

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VIII**, 9.

UNDERSØGELSER
OVER FARADAYEFFEKTEN HOS VANDIGE
OPLØSNINGER AF NOGLE UNI-UNIVA-
LENTE ELEKTROLYTER

AF

E. BUCH ANDERSEN OG R. W. ASMUSSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1928

Polarisationsplanets magnetiske Drejning hos sammensatte Stoffer er i Analogi med Brydningsforhold, Varmefylde o. a. til en vis Grad en additiv Egenskab, saaledes at et Atom, der indgaar som Bestanddel i et Molekyle, med Tilnærmelse altid giver samme Bidrag til Molekylets magnetiske Drejning, uafhængig af Molekylets øvrige Bestanddele, men ofte afhængig af den Maade, paa hvilken Atomet er bundet. Drejningen kan derfor i nogen Grad være konstitutivt bestemt og, som det vil kendes fra PERKINS Undersøgelser over organiske Stoffer, undertiden være egnet til Afgørelse af konstitutive Spørgsmaal.

Medens Iagttagelsesmaterialet for organiske Stoffers Vedkommende maa siges at foreligge i baade fyldig og alsidig Form, gælder dette paa ingen Maade de uorganiske Forbindelser. De uorganiske Stoffer, hvis Drejning er maalt, bærer Præg af at være tilfældig valgt eller undersøgt med specielle fysiske Formaal for Øje. Et systematisk Iagttagelsesmateriale over uorganiske Forbindelser eksisterer ikke.

Af de foreliggende Maalinger kan det skønnes, at Drejningen af opløste Salte med Tilnærmelse kan beregnes additivt som Summen af Ionernes Drejning. En Blanding af to Salte i Opløsning kan give en Drejning, der er Summen af Bestanddelenes. Men ogsaa her har Konstitutionen Betydning, thi hvis der ved Blandingen finder en Kompleksdannelse Sted, bliver Resultatet ganske anderledes. Eksempelvis kan nævnes, at Drejningen for $2KJ$, HgJ_2 beregnes additivt til 84, medens K_2HgJ_4 ved Maaling giver Værdien 136.

Det skulde derfor synes muligt ogsaa indenfor den uorganiske Kemis Omraade at benytte denne Egenskab til Belysning af forskellige Konstitutionsproblemer i Kompleksforbindelsernes Kemi.

Men ved Siden heraf giver Maalingen af Polarisationsplanets magnetiske Drejning visse Oplysninger (ganske vist foreløbig i meget implicit Form), der kan ventes at faa Betydning for den atomteoretiske Forstaaelse af Molekylernes Dannelse og Bygning. Polarisationsplanets magnetiske Drejning er et Dispersionsfænomen, og det, som egentlig maales ved Bestemmelsen af Drejningen, er Zeemanneffekten paa de for Dispersionen virksomme Overgange hos Molekylet. Ligesom Undersøgelsen af Zeemanneffekten paa en Spektrallinie fra et Atom i Dampform kan give Oplysning om Arten af de stationære Tilstande hos Atomet, mellem hvilke Overgangen foregaar, vil Faradayeffekten i Forbindelse med Kendskab til Stoffets Absorptionsspektrum og Dispersion kunne blive et vigtigt Hjælpemiddel ved Studiet af Molekylernes stationære Tilstande.

Drejningsvinklen α , som maales, naar en monokromatisk, planpolariseret Straale passerer gennem et Stof i Lagtykkelsen l , er givet ved:

$$\alpha = V \cdot \int_0^l H dl,$$

hvor H er den magnetiske Feltstyrke i Lysstraalens Retning. V er en for Stoffet karakteristisk Størrelse (Verdets Konstant) og er altsaa Stoffets Drejning i 1 cm's Lagtykkelse og i Feltet 1 Gauss i Straaleretningen. Den samlede Drejning α er proportional med Forskellen i magnetisk Potential mellem Stedet, hvor Lyset træder ind i Stoffet, og Stedet, hvor det træder ud.

BECQUEREL¹ har paa klassisk Grundlag vist, at Verdets Konstant kan udtrykkes ved:

$$V = \frac{e}{2mc^2} \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

hvor $\frac{e}{m}$ er Forholdet mellem Elektronens Ladning og Masse, c Lyshastigheden, λ Bølgebredden og n Brydningsforholdet. Ogsaa paa mere moderne Grundlag kommer DARWIN og WATSON² under visse Forudsætninger til ganske den samme Formel. Naar Faradayeffekten kan beskrives klassisk, betyder det, at man har at gøre med en normal Zeemaneffekt, og under disse Omstændigheder kan man altsaa ved Maaling af $\frac{dn}{d\lambda}$ beregne V . DARWIN og WATSON har udført saadanne Beregninger for en Del Stoffer, hvor de fornødne Data var til Raadighed, og derved fundet, at de beregnede Værdier for Verdets Konstant i Almindelighed kun hvad Størrelsesordenen angaar stemmer med de fundne. Forholdet $\frac{V_{\text{obs.}}}{V_{\text{ber.}}}$ kalder de den magnetiske Anomali, og dennes Afvigelse fra 1 kan betragtes som et Maal for, i hvilken Udstrækning de virksomme Overgange hos de paagældende Stoffer viser anomal Zeemaneffekt.

