben:

Tabelle IV.

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
SrCl ₂ I	0,82881	0,02087 g SrCl ₂	0,7429	66,01	88,86	1,0013
			0,7276	64,67	88,88	
			0,7213	63,57	88,13	
				Mittel	88,62	
II	0,83266	0,02282 g SrCl ₂	0,6695	60,00	89,62	1,1340
			0,7112	63,57	89,38	
			0,7155	63,65	88,97	
				Mittel	89,32	
					Mittel	1,0677

(Fortsetzung der Tabelle IV.)

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
CdCl_2	0,83168	0,03129 g CdCl_2	0,7255 0,6828	63,62 61,55	87,69 90,16	
CdBr_2 I	1,0464	0,27097 g CdBr_2	0,6938 0,6597 0,6804	Mittel 89,43 83,5 79,97 80,87	120,35 121,22 118,86	1,1856
II	0,94361	0,16088 g CdBr_2	0,7016 0,6874 0,6370	Mittel 120,14 74,23 73,04 67,80	105,80 106,26 106,43	1,3688
				Mittel	106,16	1,3880
					Mittel	1,3784
CdJ_2 I	1,1007	0,3567 g CdJ_2	0,7068 0,7264 0,7330	106,85 107,49 110,60	151,16 147,98 150,90	
II	0,94898	0,1817 g CdJ_2	0,6776 0,7123 0,7297	Mittel 150,01 80,07 83,85 85,80	118,17 117,72 117,58	1,9716
				Mittel	117,82	1,9670
					Mittel	1,9693

Vergleicht man die specifischen Drehungen der in Alkohol gelösten Salze mit denen, die sich oben aus den wässrigen Lösungen ergeben hatten:

	In Wasser gelöst	In Alkohol gelöst
Chlorstrontium . . .	1,0969	1,0677
Chloreadmium . . .	1,1535	1,1856
Bromcadmium . . .	1,3044	1,3784
Jodcadmium . . .	2,0133	1,9693

so wird man nicht Anstand nehmen, dieselben für identisch zu erklären.

Dieses Resultat steht nicht im Einklange mit Beobachtungen von Quincke, der eine Abhängigkeit des specifischen Drehungsvermögens von der chemischen Natur des Lösungsmittels für das Chlorid und das Sulfat des Mangan constatirt hat, und zwar ergab sich die specifische Drehung der genannten Salze etwas niedriger in der alkoholischen als in der wässrigen Lösung. Ich habe ähnliches für die Bromide des Calcium und des Strontium beobachtet.

Tabelle V.

Aufgelöste Substanz	d	Menge der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	S
CaBr ₂ I	0,99833	0,20791 g CaBr ₂	0,6758	78,32	115,90	1,4924
			0,6733	77,98	115,82	
			0,6938	80,42	115,72	
			Mittel		115,88	
			0,6496	63,07	97,09	
			0,6698	66,47	99,00	
CaBr ₂ II	0,88606	0,09178 g CaBr ₂	0,6472	64,55	99,73	1,4752
			Mittel		98,61	
			Mittel		1,4838	
			0,7913	83,75	105,84	
			0,7763	82,12	105,79	
			0,7823	82,90	105,96	
SrBr ₂ I	0,96522	0,17356 g SrBr ₂	Mittel		105,86	1,2140
			0,7118	67,80	95,25	
			0,7251	69,00	95,16	
			0,7355	69,85	94,97	
			Mittel		95,13	
			Mittel		1,1352	
SrBr ₂ II	0,88289	0,08905 g SrBr ₂	Mittel		1,1746	
			Mittel		1,1746	
			Mittel		1,1746	
			Mittel		1,1746	
			Mittel		1,1746	
			Mittel		1,1746	

Hier hat es also den Anschein, als wenn eine Verminderung der spezifischen Drehung eingetreten wäre, denn es ergibt sich:

