

Undersøgelser over Ligevægtsforhold i vandige Opløsninger.

Af

Th. Thomsen,

Assistent ved Universitetets kemiske Laboratorium.

Uagtet man kjender mangfoldige organiske Forbindelser, der i amorf Tilstand dreje Polarisationsplanet¹⁾, foreligger der kun nøjagtige Undersøgelser over nogle enkelte, og blandt disse indtager Rørsukkeret den første Plads, baade ved dets Betydning for det praktiske Liv og paa Grund af den Lethed, hvormed det lader sig kvantitativt bestemme ved Polarimetret. Saccharimetrien har derfor skjænket Videnskaben fortrinlige Apparater, der lade sig anvende ogsaa paa andre Omraader, men det maa beklages, at man tillige i en meget stor Udstrækning har overført de hos Rørsukkeret fundne simple Forhold paa andre Stoffer og deraf draget urigtige Slutninger, hvis Følger endnu spores i mange kemiske Skrifter.

Som Udtryk for et Stofs Evne til at dreje Polarisationsplanet anvender man, som bekjendt, dets specifikke Drejningsevne, der betegnes (α) og beregnes af Formlen

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c},$$

¹⁾ I 1879 anlog Landolt (Opt. Drehungsvermögen S. 14) Tallet til 300, og det voxer bestandigt.

hvor α er den aflæste Drejningsvinkel, l den Vej, som Lyset gjennemløber i Stoffet (Rørlængden), udtrykt i Decimetre, og c «Koncentrationen»: det Antal Gram af det aktive Stof, der indeholdes i 100 Kubikcentimetre. For et aktivt Stof i ublandet Tilstand (t. Ex. en ætherisk Olie) bliver $c = 100 d$, hvor d angiver Vægtfylden, men ved Opløsninger, hvorom der i det følgende alene vil være Tale, bliver

$$c = p \cdot d,$$

hvor p er Procentmængden af opt. aktivt Stof i Opløsningen og d dennes Vægtfylde (i Forhold til Vand ved 4° C.). Indføres denne Værdi for c i Formlen for (α) , gives

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}.$$

Bestemme vi nu paa denne Maade et Stofs specifikke Drejningsevne, da vil det i Reglen vise sig, at Værdien varierer med de ydre Betingelser, hvorunder Forsøget er anstillet, med Varmegraden, med Opløsningsmidlets Natur og med Opløsningens Styrke¹). Rørsukkeret danner i denne Henseende en Undtagelse, og naar man t. Ex. finder Rørsukkerets specifikke Drejningsevne for Natriumlinjen D angivet ved $(\alpha)_D = 66.5$, da gjælder dette med stor Tilnærmelse ved meget forskellige Koncentrationer og ved forskellige Varmegrader, ja selv om Opløsningens Vand for største Delen er ombyttet med Vinaand²). For de fleste andre Stoffers Vedkommende er derimod en saadan almindelig Angivelse af (α) af meget betinget Værdi. Men uagtet man har talrige Exempler paa, at Drejningsevnen forandrer sig stærkt enten med Varmegraden, med Opløsningsmidlets Natur eller dets Mængde, saa at endog Drejningens Retning kan skifte, er det dog ingenlunde almindeligt, at der tages tilbørligt

¹) Derimod er Rørlængden l uden Indflydelse paa Værdien af (α) , idet Drejningsvinklen α voxer i ligefremt Forhold til den gjennemløbne Vædskesøjles Længde.

²) Tollens, Berichte d. d. chem. Ges. Bd. 13, S. 2297. (1880.)

Hensyn hertil i videnskabelige Tidsskrifter, ja end ikke i en Haandbog som Beilsteins «Handbuch der organischen Chemie». Og kommer nu hertil, at Betegnelserne undertiden forvexles, saa at p og c kunne findes ombyttede, eller at Drejningsevnen (α) opføres uden Angivelse af den Lysart, den gjælder for, vil det ses, hvor stedmoderligt denne Del af den kemiske Videnskab er behandlet i de refererende Skrifter og hvor vanskeligt det er her at benytte deres Vejledning.