En dyberegaaende Udredelse af Forholdene kræver imidlertid Analyse af Stoffernes Dispersion i Relation til deres Absorptionslinier. Dette foreligger kun i et ringe Antal Tilfælde. Men ogsaa Maalinger af den magnetiske Drejning foreligger, som nævnt, for uorganiske Stoffer kun spredt. Vi har derfor i dette Arbejde søgt at tilvejebringe Begyndelsen til et mere systematisk Materiale for en Række simple Stoffers Vedkommende. Undersøgelsen omfatter forskellige Forbindelser af Kationerne H, Li, Na, K, Rb, Cs og

¹ Compt. rend. 125. p. 679. 1897.

² Proc. Roy. Soc. A. 114. p. 474. 1927.

NH_4 med Anionerne F, Cl, Br, J, OH, ClO_3 , BrO_3 og JO_3 . Disse Ioner er i deres Normaltilstand alle diamagnetiske (ved paramagnetiske Stoffer intræder mere komplicerede Forhold, LADENBURG¹), og da Maalingerne kun omfatter Farver i det synlige Spektrum, kan disse alle regnes at være udført i Spektralomraader, som ligger langt fra Stoffer-nes Absorptionsbaand. Vi har ikke haft noget Præcisions-apparat til Raadighed. Vore Tal er derfor at betragte som et Oversigtsmateriale og ifølge Sagens hele Stilling mere beregnet paa at drage Sammenligninger mellem disse Ioner indbyrdes end en dybtgaaende Undersøgelse af den enkelte Ions Forhold. Usikkerheden paa Resultaterne vil senere blive diskuteret.

De undersøgte Opløsningers Drejning er, saavidt Forholdene tillod det, maalt for tre forskellige Farver ($578\mu\mu$, $546\mu\mu$ og $436\mu\mu$) og alle med Vand som Sammenlignings-substans. Vi har fulgt den sædvanlige Praksis og som Resultat opført Stoffernes »molekylære Drejning« (M), hvis Sammenhæng med Verdets Konstant er:

$$M = \frac{V \cdot m}{d},$$

hvor m og d er det undersøgte Stofs Molekylvægt og Vægtfylde. Da M er angivet med Vandets molekulære Drejning under samme Forhold som Enhed, kan Drejningernes Absolutværdier altsaa findes ved Hjælp af Verdets Konstant for Vand, som ifølge ROGER og WATSON² for Na-Lys er:

$$V_{\text{Vand}} = 0,01311 - 0,0_64 \cdot t - 0,0_74 \cdot t^2.$$

V er her udtrykt i Bueminutter, og t er en Temperatur mellem 4° og 98° . (Som det er at vente, er V hos diamag-

¹ Zs. f. Phys. 46. p. 168. 1927.

² Zs. f. Phys. Ch. 19. p. 357. 1896.

netiske Stoffer kun i ringe Grad afhængig af Temperaturen, og hos Vand gælder dette i endnu højere Grad for M , da Temperaturens Indflydelse paa V og d delvis kompenserer hinanden).

Nu har vi ikke anstillet Maalinger med Na-Lys. Men ved Hjælp af tidligere Bestemmelser af Vandets Drejning ved forskellige Bølgebredder (med hvilke vore Maalinger er i god Overensstemmelse) kan vi af vore Tal beregne nedestaaende Værdier for Vandets Drejning, naar dets Drejning for Na-Lys under ellers samme Forhold sættes lig 1,000:

λ	V
589 $\mu\mu$	1,000
578 —	1,043
546 —	1,183
436 —	1,960

For at kunne beregne et opløst Stofs molekulære Drejning af Opløsningens maalte Drejning antages det, at opløst Stof og Opløsningsmiddel drejer uafhængigt af hinanden, og at den maalte Drejning er sammensat additivt af disse to. Herved ledes man til følgende Udtryk for det opløste Stofs molekulære Drejning (med Vandets molekulære Drejning lig 1), naar Opløsningsmidlet er Vand:

$$M = \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{(\mu m_1 + m_2)}{d m_1} - \mu, \quad (1)$$

idet

M er det opløste Stofs mol. Drejning i Forhold til Vand,
 D_1 er maalt Drejningsvinkel for Vand, } ved samme Lag-
 D_2 er maalt Drejningsvinkel for Opløs- } tykkelse, Temp.
 ning, } og Magnetfelt.

m_1 er Molekylvægten af Vand,

m_2 er Molekylvægten af det opløste Stof,

μ er Antallet af g -Mol. Vand pr. g -Mol. opløst Stof,
 d er Vægtfylden af Opløsningen i Forhold til Vand ved
den Temp., ved hvilken Drejningsvinklen maales.