	In Wasser gelöst	In Alkohol gelöst
Bromcalcium	1,5854	1,4838
Bromstrontium	1,3235	1,1746

Allein ich nehme doch Anstand, auf eine wirkliche Aenderung des Drehungsvermögens der betreffenden Salze aus diesen Versuchen zu schliessen. Die beiden fraglichen Salze sind nicht ohne partielle Zersetzung zu entwässern und ein Wassergehalt der Lösung muss die spezifische Drehung des Salzes zu klein erscheinen lassen, da das gesamte Lösungsmittel als Alkohol in Rechnung gebracht wird, demselben also eine grössere spezifische Drehung zugeschrieben wird, als es wirklich besitzt. Wie dem auch sei, so sind doch die Abweichungen auch bei den zuletzt angeführten Salzen viel zu gering, um einen nennenswerthen Einfluss des Dissociationszustandes der gelösten Salze auf ihr spezifisches Drehungsvermögen annehmen zu können. Es liegt mir fern, aus

diesen Beobachtungen irgend eine Instanz gegen die Theorie der electrolytischen Dissociation herleiten zu wollen. So viel scheinen mir dieselben aber zu beweisen, dass die tiefgehenden Unterschiede, die von Perkin und mir bezüglich des Verhaltens der organischen Flüssigkeiten und der Salslösungen nachgewiesen sind, nicht allein dem electrolytischen Dissociationszustand der letzteren zugeschrieben werden können, da der Einfluss desselben auf die electromagnetische Drehung jedenfalls nur ein untergeordneter zu sein scheint.

Was den merkwürdigen Versuch von Perkin anbelangt, demzufolge die specifische Drehung von in Amylätber gelöstem Chlorwasserstoff nur halb so gross ist als die, welche sich aus der wässerigen Lösung dieser Säure ergibt, so wäre doch erst nachzuweisen, ob wirklich eine Lösung von Chlorwasserstoff in Amylätber vorlag, oder ob sich nicht der grösste Theil zu Amylchlorid und Amylalkohol umgesetzt hatte. Die Beobachtung von Silva, der zufolge bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigter Aethylätber reichliche Mengen von Aethyljodid liefert, scheint mir Zweifel an der Beweiskraft des Perkin'schen Versuches zu begründen.

Beziehungen zwischen der electromagnetischen Drehung und den Refractionsconstanten der betreffenden Flüssigkeiten.

Kurze Zeit, nachdem Faraday die electromagnetische Drehung der Polarisationsenebene entdeckt hatte, wies Airy darauf hin, dass man eine befriedigende mathematische Beschreibung der Erscheinungen gewinnt, wenn man zu den allgemeinen Bewegungsgleichungen einer in der Richtung der z -Axe sich fortpflanzenden ebenen Welle:

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = A \frac{d^2 \xi}{dz^2}, \quad \frac{d^2 \eta}{dt^2} = A \frac{d^2 \eta}{dz^2}$$

Differentialausdrücke addirt, die in Bezug auf die Zeit von ungerader, in Bezug auf das z aber von gerader Ordnung sind, also z. B.:

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = A \frac{d^2 \xi}{dz^2} + m \frac{d^3 \eta}{dt dz^2},$$

$$\frac{d^2 \eta}{dt^2} = A \frac{d^2 \eta}{dz^2} - m \frac{d^3 \xi}{dt dz^2}.$$

„ m “ bezeichnet eine von der Zusammensetzung der betreffenden Substanz abhängige Grösse, die der mit der Richtung des Lichtstrahles coincidirenden Componente der auf die Flüssigkeit wirkenden magnetischen Kraft proportional sein muss. Von den verschiedenen Differentialgleichungen dieser Art, die man bilden kann, sind die soeben angeführten die wahrscheinlicheren, da, wie Maxwell und Rowland nachgewiesen haben, die Theorie der Molecularwirbel, sowie die electromagnetische Lichttheorie zu denselben Bewegungsgleichungen führen. Durch Integration dieser Gleichungen erhält man für die Drehung der Polarisationsebene den Ausdruck:

$$w = \frac{4\pi n^2}{V\lambda^2} m \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right),$$

wenn V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes, λ die Wellenlänge im Vacuum, n den Brechungscoefficienten der betreffenden Substanz für dieselbe Lichtart bezeichnet, für welche die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene bestimmt ist.