Der er næppe mange Stoffer, hvis Drejningsevne er i den Grad afhængig af Koncentration og Varmegrad som Vinsyren, og hertil kommer, at den efter at være neutraliseret med et Alkali optræder med en 3 à 4 Gange saa høj Drejningsevne som i fri Tilstand. Men ved denne store Følsomhed for fysiske og kemiske Indflydelser egner Vinsyren sig fortrinligt til at anvendes ved Undersøgelser over Ligevægtsforholdene i Opløsninger, hvor de sædvanlige analytiske Metoder glippe. En saadan Anvendelse kræver imidlertid nøjagtigere Oplysninger om Vinsyrens optiske Drejningsevne, end der hidtil har foreligget. For en enkelt Varmegrad, 20° C., og Koncentrationer under 15 haves vel Undersøgelser af Landolt¹⁾, som han har sammenfattet i Formlen

$$(\alpha)_D = 15.06 \div 0.131 c,$$

men for stærkere Vinsyreopløsninger existere, saa vidt mig bekendt, af Forsøg, der give Drejningsevnen for Linien D , kun nogle Undersøgelser af Arndtsen og af Krecke, der have angivet Drejningsevnen for en hel Række af Spektrets Linjer, men kun med ringere Nøjagtighed. Disse Experimentatorers Talstørrelser afvige stærkt fra hinanden og ligeledes fra de af mig fundne Tal (se S. 87), og jeg skal derfor her meddele mine Bestemmelser af Drejningsevnen for Opløsninger med 20—50 pCt. Vinsyre.

¹⁾ Opt. Drehungsvermögen, S. 219.

Vinsyre's specifikke Drejningsevne.

Vinsyre's Drejningsevne bestemtes for Natriumlys ved Hjælp af et Halvskygge-Polarimeter fra Schmidt & Haensch i Berlin. Apparatet bærer kun Gradinddeling paa den ene Side, men ved Forsøg med omkrystalliseret Rørsukker har jeg overbevist mig om, at Drejningsvinklen bestemmes tilstrækkeligt nøjagtigt, naar de aflæste Vinkler ikke ere meget smaa. Drejningsvinklen, der findes ved en dobbelt Aflæsning (Nulpunktet og selve Observationen), bestemmes nemlig med en Fejl, der næppe overstiger 0.03° . Den iagttoges i hvert Forsøg flere Gange, ved ikke fuldt klare Vædsker indtil 10 Gange og derover, og Nulpunktet bestemtes i Reglen baade før og efter hvert Forsøg ved flere Aflæsninger.

Forsøgene over Vinsyre's Drejningsevne udførtes ved tre forskjellige Varmegrader, saa nær som muligt ved 10° , 20° og 30° C., og ved Interpolation beregnedes Drejningsvinklen nøjagtigt for disse Varmegrader. Man opnaar herved en større Sikkerhed i Bestemmelsen af Drejningsevnen for en vis Varmegrad (t. Ex. for den almindeligt anvendte Normaltemperatur 20° C.), da man nu kommer til Kundskab om Varmegradens Indflydelse i hvert enkelt Tilfælde, en Indflydelse, der her er saa betydelig, at t. Ex. for en 50 pCt.s Vinsyreopløsning en Fejl af 1° C. i Observationen af Temperaturen vil give en Fejl af henvend 2 pCt. i Bestemmelsen af den specifikke Drejningsevne (α_D). Det bliver saaledes ikke nødvendigt i hvert enkelt Forsøg at bringe Varmegraden nøjagtigt paa et bestemt Punkt. Af det følgende vil det endvidere ses, at saadanne 3-dobbelte Forsøg ved Problemer, hvor Ligevægtsforholdene ere uafhængige af Varmegraden, give en forøget Garanti for Rigtigheden af det fundne Resultat, idet Aflæsningen finder Sted paa forskellige Steder af Skalaen. — Tilvejebringelsen af konstant Temperatur for hver enkelt Bestemmelse opnaaedes paa sædvanlig Maade ved Hjælp af en uden om Polarisationsrøret anbragt Metalkappe, der gennemstrømmedes af

Vand, og Varmegraden aflæstes paa et i Vandstrømmen ned-sænket Thermometer, hvis Angivelser korrigeredes efter et Normal-Thermometer.