At det opløste Stof og Opløsningsmidlet altid skulde dreje helt uafhængigt af hinanden, er jo ikke at vente, og det viser sig da ogsaa, at de fundne mol. Drejninger for de opløste Stoffer varierer med Opløsningernes Koncentration, undertiden endda ret stærkt. Der maa her være en Vej til Studiet af det opløste Stofs Tilstand i Opløsningen.

Naar Opløselighedsforholdene tillod det, har vi i Almindelighed maalt de paagældende Opløsningers Drejning i 3 Koncentrationer, nemlig omtrent mættet Opløsning, $\mu = 15-20$ og $\mu = 30-35$. Ved den sidste Koncentration var dog Usikkerheden paa Resultatet saa stor, at vi ikke i vor Tabel har medtaget disse Bestemmelser. Alle de maalte Opløsninger er temmelig koncentrerede.

Eksperimentalknik.

Det anvendte Apparat blev bygget sammen af Dele, som fandtes i Laboratoriet. Selve Polarisationsapparatet var af LAURENT-Typen (Synsfeltet delt i to Halvdele langs en lodret Diameter) indrettet til Na-Lys. Da vi ved Maalingerne benyttede Lys af andre Bølgebredder, kunde den ene Felt-halvdel ikke give fuldstændigt Mørke; men Indstilling paa lige stor Klarhed i de to Halvdele af Synsfeltet lod sig dog uden Vanskelighed gennemføre.

Polarisationsrøret til Opløsningerne var 40 cm langt (Rmf. ca. 35 cm³). Det var omtrent i hele sin Længde (ca. 38 cm) omgivet af en Solenoide, viklet af Kobbertraad med Diameter 1,5 mm. Den samlede Kobbervægt androg ca. 20 kg, og Solenoidens Modstand ved Stuetemperatur ca. 7 Ohm. For at faa nogenlunde store Drejningsvinkler at maale,

anvendtes Strømstyrker paa 20—23 Amp., hvilket svarer til, at der i Solenoiden afsattes en Effekt paa 3000—3700 Watt. Dette medførte naturligvis en hurtig Opvarmning af Spolen.

Af Hensyn til Drejningens Temperaturafhængighed maatte der træffes særlige Foranstaltninger for at holde Opløsningerne paa en konstant og veldefineret Temperatur under Maalingerne. Til dette Formaal var Polarisationsrøret omgivet af en Kappe med Vand og revet Is, idet vi fandt, at dette under de givne Forhold var den simpleste og mest virkningsfulde Metode til at forhindre en Temperaturstigning i den undersøgte Opløsning. Alle vore Maalinger er altsaa foretaget ved 0° C. I den varmere Aarstid, hvor Luftens Fugtighedsindhold er større, kunde det være nødvendigt at fugte de udvendige Sider af Dækglassene i Polarisationsrøret med et ganske tyndt Lag Glycerin for at forhindre, at de blev matte af Dug. I den kolde Aarstid var dette næsten aldrig nødvendigt. Yderligere blæste vi jævnlig under Maalingerne en tør Luftstrøm hen over den Ende af Polarisationsrøret, som vendte mod Iagttageren. Der var naturligvis truffet Foranstaltninger til at sikre, at Røret altid blev anbragt i samme Stilling i Forhold til Apparatets øvrige Dele.

Som Lyskilde anvendtes en Kwarts-Kviksølvlampe (135 Watt), og af Kviksølvspektret udblendedes de ønskede Straaler ved Hjælp af Vædskefiltre. Filtrene (delvis efter O. WARBURG, STÄHLERS Haandbog, II. 2, p. 1530) var følgende (for Vædskernes Vedkommende i 1 cm's Lagtykkelse):

578 $\mu\mu$ { a) $\frac{1}{4}$ molær CuSO_4 .
b) 0,02 g Tartrazin + 0,02 g Erythrosin i 100 cm³ Vand.

546 $\mu\mu$ { a) Wratten Filter Nr. 77 a. (Special green Hg-line).
b) 18 g Didymklorid i 50 cm³ Vand.

$$436 \mu\mu \begin{cases} \text{a) } 1/8 \text{ molær Ni (NO}_3)_2. \\ \text{b) } 50 \text{ cm}^3 1/2 \text{ molær CuSO}_4 + 10 \text{ cm}^3 \text{ konc. NH}_4\text{OH.} \end{cases}$$

Ved Hjælp af disse Filterkombinationer opnaaedes en til vort Formaal tilstrækkelig monokromatisk Straaling.