Diese Gleichung stellt, wie Verdet u. A. nachgewiesen haben, die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge der benutzten Lichtart mit ziemlich grosser Annäherung dar. Man hat aber bisher noch nicht untersucht, zu welchen Schlüssen bezüglich des Factor „ m “ diese Gleichung für die verschiedenen Substanzen führt. Ich bestimmte zu dem Ende die electromagnetische Drehung für eine Reihe diamagnetischer Flüssigkeiten ausser denjenigen, die bereits früher zu anderen Zwecken untersucht waren. Die Resultate dieser Messungen sind:

Tabelle VI.

Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	d
Propylalkohol .	0,6852	62,6	91,37	0,80562
	0,6848	61,75	90,18	
	0,6637	60,4	91,01	
		Mittel	90,85	
Isobutylalkohol .	0,7371	68,8	93,34	0,80352
	0,7358	69,3	94,18	
	0,7419	69,99	94,34	
		Mittel	93,99	

(Fortsetzung der Tabelle VI.)

Substanz	J	D	$w = \frac{D}{J}$	d
Amylalkohol . .	0,6874	66,52	96,76	0,81215
	0,6736	65,45	97,16	
	0,6879	66,85	97,18	
		Mittel	97,03	
Amylchlorid . .	0,6441	68,05	105,65	0,8755
	0,6513	68,80	105,88	
	0,6451	68,35	105,95	
		Mittel	105,83	
Amylnitrat . .	0,7157	60,65	84,75	0,99991
	0,7135	59,70	83,67	
	0,7216	59,60	82,59	
		Mittel	83,67	
Chloroform . .	0,6959	87,40	125,60	1,4848
	0,7313	90,25	123,35	
	0,6955	86,00	123,65	
		Mittel	124,20	
Bromoform . .	0,6177	141,90	229,73	2,8238
	0,6157	148,70	233,40	
	0,6309	146,85	232,77	
		Mittel	231,97	
Aethylenchlorid .	0,6899	85,20	123,50	1,2582
	0,7074	87,70	123,97	
	0,7063	87,70	124,16	
		Mittel	123,84	
Aethylenbromid .	0,6710	136,95	204,08	2,1817
	0,6739	137,25	203,66	
	0,6646	134,50	202,38	
		Mittel	203,38	
Aethyläther . .	0,6785	56,33	83,02	0,71535
	0,7021	58,95	83,97	
	0,6904	57,65	83,50	
		Mittel	83,50	
Schwefelkohlenstoff . . .	0,6300	200,00	317,46	1,2662
	0,6477	204,60	315,90	
	0,6467	204,60	316,38	
		Mittel	316,58	

Für dieselben Flüssigkeiten, sowie für die früher untersuchten Mischungen wurden nun nach der Methode der kleinsten Ablenkung die Brechungscoefficienten mit Hilfe eines ausgezeichneten Spectrometers für die rothe und die grüne Wasserstofflinie, sowie für Natriumlicht ermittelt. In der folgenden Tabelle bezeichnet:

n_α den Brechungscoefficienten für H_α

n_D „ „ „ D

n_β „ „ „ H_β ,

A und B die Constanten der Cauchy'schen Dispersionsformel:

$$\mu = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

n'_D den mit Hülfe dieser Formel für D berechneten Brechungscoefficienten.

Die Temperatur bei diesen Messungen war stets annähernd 20° .

Tabelle VII.