Ifølge Formlen

$$(a)_D = \frac{a_D \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

maa man til Bestemmelsen af den specifikke Drejningsevne foruden Drejningsvinklen a_D kjende Rørlængden, l , samt Opløsningens Procentindhold, p , og dens Vægtfylde, d , ved den paa-gjældende Varmegrad i Forhold til Vand ved 4° C. Rørlængden var i alle Forsøgene 2.00 Decimetre. Opløsningens Sammen-sætning bestemtes ved Vejning, idet afvejede Mængder af Vinsyren opløstes i en vejet Mængde Vand, en Fremgangsmaade, som direkte giver Procentmængden. Vægtfylden bestemtes ved Hjælp af den Westphal'ske Sænkevægt¹⁾, der angiver 3 Decimaler og i Reglen tillader et Skjøn om den fjerde; jeg har derfor givet Vægtfylden med 4 Decimaler, af hvilke dog den fjerde altid er 5 eller 0. Apparatet er imidlertid beregnet for Vægtfylder i Forhold til Vand ved 15° C., og den sande Værdi bliver derfor 0.1 pCt. lavere, idet Vandets Vægtfylde ved 15° C. er 0.999. Jeg har indskrænket mig til at udføre denne Korrek-tion ved at subtrahere en Enhed fra tredje Decimal; en nøj-agtigere Beregning vilde nemlig være illusorisk, ikke alene af Hensyn til Apparatet selv, men ogsaa fordi de polarimetriske Bestemmelser i Reglen ikke engang tilnærmelsesvis lode sig ud-føre med en tilsvarende Nøjagtighed. I kemisk-fysiske Under-søgelser som de her foreliggende maa man jo overhovedet ofte være tilfreds med $\frac{1}{2}$ pCt.s Nøjagtighed.

I de omstaaende Tabeller findes Resultatet af Forsøgene over Vinsyrens specifikke Drejningsevne i Opløsninger, der indeholde henholdsvis 50, 40, 30 og 20 pCt. Vinsyre.

¹⁾ Den fornødne Varmegrad opnaaedes ved Hjælp af en større Beholder med Vand, hvori den mindre Beholder med Opløsningen var anbragt.

Vinsyre, $C_4 H_6 O_6$. $(\alpha)_D$ ved $10^\circ C$.

p	d	$c = pd$	α_D	$(\alpha)_D$ fundet	$(\alpha)_D$ ber. af [Ia]	Differens
50.00	1.2745	63.725	7.54	5.92	5.93	$\div 0.01$
40.00	1.2115	48.460	7.40	7.63	7.58	$\div 0.05$
30.00	1.1535	34.605	6.34	9.16	9.22	$\div 0.06$
20.00	1.0975	21.950	4.78	10.89	10.87	$\div 0.02$

En grafisk Fremstilling viser, at den specifikke Drejnings-
evne indenfor disse Forsøgs Omraade kan udtrykkes ved en
lineær Ligning, thi naar man konstruerer Værdierne af $(\alpha)_D$ som
Ordinater til en Kurve, hvis Abscisser ere de tilsvarende Vær-
dier af p , ligge alle Kurvens 4 Punkter i en ret Linje. Bereg-
ningen giver, at den største Tilnærmelse er udtrykt ved Ligningen

$$(\alpha)_D^{10^\circ} = 14.154 \div 0.1644p \dots [Ia]$$

og sættes heri $p = 100 \div q$, hvor q angiver Vandmængden
i Procent, faas

$$(\alpha)_D^{10^\circ} = \div 2.286 + 0.1644q \dots [Ib]$$

De til disse Formler svarende Værdier af $(\alpha)_D^{10^\circ}$ ere opførte i
næstsidste Vertikalrække, og Overensstemmelsen med Forsøgene
ses af de i sidste Række opførte smaa Differenser.