De undersøgte Opløsninger blev fremstillet af de rene mulige Udgangsmaterialer (eventuelt efter yderligere Rensning af disse), og deres Koncentration bestemt ved Analyse (mindst to Bestemmelser paa hver Opløsning). Vægtfylden ved 0° blev maalt ved Udvejning i et kalibreret Pyknometer (ca. 15 cm^3).

De optiske Maalinger blev udført paa følgende Maade. Polarisationsrøret med Opløsningen blev henstillet til Afkøling med revet Is i Kappen i ca. 1 Time, idet der stadig blev sørget for Tilstedeværelsen af rigelige Mængder Is. Derefter blev det med rigelig Isforsyning anbragt i Polarisationsapparatet. Paa Grund af Spolens Opvarmning under Maalingerne ændrede Strømstyrken (og dermed Magnetfeltstyrken) ret hurtigt sin Værdi, og det viste sig at være for besværligt at holde Strømstyrken konstant ved Hjælp af Regulermodstande. Vi valgte derfor at lade den ene Iagttager foretage Indstillingen paa det optiske Apparat, medens den anden paa givet Signal aflæste Strømstyrken i Indstillingsøjeblikket paa et indskudt Præcisionsampèremeter. Hver Opløsning blev ved hver Bølgebredde maalt ialt 4 Gange (2 Gange af hver Iagttager), ligeledes blev Apparatets Nulstilling før og efter hvert saadant Sæt Maalinger bestemt 2 Gange af hver Iagttager. De fundne Drejningsvinkler blev først korrigeret for det tomme Rørs Drejning i Magnetfeltet (5--10 Bueminutter), derpaa reduceret til samme Strømstyrke (idet Drejningen er ligefrem proportional med Strømstyrken); endelig blev de fire Enkeltbestemmelser forenet til

et Middeltal, og det er dette, der fremtræder som Resultat i Tabellerne.

De maalte Drejningsvinkler laa mellem Grænserne 18° og 140° . Polarisationsapparatet var forsynet med Nonius, som tillod Vinkelaflæsning med 1 Bueminuts Nøjagtighed. Indstillingsusikkerheden var dog i Almindelighed paa Grund af Ændringen i Feltstyrken en Del større. Tabellen Side 13 med Maalingerne af Vandets Drejning giver et Indtryk af Tallenes Paalidelighed. Ogsaa med en Del Opløsninger har vi for Kontrollens Skyld gentaget Bestemmelserne og har hver Gang kunnet reproducere Resultaterne med nogle faa Promilles Afvigelse. Vi mener at turde sige, at Usikkerheden paa Vinkelmaalingerne i Almindelighed ikke overstiger $\frac{1}{2}\%$ af Værdien.

For at undersøge, hvilken Virkning de forskellige Fejlkilder kan have paa det endelige Resultat, dannes af Ligning (1) Udtrykket:

$$\Delta M = \frac{\partial M}{\partial D_1} \cdot \Delta D_1 + \frac{\partial M}{\partial D_2} \cdot \Delta D_2 + \frac{\partial M}{\partial d} \cdot \Delta d + \frac{\partial M}{\partial \mu} \cdot \Delta \mu,$$

der giver:

$$\Delta M = \frac{D_2}{D_1} \cdot A \cdot \frac{\Delta D_1}{D_1} + A \cdot \frac{\Delta D_2}{D_1} + \frac{D_2}{D_1} \cdot A \cdot \frac{\Delta d}{d} + \left(\frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{1}{d} - 1 \right) \cdot \Delta \mu, \quad (2)$$

hvor

$$A = \frac{\mu m_1 + m_2}{dm_1} \text{ eller i Reglen ca. } 1,15 \cdot \mu.$$

Det første Led i (2) repræsenterer Usikkerheden i M hidrørende fra Usikkerheden paa Bestemmelsen af Sammenligningsstoffets, Vandets, Drejning. Dette Led har kun Interesse, naar det gælder om at bestemme Absolutværdien for M saa nøjagtig som muligt. For stærke Opløsninger, hvor A er mindre end 10 og $\frac{D_2}{D_1}$ lig 2—3, medens $\frac{\Delta D_1}{D_1}$ eksperimen-

mentelt er bestemt til 0,001, vil Usikkerheden paa D_1 kun kunne give et Par Enheders Fejl i 2. Decimal for M . Ved de tyndere Opløsninger bliver Produktet $A \cdot \frac{D_2}{D_1}$ noget større, men Fejlen hidrørende fra dette Led maa alligevel kaldes uvæsentlig i Sammenligning med andre. Vore Resultater er alle beregnede under Benyttelse af samme Værdi for D_1 og kan derfor uden videre sammenlignes.

Det næste Led i Formel (2) giver Usikkerheden paa M hidrørende fra Bestemmelsen af D_2 . $\frac{\Delta D_2}{D_1}$ andrager højst $3,66 \cdot 0,005$ (i en meget koncentreret Opløsning), ellers er det mindre, for de tyndeste Opløsninger under 0,01; men da det multipliceres med A , ses det at kunne give Anledning til en Fejl paa et Par Enheder i første Decimal paa M . Dette Led, som inkluderer Fejlen paa Strømmaalingen, repræsenterer langt den alvorligste Kilde til Usikkerhed paa den endelige M -Værdi.