Substanz	n_α	n_D	n_β	A	B	n'_D
Wasser	1,3315	1,3332	1,3375	1,3242	0,3140	1,3332
Methylalkohol	1,3275	1,3290	1,3330	1,3210	0,2826	1,3290
Aethylalkohol	1,3591	1,3610	1,3651	1,3517	0,3170	1,3608
Propylalkohol	1,3840	1,3856	1,3905	1,3760	0,3428	1,3859
Isobutylalkohol	1,3948	1,3966	1,4016	1,3865	0,3578	1,3968
Amylalkohol	1,4066	1,4086	1,4135	1,3978	0,3713	1,4085
Amylchlorid	1,4032	1,4102	1,4156	1,3993	0,3842	1,4104
Amylnitrat	1,4122	1,4142	1,4203	1,4023	0,4251	1,4143
Chloroform	1,4452	1,4472	1,4541	1,4344	0,4653	1,4478
Bromoform	1,5838	1,5890	1,6014	1,5625	0,9207	1,5890
Aethylenchlorid	1,4440	1,4463	1,4524	1,4337	0,4414	1,4464
Aethylenbromid	1,5356	1,5403	1,5498	1,5183	0,7457	1,5398
Aethyläther	1,3519	1,3538	1,3580	1,3445	0,3180	1,3535
Aceton	1,3578	1,3602	1,3644	1,3497	0,3492	1,3597
Benzol	1,4972	1,5017	1,5140	1,4768	0,8786	1,5021
Toluol	1,4929	1,4964	1,5070	1,4758	0,7359	1,4970
Xylol	1,4935	1,4976	1,5091	1,4744	0,8193	1,4980
Schwefelkohlenstoff . .	1,6192	1,6284	1,6534	1,5776	1,7915	1,6292
Aceton + Wasser	1,3467	1,3485	1,3530	1,3391	0,3295	1,3486
„ + Alkohol	1,3612	1,3627	1,3675	1,3536	0,3287	1,3631
„ + Benzol	1,4550	1,4586	1,4686	1,4386	0,7085	1,4590
Benzol + Alkohol	1,4049	1,4074	1,4142	1,3935	0,4904	1,4076
„ + Methylal- kohol	1,3774	1,3798	1,3860	1,3670	0,4487	1,3799
Toluol + Alkohol	1,4083	1,4114	1,4178	1,3968	0,4960	1,4111
Xylol + Alkohol	1,3985	1,4014	1,4073	1,3880	0,4558	1,4011

Die auch für die stärker zerstreuen Substanzen vollständig befriedigende Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und berechneten Brechungscoefficienten für die Natriumlinie beweist, dass die zweigliedrige Cauchy'sche Formel die Erscheinungen für die fraglichen Substanzen in vollkommen ausreichender Weise darstellt. Es ist demnach:

$$\frac{dn}{d\lambda} = -2\frac{B}{\lambda^3},$$

sodass unsere obige Formel die Gestalt annimmt:

$$w = \frac{4\pi^2 n^2}{V \lambda^2} m \left(n + \frac{2B}{\lambda^2} \right).$$

Berechnet man nun für die einzelnen Substanzen, um alles auf gleiche Gewichtsmengen zu reduciren, den Quotienten:

$$m = \frac{w}{\frac{4\pi^2 n^2}{V \lambda^2} \left(n + \frac{2B}{\lambda^2} \right) d}$$

und setzt den für Wasser erhaltenen Werth gleich 1, so ergibt sich:

	<i>m</i>	<i>M</i>		<i>m</i>	<i>M</i>
Wasser	1	1	Bromoform	0,47644	0,458
Methylalkohol	0,90322	0,960	Aethylenchlorid	0,7688	0,832
Aethylalkohol	1,0077	1,028	Aethylenbromid	0,5967	0,573
Propylalkohol	1,0050	1,062	Aethyläther	1,1163	1,108
Isobutylalkohol	1,0222	1,089	Aceton	1,0041	0,815
Amylalkohol	1,0127	1,092	Benzol	1,7477	0,9315
Amylchlorid	1,0393	1,039	Toluol	1,6495	—
Amylnitrat	0,69946	0,864	Xylol	1,5121	—
Chloroform	0,65153	0,676	Schwefelkohlenstoff	1,3093	0,781