Vinsyre. $(\alpha)_D$ ved $20^\circ C$.

p	d	c	α_D	$(\alpha)_D$ fundet	$(\alpha)_D$ beregnet	Differens
50.00	1.2670	63.350	9.32	7.36	7.38	$\div 0.02$
40.00	1.2065	48.260	8.64	8.95	8.91	$\div 0.04$
30.00	1.1495	34.485	7.18	10.41	10.45	$\div 0.04$
20.00	1.0945	21.890	5.25	11.99	11.98	$\div 0.01$

Ogsaa her bliver Kurven lineær, og Beregningen giver

$$\begin{aligned} (a)_D^{20^\circ} &= 15.050 \div 0.1535 p \dots \text{[IIa]} \\ &= \div 0.300 + 0.1535 q \dots \text{[IIb]} \end{aligned}$$

Vinsyre. $(a)_D$ ved 30° C.

p	d	c	a_D	$(a)_D$ fundet	$(a)_D$ beregnet	Differens
50.00	1.2600	63.000	10.87	8.63	8.64	$\div 0.01$
40.00	1.2015	48.060	9.72	10.11	10.07	$+ 0.04$
30.00	1.1460	34.380	7.87	11.44	11.50	$\div 0.06$
20.00	1.0905	21.810	5.65	12.95	12.93	$+ 0.02$

Kurven bliver lineær ligesom i de to foregaaende Tilfælde, og Beregningen giver Ligningerne

$$\begin{aligned} (a)_D^{30^\circ} &= 15.784 \div 0.1429 p \dots \text{[IIIa]} \\ &= 1.494 + 0.1429 q \dots \text{[IIIb]} \end{aligned}$$

At Varmegradens Indflydelse aftager med stigende Fortynding, ses af nedenstaaende Sammenstilling:

	$p = 50$	Diff.	$p = 40$	Diff.	$p = 30$	Diff.	$p = 20$	Diff.
10° C.	5.92	1.44	7.63	1.32	9.16	1.25	10.89	1.10
20° C.	7.36	1.27	8.95	1.16	10.41	1.03	11.99	0.96
30° C.	8.63		10.11		11.44		12.95	
$(a)_D^{30^\circ} \div (a)_D^{10^\circ}$		2.71		2.48		2.28		2.06

Differensens absolute Værdi bliver mindre ved stigende Fortynding, uagtet den specifikke Drejningsevne selv voxer stærkt med Fortyndingen.

Men ogsaa med selve Varmegradens Stigning aftager Varmens Indflydelse paa Drejningsevnen noget. Det vil ses af Tabellen,

at omtrent 53 pCt. af hele Tilvæksten i Drejningsevne falde paa de 10 første Grader, 47 pCt. paa de sidste. Man finder nemlig:

$$144 : 271 = 0.53$$

$$132 : 248 = 0.53$$

$$125 : 228 = 0.55$$

$$110 : 206 = 0.53.$$

Hertil bør der tages Hensyn, naar man ved Interpolation vil beregne Værdier for mellemliggende Varmegrader, saaledes som det er nødvendigt til Tydningen af de følgende Forsøg over Ligevægtsforholdene i blandede Opløsninger. Disse Forsøg ere nemlig af Bekvemmelighedshensyn udførte, ikke ved 10°, 20° og 30° C., men ved 15°, 20° og 25° C., og de ved 15° og 25° C. fundne Værdier kræve en Beregning af de tilsvarende Værdier for rene Vinsyreopløsninger. Man finder da:

$$(\alpha)_D^{15^\circ} = 14.615 \div 0.1588 p \dots [IV a]$$

$$= \div 1.265 + 0.1588 q \dots [IV b]$$

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 15.429 \div 0.1480 p \dots [V a]$$

$$= 0.629 + 0.1480 q \dots [V b]$$

Beregner man heraf $(\alpha)_D$ for de 4 i Forsøgene anvendte Opløsninger, kommer man til følgende Sammenstilling, der paa en overskuelig Maade viser Vinsyrens store Følsomhed for Ændringer i Varmegrad og Koncentration:

Vinsyre, $C_4 H_6 O_6$. $(\alpha)_D$.

p	10° C.	15° C.	20° C.	25° C.	30° C.
50.00	5.93	6.67	7.38	8.03	8.64
40.00	7.58	8.26	8.91	9.51	10.07
30.00	9.22	9.85	10.45	10.99	11.50
20.00	10.87	11.44	11.98	12.47	12.93