For Ligning (2)'s tredie Led gør lignende Betragtninger sig gældende som for det første Led; men da Vægtfyldebestemmelsen er den mest nøjagtige af alle Maalingerne, ses det, at Usikkerheden i denne ingen praktisk Betydning faar ved Siden af Usikkerheden paa Maalingen af Drejningsvinklen.

Hvis x er en Opløsnings procentiske Indhold af opløst Stof, bestemmes μ ved:

$$\mu = \frac{(100 - x) \cdot m_2}{x \cdot m_1},$$

hvoraf

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{100}{100 - x} \cdot \frac{\Delta x}{x}.$$

$\frac{\Delta x}{x}$ kan regnes at være 0,005; $\frac{\Delta \mu}{\mu}$ vil altsaa i de fleste Tilfælde ikke overstige 0,01. Da Udtrykket i Parentesen i Lig-

ningens sidste Led ikke overstiger Værdien 1 og i Reglen er en lille ægte Brøk, kan Usikkerheden paa M hidrørende fra μ -Bestemmelsen ogsaa kun beløbe sig til et Par Enheder i 2. Decimal.

Alt i alt andrager Usikkerheden paa vore endelige Resultater altsaa et Par Procent af deres Værdi. Maalingerne i grønt anser vi for de bedste. Vi har anført disse Betragtninger over Fejlkilderne saa udførligt, fordi man i tidligere Arbejder over Polarisationsplanets magnetiske Drejning kan finde Resultaterne angivet med et Antal Cifre, der — ligesom de deraf dragne Konklusioner — tyder paa en ikke ringe Overvurdering af Resultaternes Paalidelighed.

Maaleresultater.

Alle vore Maalinger er, som nævnt, udført ved 0°C . Da Vandets Drejning er benyttet som Enhed, har vi maalt Effekten for dette Stof adskillige Gange, jævnt fordelt over det Tidsrum, Arbejdet strakte sig over. Vi har dermed tilstræbt dels at faa en god Bestemmelse af denne Størrelse og dels at kontrollere Forsøgsbetingelsernes Konstans.

Vandets Drejning ved 0°C .

$\lambda = 578 \mu\mu$	$\lambda = 546 \mu\mu$	$\lambda = 436 \mu\mu$
18°,26	20°,76	34°,28
18°,37	20°,68	34°,26
18°,30	20°,69	34°,31
18°,27	20°,63	34°,32
18°,21	20°,76	34°,29
18°,24	20°,72	34°,51
18°,31	20°,71	34°,45
18°,26	20°,76	34°,41
18°,26	20°,74	34°,23
18°,21	20°,57	34°,36
Middel: $18^{\circ},27 \pm 0^{\circ},015$	$20^{\circ},70 \pm 0^{\circ},020$	$34^{\circ},34 \pm 0^{\circ},028$

Alle disse Drejningsvinkler er reduceret til en vilkaarlig valgt, men bestemt Strømstyrke ($i = 100$ Skaladele paa Ampèremeteret, svarende til ca. 19 Amp.). Under Maalingerne var Strømstyrken i Reglen større. Af Vandets Drejning kan det beregnes, at de reducerede Drejningsvinkler svarer til en magnetisk Potentialforskel paa ca. 80000 Gauss. cm mellem Polarisationsrørets Endeflader eller en gennemsnitlig Feltstyrke paa ca. 2000 Gauss langs Røret.

I den følgende Tabel er endelig vore Maaleresultater for Opløsningerne anført. De benyttede Bogstaver har samme Betydning som angivet Side 7. Kolonnen »%« giver Opløsningernes procentiske Indhold af det anførte Stof. Drejningsvinklerne er reduceret til samme Strømstyrke som ved Vandet.

Som det fremgaar af Tabellen, kunde vi ikke altid maale Drejningen for alle tre Farver. Selv en meget svag Gulfarvning gør sig i 40 cm's Lagtykkelse saa stærkt gældende, at Synsfeltet i blaåt, for hvilken Farve Øjet i Forvejen ikke er særlig følsomt, bliver for mørkt til Maaling. Ved LiJ gjaldt dette ogsaa grønt. Af samme Grund maatte vi trods gentagne Forsøg helt opgive at maale HJ.