Ueber den Werthen für „*m*“ sind unter „*M*“ die Werthe verzeichnet, welche Henrichsen für den specifischen Magnetismus der betreffenden Flüssigkeiten erhalten hat, nur der Werth für Benzol ist einer Arbeit von Quincke entnommen. Ein Vergleich der beiden Zahlenreihen lehrt, dass für die Substanzen der Fettreihe der Factor „*m*“ dem specifischen Magnetismus sehr angenähert proportional ist. Grössere Abweichungen ergeben sich nur für das Amylnitrat und das Aceton. Was das erstere anbetrifft, so könnte die Abweichung auf nicht vollkommene Reinheit des zu Gebote stehenden Präparates zurückzuführen sein: dasselbe zeigte optische Activität, war also jedenfalls ein Gemenge.

Benzol, seine beiden Homologen und Schwefelkohlenstoff fügen sich der Formel durchaus nicht, denn das „*m*“ ist nahezu doppelt so gross wie das „*M*“. Ob diese starken Abweichungen darauf zurückzuführen sind, dass die vereinfachenden Annahmen, die der Formel zu Grunde liegen, nicht vollständig zutreffen, wage ich nicht zu entscheiden, und zwar um so weniger, als gegen die allgemeine Gültigkeit der Formel überhaupt Zweifel nicht ausgeschlossen sind. Besonders für die Erklärung der Drehung in magnetischen Flüssigkeiten bieten sich Schwierigkeiten, da dieselbe durchaus nicht immer von entgegengesetztem Vozeichen ist, wie die in diamagnetischen Flüssigkeiten.

Berechnet man das „ m “ für die sieben untersuchten Lösungen organischer Substanzen, so erhält man:

	beob.	^m berechn.
Aceton + Wasser	0,9706	1,0008
„ + Alkohol	1,0197	1,0067
„ + Benzol	1,5788	1,5316
Benzol + Alkohol	1,3206	1,2610
„ + Methylalkohol	1,2585	1,1728
Toluol + Alkohol	1,2877	1,2455
Xylol + Alkohol	1,1881	1,1589

Unter „berechnet“ sind die Werthe der fraglichen Grösse verzeichnet, die sich unter der Voraussetzung ergeben, dass jeder Bestandtheil der Mischung nach Maassgabe seiner in der Gewichtseinheit der Lösung vorhandenen Menge zu dem der Lösung eigenthümlichen Werthe von „ m “ beiträgt. Die ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen erweist, dass diese Voraussetzung für die untersuchten Substanzen zutrifft.

Ich habe endlich für die meisten der von mir auf ihr electromagnetisches Drehungsvermögen untersuchten Salzlösungen gleichfalls die Refraktionsconstanten ermittelt. Die Resultate dieser Messungen, die möglicherweise für spätere Untersuchungen von Nutzen sein könnten, sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle VIII.

Aufgelöste Substanz	n_α	n_D	n_β	A	B	n'_D
HCl I	1,3472	1,3493	1,3540	1,3395	0,3331	1,3491
II	1,3393	1,3413	1,3455	1,3316	0,3299	1,3411
LiCl I	1,3536	1,3557	1,3605	1,3453	0,3590	1,3556
II	1,3430	1,3450	1,3495	1,3351	0,3403	1,3449
Li ₂ SO ₄ I	1,3647	1,3667	1,3711	1,3569	0,3350	1,3666
II	1,3499	1,3519	1,3562	1,3422	0,3297	1,3517
NaCl I	1,3512	1,3532	1,3579	1,3430	0,3507	1,3531
II	1,3417	1,3437	1,3481	1,3339	0,3351	1,3436
NaBr I	1,3551	1,3572	1,3623	1,3464	0,3770	1,3573
II	1,3461	1,3482	1,3528	1,3380	0,3507	1,3481
NaJ I	1,3675	1,3700	1,3760	1,3571	0,4476	1,3700
II	1,3536	1,3559	1,3612	1,3445	0,3945	1,3559
NaNO ₃	1,3523	1,3544	1,3592	1,3439	0,3611	1,3543
Na ₂ SO ₄	1,3422	1,3441	1,3483	1,3348	0,3193	1,3440
Na ₂ CO ₃ I	1,3539	1,3559	1,3645	1,3458	0,3455	1,3558
II	1,3436	1,3455	1,3498	1,3361	0,3244	1,3452