Dette Resultat afviger, som allerede ovenfor nævnt, stærkt fra de ældre Bestemmelser. En Sammenligning med Kreckes¹⁾ Tal for $p = 20$ viser Følgende:

	Krecke	Thomsen	Differ.
10° C.	9.96	10.87	- 0.91
20° C.	11.57	11.98	- 0.41
30° C.	12.49	12.93	- 0.44

Kreckes Tal er gennemgaaende for lave, endog indtil 8¹/₂ pCt. af Drejningsevnsens Værdi. Arndtsens²⁾ Tal derimod (der gjælde for 24° C.), ere indtil c. 5 pCt. for høje. Sammenligningen giver nemlig:

	Arndtsen	Thomsen	Differ.
$p = 50$	8.16	7.90	+ 0.26
40	9.83	9.39	+ 0.44
30	11.29	10.88	+ 0.41
20	12.43	12.37	+ 0.06

Da det ved større Forsøgsrækker baade er lettest og paalideligst at opløse en større Mængde af Vinsyren i en bekendt Mængde Vand og deraf afveje de fornødne Mængder til de forskjellige Forsøg, var det af Interesse at erfare, om Vinsyreopløsningens Drejningsevne kan holde sig uforandret ved længere Henstand. (Som bekendt kunne stærke Vinsyreopløsninger holde sig klare og tilsyneladende uforandrede i lang Tid.) Jeg har derfor paany undersøgt den tidligere bestemte 50 pCt.s Opløsning (S. 84), efter at den havde henstaaet i en lukket Flaske i 20 Maaneder. Resultatet var følgende:

¹⁾ Archives Néerlandaises, Bd. 7, S. 102. (1872.)

²⁾ Ann. Chim. Phys. (III), Bd. 54, S. 411. (1858.)

Vinsyre ($p = 50.0$) efter 20 Maaneders Henstand:

	d	c	α_D	$(\alpha_D$
15° C.	1.2705	63.525	8.48	6.68
20° C.	1.2665	63.325	9.32	7.36
25° C.	1.2635	63.175	10.11	8.00

Drejningsevnen havde altsaa for en Opløsning af Vinsyre i sin lige Vægt Vand holdt sig uforandret i 20 Maaneder, idet $(\alpha_D$ ved 20° C. var den samme som før og Værdierne af $(\alpha_D$ ved 15° og 25° C. slutte sig nøje til de i Tabellen S. 86 opførte Tal.

Vinsyre og Citronsyre.

De hidtil omtalte Forsøg gjælde rene vandige Vinsyreopløsninger. Indeholder Opløsningen derimod foruden Vinsyren et andet Stof, blive Forholdene mere udviklede. Dog gjælder dette i ringere Grad, hvor det nye Stof er uden kemisk Virkning paa Vinsyren, en Betingelse, der vistnok opfyldes af færre Stoffer, end man er tilbøjelig til at antage, men som dog nærmest maa ventes fyldestgjort af Syrerne. Da der ingen Grund var til at antage, at Citronsyre og Vinsyre udøve nogen kemisk Virkning paa hinanden i vandig Opløsning, og da Citronsyren ved sin Letopløselighed egner sig godt for Undersøgelser af denne Art, har jeg bestemt Vinsyrens optiske Drejningsevne i Systemer af Vinsyre, Citronsyre og Vand med vexlende Mængder af disse tre Bestanddele. Det vilde heraf vise sig, om Vinsyrens specifikke Drejningsevne, der selvfølgelig som før beregnes af Drejningsvinklen, Vægtfylden og Vinsyrens Procentmængde p , udelukkende er afhængig af dette p , saaledes at det er ligegyldigt, om Resten af Opløsningen indeholder mere Vand og mindre Citronsyre eller omvendt; thi da vilde Lig-

ningerne (Ia)–(Va) fremdeles gjælde. Sandsynligere var den Antagelse, at Drejningsevnen er et Udtryk for S sammensætningen af den vandige Vinsyreopløsning, der kommer tilstede, naar Vinsyren og Citronsyren dele den forhaandenværende Vandmængde imellem sig efter en eller anden Lov. Forsøgene have bekræftet denne Formodning og ført til det simple Resultat, at de to Stoffer dele Vandet i ligefremt Forhold til deres Mængde. Den vandige Opløsning bliver altsaa en Blanding af lige stærke Opløsninger af Vinsyre og Citronsyre.