Det vides ikke, hvorfra Gulfarvningen i CsCl-Opløsningerne stammer. Det anvendte Præparat var venligst stillet til Raadighed fra Lærestaltens fysisk-kemiske Laboratorium og havde ved Prøve (Bestemmelse af Forholdet: $\frac{\text{Cl}}{\text{CsCl}}$) vist sig analytisk rent. Foruden dette Stof benyttede vi et andet CsCl-Præparat, som gav helt farveløs Opløsning; men af dette fandtes kun saa lidt, at Opløsningen blev temmelig fortyndet og Maaleresultatet i tilsvarende Grad usikkert. For dog at kunne angive en Bestemmelse af Cæsiumionens Drejning i blaåt, har vi i Tabellen medtaget Maalingerne af denne Opløsning.

Stof	m_2	%	μ	d	$\lambda = 578 \mu\mu'$		$\lambda = 546 \mu\mu$		$\lambda = 436 \mu\mu$	
					D_2	M	D_2	M	D_2	M
KF	58,10	45,96	3,791	1,3815	18°,93	1,47	21°,33	1,44	35°,21	1,42
KF	—	21,46	11,80	1,2034	18°,85	1,08	21°,20	0,99	35°,24	1,02
HCl	36,47	16,22	10,46	1,0826	23°,67	4,48	26°,86	4,51	45°,05	4,67
HCl	—	7,612	24,57	1,0402	20°,92	4,71	23°,57	4,55	39°,41	4,78
LiCl	42,40	29,31	5,675	1,2403	28°,22	4,32	31°,93	4,31	53°,65	4,44
LiCl	—	13,05	15,69	1,0785	22°,23	4,67	25°,25	4,72	42°,13	4,84
NaCl	58,46	25,41	9,526	1,2040	25°,36	5,20	28°,66	5,16	48°,14	5,35
NaCl	—	12,80	22,10	1,0992	22°,11	5,81	24°,52	5,22	41°,03	5,45
KCl	74,56	21,24	15,35	1,1480	22°,61	5,66	25°,31	5,41	42°,75	5,79
KCl	—	15,34	22,84	1,1059	21°,31	5,62	24°,10	5,57	40°,24	5,75
RbCl	120,96	30,17	15,54	1,2833	22°,73	6,04	25°,81	6,09	43°,23	6,29
RbCl	—	21,77	24,13	1,1846	21°,13	5,99	23°,86	5,89	39°,73	6,00
CsCl	168,26	59,62	6,325	1,7425	27°,83	7,37	31°,72	7,45	—	—
CsCl	—	36,27	16,41	1,3779	22°,74	6,85	25°,96	7,03	—	—
CsCl	—	14,06	57,01	1,1206	19°,79	6,60	22°,39	6,51	37°,52	7,16
NH ₄ Cl	53,50	19,54	12,25	1,0596	23°,36	6,12	26°,74	6,31	44°,51	6,37
NH ₄ Cl	—	12,54	20,71	1,0407	21°,44	5,63	24°,44	5,79	40°,62	5,84
HBr	80,93	43,41	5,855	1,4327	36°,52	8,58	41°,51	8,63	—	—
HBr	—	20,60	17,31	1,1629	25°,26	8,62	28°,88	8,85	—	—
LiBr	86,86	45,27	5,828	1,4663	36°,52	8,69	41°,49	8,73	71°,78	9,36
LiBr	—	23,70	15,52	1,2029	26°,33	8,86	29°,88	8,89	50°,86	9,53
NaBr	102,92	40,06	8,543	1,4278	32°,15	9,03	36°,79	9,21	62°,90	9,75
NaBr	—	25,58	16,62	1,2407	25°,85	8,85	29°,62	9,14	50°,11	9,65
KBr	119,02	33,32	13,23	1,3033	27°,21	9,44	30°,97	9,54	52°,77	10,16
KBr	—	24,30	20,58	1,2058	24°,30	9,41	27°,54	9,42	46°,62	10,03
RbBr	165,42	45,92	10,81	1,4907	28°,51	10,12	32°,29	10,11	55°,21	10,75
RbBr	—	30,94	20,48	1,2882	24°,42	10,30	27°,77	10,41	46°,69	10,83
NH ₄ Br	97,96	26,79	14,86	1,1749	26°,51	10,21	30°,11	10,27	51°,40	11,00
NH ₄ Br	—	20,05	21,68	1,1244	24°,25	10,34	27°,50	10,37	46°,75	11,16
LiJ	133,86	23,04	24,82	1,2009	29°,40	18,40	—	—	—	—
NaJ	149,92	60,98	5,325	1,8532	60°,52	19,07	69°,52	19,41	125°,73	21,64
NaJ	—	34,88	15,53	1,3624	35°,81	18,79	40°,76	18,95	72°,06	21,21
KJ	166,02	51,51	8,674	1,5799	44°,79	19,09	51°,45	19,48	91°,60	21,54
KJ	—	39,75	13,96	1,3987	36°,12	19,80	40°,98	19,85	72°,29	20,92
NH ₄ J	144,96	55,10	6,555	1,5166	50°,87	20,25	58°,26	20,55	103°,70	22,52
NH ₄ J	—	35,13	14,86	1,2793	35°,49	19,93	40°,34	20,04	—	—
NaOH	40,01	12,98	14,88	1,1613	21°,42	2,39	24°,33	2,43	—	—
KOH	56,11	14,78	17,96	1,1474	20°,71	2,87	23°,34	2,75	38°,96	2,88
NH ₄ OH	35,05	10,25	17,03	0,9790	18°,83	2,95	21°,39	3,00	34°,79	2,61
NaClO ₃	106,46	43,26	7,757	1,3771	20°,51	3,39	23°,16	3,35	38°,13	3,26
NaClO ₃	—	23,91	18,80	1,1941	19°,34	3,11	21°,90	3,10	36°,33	3,10
NaBrO ₃	150,92	19,86	33,78	1,1918	20°,86	6,61	23°,40	6,21	38°,58	5,97
LiJO ₃	181,86	28,03	25,90	1,3034	23°,66	9,87	27°,07	10,22	45°,42	10,63