(Fortsetzung der Tabelle VIII.)

Aufgelöste Substanz	n_a	D	n_β	A	B	n'_D
KCl I	1,3466	1,3486	1,3530	1,3387	0,3392	1,3485
II	1,3376	1,3395	1,3438	1,3301	0,3235	1,3394
KBr I	1,3543	1,3565	1,3615	1,3455	0,3767	1,3564
II	1,3457	1,3477	1,3524	1,3375	0,3505	1,3476
KJ I	1,3728	1,3753	1,3817	1,3619	0,4660	1,3753
II	1,3533	1,3555	1,3608	1,3443	0,3926	1,3556
KNO ₃	1,3407	1,3427	1,3471	1,3329	0,3349	1,3426
K ₂ SO ₄	1,3388	1,3407	1,3449	1,3314	0,3194	1,3406
K ₂ CO ₃	1,3656	1,3675	1,3723	1,3574	0,3508	1,3675
CaCl ₂ I	1,3738	1,3761	1,3811	1,3649	0,3822	1,3759
II	1,3552	1,3572	1,3619	1,3470	0,3507	1,3571
CaBr ₂ I	1,3812	1,3836	1,3893	1,3712	0,4271	1,3835
II	1,3583	1,3604	1,3654	1,3495	0,3758	1,3603
SrCl ₂ I	1,3690	1,3712	1,3761	1,3608	0,3713	1,3715
II	1,3493	1,3512	1,3558	1,3414	0,3502	1,3515
SrBr ₂ I	1,3765	1,3820	1,3875	1,3700	0,4167	1,3820
II	1,3552	1,3573	1,3622	1,3467	0,3660	1,3572
BaCl ₂ I	1,3779	1,3801	1,3852	1,3690	0,3820	1,3800
II	1,3536	1,3556	1,3602	1,3455	0,3455	1,3555
BaBr ₂ I	1,4086	1,4113	1,4178	1,3974	0,4816	1,4113
II	1,3728	1,3751	1,3805	1,3634	0,4030	1,3750
MnCl ₂ I	1,3800	1,3823	1,3876	1,3707	0,3993	1,3822
II	1,3536	1,3556	1,3603	1,3454	0,3525	1,3556
MnSO ₄ I	1,3731	1,3751	1,3798	1,3650	0,3507	1,3751
II	1,3558	1,3577	1,3622	1,3480	0,3349	1,3576
CdCl ₂ I	1,3884	1,3908	1,3964	1,3788	0,4174	1,3908
II	1,3799	1,3828	1,3876	1,3705	0,4044	1,3822
III	1,3629	1,3650	1,3700	1,3543	0,3695	1,3649
IV	1,3577	1,3599	1,3646	1,3494	0,3578	1,3597
CdBr ₂ I	1,3793	1,3817	1,3876	1,3692	0,4346	1,3817
II	1,3550	1,3572	1,3621	1,3464	0,3718	1,3571
CdJ ₂ I	1,4142	1,4176	1,4263	1,3995	0,6332	1,4177
II	1,3755	1,3782	1,3847	1,3643	0,4815	1,3782
III	1,3556	1,3580	1,3634	1,3461	0,4084	1,3579
CdSO ₄ I	1,3549	1,3568	1,3613	1,3470	0,3370	1,3567
II	1,3435	1,3454	1,3497	1,3360	0,3242	1,3453
BeSO ₄ I	1,3660	1,3681	1,3726	1,3581	0,3436	1,3680
II	1,3503	1,3522	1,3566	1,3427	0,3294	1,3522
Alkoholische Lösungen.						
CaBr ₂ I	1,3980	1,4001	1,4056	1,3887	0,4014	1,4002
II	1,3784	1,3803	1,3853	1,3701	0,3569	1,3804
SrCl ₂ I	1,3657	1,3675	1,3720	1,3581	0,3274	1,3675
II	1,3665	1,3682	1,3728	1,3589	0,3269	1,3683
SrBr ₂ I	1,3872	1,3896	1,3949	1,3780	0,3989	1,3895
II	1,3752	1,3770	1,3819	1,3671	0,3497	1,3772
CdBr ₂ I	1,3950	1,3970	1,4027	1,3856	0,4037	1,3972
CdJ ₂ I	1,4059	1,4083	1,4152	1,3945	0,4902	1,4086
II	1,3834	1,3864	1,3920	1,3730	0,4485	1,3859