Forsøgene anstilledes ved 15°, 20° og 25° C. med 6 forskellige Opløsninger, af hvilke de tre indeholdt 50 pCt. opløst Stof, dels lige Mængder af de to Syrer, dels $\frac{2}{3}$ Vinsyre og $\frac{1}{3}$ Citronsyre og dels omvendt. De tre andre Forsøg varieredes paa lignende Maade, men med større Vandmængder. Ved 15° C. fandtes følgende Resultat:

Vinsyre og Citronsyre. $(\alpha)_D$ ved 15° C.

	Procent Vinsyre = p	Procent Citronsyre = p'	Procent Vand = q	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' beregnet af Lign. IV b
1	25.00	25.00	50.00	1.2455	31.144	4.22	6.77	50.60
2	33.33	16.67	50.00	1.2525	41.749	5.60	6.70	50.18
3	16.66	33.34	50.00	1.2365	20.606	2.78	6.74	50.42
4	14.98	14.98	70.04	1.1370	17.038	3.29	9.64	68.70
5	16.67	8.33	75.00	1.1155	18.591	3.95	10.63	74.90
6	8.33	16.67	75.00	1.1085	9.237	1.91	10.32	72.95

Gaa vi nu ud fra den først fremsatte Mulighed, at α_D fremdeles er afhængig af p paa samme Maade som i en ren Vinsyreopløsning, maatte Ligningen IVa fremdeles gjælde, og man vilde heraf kunne beregne p , naar man kjender $(\alpha)_D$. Hvor lidt de ved en saadan Beregning fundne Tal stemme med de virke-

lige, ses af den følgende Sammenstilling, hvor de beregnede Værdier af p ere opførte i tredje Vertikalrække.

	p	ber. af IV a	$p + p'$
1	25.0	49.4	50.0
2	33.3	49.8	50.0
3	16.7	49.6	50.0
4	15.0	31.3	30.0
5	16.7	25.1	25.0
6	8.3	27.0	25.0

Den af Ligningen IVa beregnede Værdi svarer derimod nøje til den hele Mængde af opløst Stof $p + p'$ (der til Sammenligning er opført i sidste Vertikalrække), og dette vil med andre Ord sige, at den Vinsyreopløsning, som Vædsken skylder sin Indvirkning paa det polariserede Lys, har samme Styrke (Procentindhold af opløst Stof) som den hele blandede Opløsning; denne sidste bestaar saaledes af to lige stærke Opløsninger af Vinsyre og Citronsyre.

$$\text{Da nu} \quad q = 100 - (p + p'),$$

lader q sig beregne ligefrem af den til IV a svarende Ligning IVb:

$$(\alpha)_D^{15^\circ} = \div 1.265 + 0.1588 q,$$

som giver

$$q = \frac{(\alpha)_D^{15^\circ} + 1.265}{0.1588},$$

og man vil derfor finde, at Tallene q' i sidste Række af Tabellen S. 89, som ere beregnede paa denne Maade, og de Tal q , der angive Opløsningernes Vandmængde i Procent, ere tilnærmelsesvis lige store. Dette er kun det allerede fundne Resultat, udtrykt i en anden Form, idet

$$q = q'$$

betyder, at Vinsyreopløsningen og den hele blandede Opløsning indeholde forholdsvis lige meget (lige mange Procent) Vand.

Vinsyre og Citronsyre. $(\alpha)_D$ ved 20° C.

Opl. Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
1	1.2420	31.056	4.64	7.47	50.62
2	1.2500	41.667	6.15	7.38	50.06
3	1.2385	20.556	3.10	7.55	51.13
4	1.1345	17.000	3.48	10.22	68.57
5	1.1130	18.550	4.14	11.17	74.72
6	1.1065	9.221	2.00	10.84	72.57

Vinsyre og Citronsyre. $(\alpha)_D$ ved 25° C.

