

IV. *Rotationsdispersion weinsaurer Salze; von Gottfried Kummell.*

Die meisten Methoden zur genaueren Bestimmung der Dispersion der Polarisationssebene setzen einfarbiges Licht voraus, dessen Herstellung, wenn man eine grössere Intensität verlangt, besonders für Blau und Violett erhebliche Schwierigkeiten macht. Dieser Uebelstand wird bei der Methode vermieden, welche G. Wiedemann¹⁾ zuerst benutzt und beschrieben hat, indem sie unter Anwendung einer Quarzdoppelplatte von veränderlicher Dicke mit weissem Licht zu arbeiten gestattet.

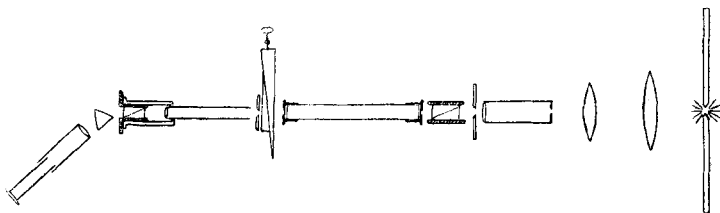
Diese Methode untersuchte ich auf ihre Genauigkeit und wendete dieselbe dann zur Bestimmung der Rotationsdispersion weinsaurer Salze an.

Die Anordnung des Apparates war folgende:

Das Licht einer electrischen Bogenlampe wird durch ein Linsenpaar in den Brennpunkt einer achromatischen Linse concentrirt. In diesem Punkte hat der Verschluss der Messinghülse, in welcher die Linse sitzt, eine runde Oeffnung von nur $1\frac{1}{2}$ mm Durchmesser, sodass andere als vom Brennpunkte ausgehende Strahlen die Linse nicht treffen können. Dadurch wird erreicht, dass die Linse nur parallele Strahlen aussendet, und zwar um so sicherer, wenn eine Blende die Randstrahlen zurückhält. Alles seitliche Licht wird durch Schirme abgeblendet, wie denn überhaupt das Zimmer gänzlich verdunkelt ist. Das völlig parallel gemachte Licht geht durch den Polarisator (in diesem Falle ein Glan'sches Prisma), dann durch die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Röhre und trifft auf die Quarzdoppelplatte. Diese setzt sich zusammen aus zwei Quarzkeilen, von denen jeder wiederum aus einer oberen rechtsdrehenden und einer unteren linksdrehenden Hälfte besteht. Der eine Keil ist fest, der andere in der Längsrichtung durch eine Mikrometer-

1) G. Wiedemann, Electricität. 3. p. 914.

schraube verschiebbar, sodass das ganze eine Quarzdoppelplatte von veränderlicher Dicke darstellt. Die einzelnen Theile sind so geschliffen, dass die optische Axe senkrecht



zur Ebene der Doppelplatte steht. Ein Spalt befindet sich unmittelbar hinter der Doppelplatte. Durch ein Spectroskop, in dessen Collimatorrohr sich der um seine Axe drehbare Analysator befindet, wird schliesslich das Licht spectral zerlegt.

Da durch die Quarzdoppelplatte die Polarisationsebene einer Farbe um den gleichen Winkel oben nach rechts und unten nach links gedreht wird, so werden im Spectrum für eine beliebige Stellung des Analysators oben und unten nicht die gleichen Farben, sondern jedesmal diejenigen ausgelöscht erscheinen, für welche der Drehungswinkel sich oben und unten um ein Vielfaches von 180° unterscheidet. Soll dieselbe Farbe oben und unten ausgelöscht werden, so muss die Drehung also je ein Vielfaches von 90° betragen; in diesem Falle wird demnach Polarisator und Analysator sich in gekreuzter oder paralleler Stellung befinden. Welche Farbe ausgelöscht wird, das hängt von der Dicke der Quarzplatte ab; ist man im Stande, dieselbe zu verändern, so wird man dadurch den Auslöschungstreifen von einem Ende des Spectrums bis zum anderen bewegen können.

Befindet sich eine drehende Substanz zwischen Polarisator und Quarzplatte, so werden für die angegebene Stellung des Analysators sich die Streifen nicht mehr übereinander stellen, man wird vielmehr, um dies zu erreichen, denselben um den gleichen Winkel zu drehen haben, um welchen die active Substanz die Polarisationsebene gedreht hat.