Opløsningerne af Natrium- og Kaliumhydroxyd blev fremstillet af Mercks Præparater i Tabletter, som skulde have et særlig ringe Indhold af Karbonat. Opløsningerne blev analyseret umiddelbart efter de optiske Maalinger, og de anførte Analyseresultater giver hele Alkalimængden beregnet som Hydroxyd. Særlige Undersøgelser viste, at Karbonatindholdet i de to Opløsninger var under 2% af Hydroxymængden. Dette Forhold har vi ikke korrigeret for ved Beregningen af M , da Karbonationen og Hydroxylionen omtrent har samme Drejning. Aarsagen til Natriumhydroxydopløsningens Uigennemsigtighed i blaat var en svag Opalescens.

LiJO_3 -Opløsningen gav efter Fremstillingen en ringe Udskillelse (formentlig af et basisk Salt). Af denne Grund bestemte vi Indholdet af baade Li og JO_3 i den ved Maalingerne benyttede Opløsning. Li-Indholdet viste sig at være lidt for lavt i Forhold til Jodatmængden (2% af Værdien). Den i Tabellen angivne Koncentration refererer sig til Jodatbestemmelsen, og ved Beregningen af M har vi ligeledes lagt denne til Grund, idet Lithiumionens Drejning i Sammenligning med Jodationens er meget ringe.

Alle Stoffer, som er undersøgt i Opløsninger af forskellig Koncentration, viser, at M varierer med Koncentrationen (i en Del Tilfælde dog indenfor Maaleusikkerheden). Særlig stor er Variationen hos KF. Endvidere bemærkes det, at Variationen ikke altid er lige stor (ja end ikke altid har samme Fortegn) for de tre Farver. Hos Saltsyre er Ændringen i M ret stor i gult, hvilket stemmer med tidligere Maalinger, i grønt og blaat er den ubetydelig. Lignende Forhold genfindes hos NaCl. Et Fænomen, der synes at være reelt, er, at M for gult Lys i Rækken af Klorider vokser med voksende Fortynding, naar Kationen har lavt

Atomnummer, men aftager med voksende Fortynding, naar Kationens Atomnummer er højt; midt i Rækken er Variationen omtrent 0.

I Fig. 1 er Maaleresultaterne afbildet grafisk. Op ad Ordinaten er afsat Forbindelsernes molekulære magnetiske Drejning for grønt Lys i Opløsninger med μ lig 15—25

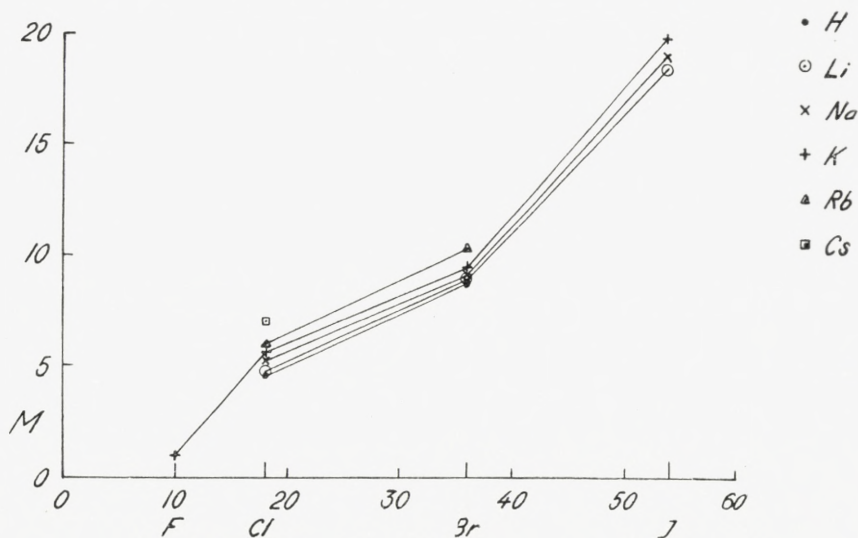


Fig. 1.