Auf Grund dieser Daten berechnen sich für den Factor „ m “ der obigen Formel die folgenden Werthe:

Aufgelöste Substanz	m	Aufgelöste Substanz	m
HCl I . . .	1,0288	SrBr ₂ I . .	0,9748
II . . .	1,0299	II . . .	0,9919
LiCl I . . .	1,0470	BaCl ₂ I . .	0,9091
II . . .	1,0232	II . . .	0,9429
Li ₂ SO ₄ I . .	0,8178	BaBr ₂ I . .	0,8817
II . . .	0,8916	II . . .	0,9394
NaCl I . . .	1,0232	MnCl ₂ I . .	0,9402
II . . .	1,0180	II . . .	0,9851
NaBr I . . .	1,0385	MnSO ₄ I . .	0,7648
II . . .	1,0268	II . . .	0,8519
NaJ I . . .	1,1573	CdCl ₂ I . .	0,9284
II . . .	1,1160	II . . .	0,9444
NaNO ₃ . . .	0,8521	III . . .	0,9578
Na ₂ SO ₄ . . .	0,9374	IV . . .	0,9679
Na ₂ CO ₃ I . .	0,9118	CdBr ₂ I . .	0,9737
II . . .	0,9471	II . . .	0,9958
KCl I . . .	1,0056	CdJ ₂ I . .	1,1924
II . . .	1,0057	II . . .	1,1431
KBr I . . .	1,0193	III . . .	1,0919
II . . .	1,0152	CdSO ₄ I . .	0,8461
KJ I . . .	1,1618	II . . .	0,9229
II . . .	1,1073		
KNO ₃ . . .	0,9041	Alkoholische Lösungen	
K ₂ SO ₄ . . .	0,9468	CaBr ₂ I . .	1,0003
K ₂ CO ₃ . . .	0,8250	II . . .	1,0026
BeSO ₄ I . .	0,7931	SrCl ₂ I . .	0,9917
II . . .	0,8819	II . . .	0,9934
CaCl ₂ I . .	0,9851	SrBr ₂ I . .	0,9668
II . . .	0,9980	II . . .	0,9779
CaBr ₂ I . .	1,0164	CdBr ₂ I . .	0,9960
II . . .	1,0231	CdJ ₂ I . .	1,1501
SrCl ₂ I . .	0,9387	II . . .	1,0998
II . . .	0,9728		

Die so erhaltenen Werthe von „ m “ schwanken innerhalb nicht sehr weiter Grenzen um den Werth 1. Eine weitere Discussion dieser Zahlen scheint mir angesichts der Zweifel betreffend die allgemeine Gültigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Formel ohne Interesse zu sein.

Berlin, März 1891.