Die Genauigkeit der Beobachtung hängt viel von der Schärfe des Streifens ab; ist derselbe verwaschen, so wird

der Einstellungsfehler ein sehr grosser. Die Umstände, welche die Schärfe des Streifens bedingen, sind verschiedener Art. Zunächst ist es unumgänglich nothwendig, mit parallelem Licht zu arbeiten, sodann muss die Quarzdoppelplatte senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen stehen, damit dieselben in der Axenrichtung hindurchgehen. Ferner muss das Spectroskop genau in dieser Richtung justirt sein, weil im entgegengesetzten Falle sowohl eine dadurch bewirkte Verbreiterung der Trennungslinie der oberen und unteren Quarzplatte als auch das Schiefstehen des Analysators von üblem Einfluss sein würde. Auch die Stellung des zerlegenden Prismas ist von grosser Bedeutung; man muss sorgfältig darauf sehen, dass seine Axe senkrecht zur Strahlenrichtung steht. Schliesslich muss man noch eine Reflexion zwischen Quarzplatte und Spalt vermeiden. Beobachtet man alle diese Punkte, so erscheint der Streifen im Gelb und Roth als ein scharf begrenzter Strich, er wird mit abnehmender Wellenlänge breiter und ist im Violett etwa dreimal so breit als im Gelb. Dabei wird im Bereich von Roth bis Grün eine Drehung des Analysators um $5'$ eben bemerkt, während im Blau der Fehler etwa $\pm 10'$ und im Violett $\pm 15'$ beträgt. Genauer wird die Einstellung, wenn man das Mittel nimmt aus zwei Beobachtungen, die man dadurch erhält, dass man den Analysator nach rechts und links soweit dreht, bis es eben sichtbar wird, dass die beiden Streifen nicht mehr vollkommen übereinander stehen.

Nachdem der Apparat in der vorhin angegebenen Weise justirt war, wurde er unverrückbar befestigt. Sodann wurde der Streifen mit Sonnenlicht (wobei die erste Linse wegfiel und an die Stelle der Lampe der Heliostat trat) durch Verschieben des beweglichen Quarzkeiles auf die Fraunhofer'schen Linien *C*, *D*, *b*, *F* und *G* eingestellt, wobei die Dicke der Doppelplatte jedesmal an einer Theilung abgelesen wurde. Später brauchte man diese Dicke nur wieder herzustellen, um den Streifen wieder auf die gewünschte Stelle zu bringen.

Bei der Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf die Untersuchung weinsaurer Salze hatte ich insofern mit Schwierigkeiten zu kämpfen, als es mir anfangs nicht ge-

lingen wollte, genügend reine Präparate zu erhalten. Besonders die Doppelverbindungen sind, wie es scheint, in der der Formel entsprechenden Zusammensetzung ziemlich schwierig darzustellen, wenigstens musste eine grosse Anzahl Präparate verworfen werden, weil die Analyse auch nicht einmal eine annähernd richtige Zusammensetzung ergab.

Hr. H. Trommsdorff in Erfurt, an den ich mich schliesslich wandte, war so gefällig, eigens für mich die betreffenden Salze in einer Reinheit darstellen zu lassen, welche nichts zu wünschen übrig liess.

Zur Untersuchung kamen:

Kaliumtartrat, Natriumtartrat, Lithiumtartrat und Ammoniumtartrat, sowie die Doppelverbindungen aus je zweien derselben ausser Kaliumammoniumtartrat. Letzteres eignet sich nicht zur Untersuchung, da es sich ausserordentlich schnell unter Abgabe von Ammoniak und Bildung von saurem Salz zersetzt. Von sauren Salzen konnten nur Natriumbitartrat und Lithiumbitartrat untersucht werden, da die Löslichkeit der übrigen eine zu geringe ist, um genaue Beobachtungen zu ermöglichen.

Die Länge der Röhre, in welcher die Flüssigkeit eingeschlossen war, betrug 483 mm; viel weiter mit der Verlängerung derselben zu gehen, empfiehlt sich nicht, da eine dicke Flüssigkeitsschicht bereits nicht mehr ganz ungefärbt und klar erscheint und daher das Licht bedeutend schwächen und zerstreuen würde, sodass darunter die Schärfe des Streifens und damit die Genauigkeit der Beobachtung leiden würde.

Die Temperatur betrug bei allen Beobachtungen annähernd 15°.

Die neutralen Salze wurden, da ihre Löslichkeit es gestattet, in molecularer Lösung untersucht, und zwar wurden von jedem Salze mehrere Lösungen gemacht, von denen jede mehrmals untersucht wurde. Aus dem arithmetischen Mittel aus allen Beobachtungen ist dann die Tabelle des molecularen Drehungsvermögens $[m] = m/100 \cdot (\alpha v)/(lp)$ berechnet.

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_4H_4O_6 \cdot K_2$	52,1 ⁰	64,4 ⁰	86,0 ⁰	98,0 ⁰	123,5 ⁰
$C_4H_4O_6 \cdot Na_2$	47,6	57,5	76,7	86,8	108,2
$C_4H_4O_6 \cdot Li_2$	45,0	54,0	72,3	81,9	104,2
$C_4H_4O_6 \cdot (NH_4)_2$	51,6	62,6	83,2	94,7	121,2
$C_4H_4O_6 \cdot KNa$	50,8	61,9	81,4	92,9	118,1
$C_4H_4O_6 \cdot KLi$	50,2	60,5	80,4	91,2	115,8
$C_4H_4O_6 \cdot NaLi$	46,1	56,2	74,5	84,9	108,2
$C_4H_4O_6 \cdot NaNH_4$	51,2	61,7	81,3	92,9	117,1
$C_4H_4O_6 \cdot LiNH_4$	48,7	59,0	77,9	88,9	113,7

Die Zahlen sind genau bis auf $\pm 1/4^0$ für *C*, *D* und *b*, bis auf $\pm 1/2^0$ für *F* und bis auf $3/4^0$ für *G*.