(Ved LiJ er Værdien for gult benyttet). Ud ad Abscissen er Anionens Atomnummer afsat. Det fremgaar tydelig af Figuren, at Drejningen hos disse Forbindelser med Tilnærmelse kan sammensættes additivt af de to Ioners Drejning. Endvidere ses det, at Ændring af Anionen med samme Kation giver en stor Forandring i Drejningen, medens Ændring af Kationen med samme Anion kun giver en ringe Variation i M .

De enkelte Ioners molekulære magnetiske Drejning kan kun beregnes, hvis man vilkaarlig fastsætter Værdien for en af dem. Vi kan vælge at sætte Brintionens Drejning lig 0. (Dette vilde være strengt rigtigt, hvis Brintionen i

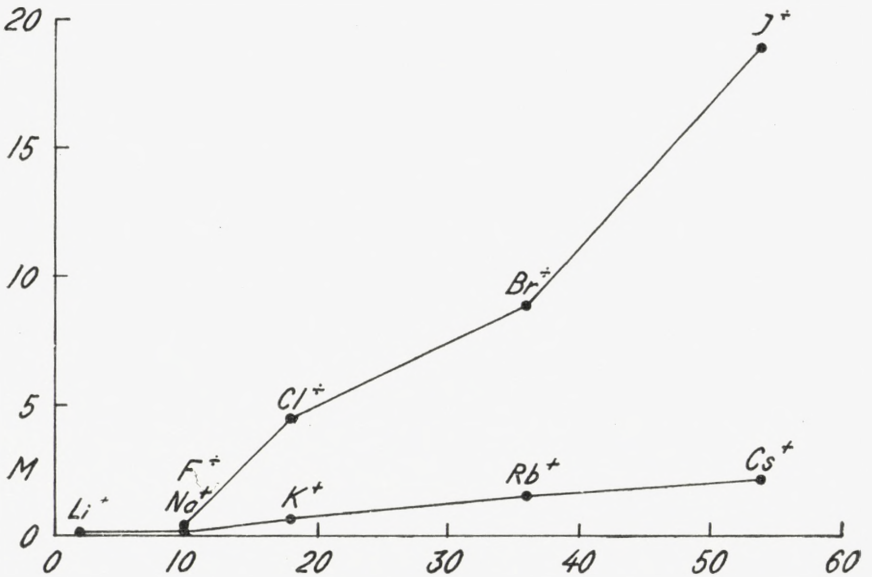


Fig. 2.

en Opløsning var identisk med en Brintkerne). Af Maalingerne findes da følgende Værdier for Ionernes Drejning i grønt.

Kation	M	Anion	M
H	0,00	F	0,39
Li	0,11	Cl	4,43
Na	0,13	Br	8,97
K	0,60	J	19,04
Rb	1,45	OH	2,15
Cs	2,08	ClO ₃	1,76
NH ₄	1,00	BrO ₃	4,77
		JO ₃	10,12

Disse Tal er afbildet grafisk i Fig. 2. Kurverne svarer i deres Form og Beliggenhed ganske til de analoge Kurver over Ionernes Volumina og deres elektriske Polarisérbarhed (Molekylarrefraktion). De additive Relationer er dog, som nævnt, kun gyldige med Tilnærmelse. En Prøve viser, at der optræder Afgigelser af systematisk Karakter mellem de observerede og de af den sidst anførte Tabels Tal beregnede Værdier for M.

Vort Talmateriale giver et Par gode Eksempler paa, hvorledes et enkelt Atoms Drejning kan være afhængig af den Maade, paa hvilken Atomet er bundet i den paagældende Forbindelse. I nedenstaaende Tabel er angivet, hvor meget en Halogenforbindelses molekulære Drejning forøges, naar man i Molekylet erstatter henholdsvis et Kloratom med Brom eller et Bromatom med Jod. Tallene for Halogenerne og Iltsyernerne er taget fra vore egne Maalinger, Tallene for organiske Forbindelser fra tidligere Bestemmelser af PERKIN og andre.

	<i>MX</i>	<i>MXO₃</i>	Org. Forb.
Br — Cl	4,53	3,01	1,83
J — Br	10,07	5,35	4,20

Vi skal ikke paa dette Sted forsøge paa at diskutere disse Forhold nærmere, men vil blot til Slut gøre opmærksom paa et Par bemærkelsesværdige Kendsgerninger, som Undersøgelsen har bragt for Dagen, nemlig at Vand kun drejer omtrent halvt saa meget som Summen af Brint- og Hydroxylion, medens Ammoniumhydroxyd drejer som Summen af Ammonium- og Hydroxylion.

Laboratoriets Chef, Hr. Prof., Dr. phil. J. PETERSEN, takker vi for venlig Interesse for vort Arbejde.

Den polytekniske Lærestalts kemiske Laboratorium A,
August 1928.