Am grössten erweist sich das moleculare Drehungsvermögen für das Kaliumsalz, dann folgt Ammoniak und Natrium, während sich für Lithium die kleinsten Zahlen ergeben. Die Zahlen für die Doppelverbindungen stellen nicht genau das arithmetische Mittel dar aus denen der zusammensetzenden Einzelverbindungen; doch sind die Abweichungen nicht bedeutend.

Die Salze wurden auch in Lösungen von anderer Concentration untersucht, wobei der Genauigkeit der Beobachtung wegen jedoch nur bis zu viertelmolecularen Lösungen herabgegangen werden konnte. Bis zu dieser Grenze war der Drehungswinkel der Concentration proportional.

Wird der Drehungswinkel bei allen Salzen für Licht von der Wellenlänge λ_D gleich 1 gesetzt, so erhalten wir die Dispersionsverhältnisse:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_4H_4O_6 \cdot K_2$	0,82	1	1,34	1,52	1,92
$C_4H_4O_6 \cdot Na_2$	0,83	1	1,33	1,51	1,89
$C_4H_4O_6 \cdot Li_2$	0,83	1	1,34	1,52	1,93
$C_4H_4O_6 \cdot (NH_4)_2$	0,83	1	1,33	1,51	1,93
$C_4H_4O_6 \cdot KNa$	0,82	1	1,32	1,50	1,91
$C_4H_4O_6 \cdot KLi$	0,83	1	1,33	1,51	1,91
$C_4H_4O_6 \cdot NaLi$	0,82	1	1,33	1,52	1,93
$C_4H_4O_6 \cdot NaNH_4$	0,83	1	1,32	1,50	1,90
$C_4H_4O_6 \cdot LiNH_4$	0,83	1	1,32	1,51	1,93

Die Zahlen sind nur wenig voneinander verschieden, die Dispersion ist also für die neutralen Salze ziemlich gleich.

Die Löslichkeit der sauren Salze erlaubt nicht mit

molecularen Lösungen zu arbeiten, man muss sich mit halb-molecularen Lösungen begnügen, wobei der Beobachtungsfehler freilich auf das Doppelte steigt. Auch halb-moleculare Lösungen sind bereits übersättigt für gewöhnliche Temperatur, es gelingt jedoch sie mehrere Stunden zu halten, ohne dass sie auskrystallisiren.

Das moleculare Drehungsvermögen wurde gefunden:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_4H_4O_6HNa$	34,6°	41,1°	50,9°	58,7°	71,2°
$C_4H_4O_6HLi$	32,5	39,3	49,7	56,8	69,0

Die Zahlen sind bedeutend kleiner als bei den neutralen Salzen, auch zeigte die Untersuchung verschieden concentrirter Lösungen, dass der Drehungswinkel der Concentration nicht proportional ist. Der Beobachtungsfehler wurde bei fortschreitender Verdünnung zu gross, als dass diese Beobachtungen auf Genauigkeit Anspruch machen könnten.

Die Dispersionsverhältnisse ergaben sich:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
$C_4H_4O_6HNa$	0,83	1	1,24	1,44	1,73
$C_4H_4O_6HLi$	0,83	1	1,27	1,45	1,76

Die Zahlen stimmen mit denen für die neutralen Salze nicht mehr überein.

Ein Versuch, diese Abweichungen zu erklären, könnte auf folgende Weise gemacht werden:

Eine Röhre von $\frac{1}{2}$ m Länge gefüllt mit halb-molecularer Lösung des neutralen Salzes würde, nach den ersten Beobachtungen berechnet, die Drehungswinkel ergeben:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_4O_6Na_2$	11,9°	14,4°	19,2°	21,7°
$C_4H_4O_6Li_2$	11,3	13,5	18,1	20,5

Eine gleich lange Röhre, gefüllt mit halb-molecularer Lösung freier Weinsäure:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_4O_6H_2$	4,5°	5,5°	6,9°	8,5°

Die Summen ergeben:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_4O_6Na_2$	16,4°	19,9°	26,1°	30,2°
$C_4H_4O_6H_2$				
$C_4H_4O_6Li_2$	15,8	19,0	25,0	29,0
$C_4H_4O_6H_2$				

Nach den eben angegebenen Beobachtungen der sauren Salze lässt sich die Drehung für eine 1 m lange Röhre finden:

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>b</i>	<i>F</i>
$C_4H_4O_6HNa$	17,0°	20,6°	25,5°	29,4°
$C_4H_4O_6HLi$	16,3	19,7	24,9	28,4

Da die Differenzen zwischen den berechneten Summen und den Beobachtungen nicht sehr gross sind, so könnte man daraus schliessen, dass die sauren Salze in halbmolecularer Lösung in freie Säure und neutrales Salz zerlegt sind.

Da bei freier Weinsäure die Drehungswinkel der Concentration nicht proportional sind, so würde eine solche Annahme auch erklären, weshalb bei den sauren Salzen ein Gleiches der Fall ist.

Physik. Inst. der Univ. Leipzig, im März 1891.