Opl. Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
1	1.2385	30.969	5.02	8.11	50.53
2	1.2470	41.567	6.71	8.07	50.27
3	1.2305	20.506	3.33	8.12	50.59
4	1.1315	16.955	3.68	10.85	69.07
5	1.1110	18.517	4.33	11.69	74.74
6	1.1040	9.200	2.10	11.43	72.98

Ovenstaaende Tabeller omfatte Bestemmelserne ved 20° C. og 25° C. Da der hertil anvendes de samme Opløsninger som ovenfor, betegnes disse kun ved de ligeledes foran Tabellen S. 89 anførte Numre. q' er her beregnet af Ligningerne II b og Vb.

Ogsaa i disse Forsøg er q' tilnærmelsesvis lig q , og der findes ingen Antydning af, at de smaa Afvigelser staa i noget Forhold til Varmegraden. Middelværdierne af q' give derfor et nøjagtigere Billede af Forsøgets Resultat end de enkelte Bestemmelser. Omstaaende findes de forskellige Værdier af q' og deres Middeltal sammenstillede med de tilsvarende Værdier af q . Den forholdsvis store Afvigelse for en enkelt Opløsnings Ved-

kommende (Nr. 6) skyldes for en Del Observationsfejl, da den aflæste Drejningsvinkel α_D her kun er 2° .

Nr.	q' beregnet af $(\alpha)_D$ ved Formlerne IVb, IIb og Vb				q	$q' \div q$
	15° C.	20° C.	25° C.	Middel		
1	50.60	50.62	50.53	50.6	50.0	+ 0.6
2	50.18	50.06	50.27	50.2	50.0	+ 0.2
3	50.42	51.13	50.59	50.7	50.0	+ 0.7
4	68.70	68.57	69.07	68.8	70.0	\div 1.2
5	74.90	74.72	74.74	74.8	75.0	\div 0.2
6	72.95	72.57	72.98	72.8	75.0	\div 2.2

Vinsyre og Eddikesyre.

Den Omstændighed, at Vinsyre og Citronsyre, naar de forekomme sammen i vandig Opløsning, dele Vandet imellem sig i Forhold til deres Mængde og saaledes danne lige stærke Opløsninger, synes at være et enkelt Tilfælde af en almindeligt gjældende Lov. For nærmere at forfølge dette Spørgsmaal har jeg udført en Række tilsvarende Bestemmelser, hvor Citronsyren var ombyttet med Eddikesyre. Resultaterne vare følgende:

Vinsyre og Eddikesyre. $(\alpha)_D$ ved 15° C.

Op- l. Nr.	Procent Vinsyre = p	Procent Eddikesyre = p'	Procent Vand = q	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' beregnet af Formel IVb
7	25.00	25.52	49.48	1.1595	28.987	4.0°	7.0°	52.26
8	33.33	17.02	49.65	1.1950	39.825	5.46	6.85	51.11
9	16.66	34.03	49.31	1.1255	18.750	2.63	7.03	52.22
10	14.99	15.31	69.70	1.0935	16.396	3.18	9.69	68.97
11	16.66	8.51	74.83	1.0915	18.183	3.86	10.62	74.86
12	8.33	17.01	74.66	1.0625	8.848	1.87	10.56	74.46

20° C.

Nr.	<i>d</i>	<i>c</i>	α_D	$(\alpha)_D$	<i>q'</i>
7	1.1560	28.900	4.47	7.73	52.32
8	1.1915	39.707	5.99	7.54	51.10
9	1.1220	18.691	2.88	7.70	52.12
10	1.0910	16.358	3.37	10.32	69.19
11	1.0895	18.150	4.05	11.15	74.58
12	1.0605	8.831	1.95	11.07	74.06

25° C.

7	1.1530	28.825	4.78	8.30	51.81
8	1.1885	39.608	6.46	8.16	50.86
9	1.1180	18.625	3.12	8.37	52.31
10	1.0885	16.321	3.54	10.85	69.06
11	1.0875	18.117	4.23	11.67	74.60
12	1.0575	8.806	2.06	11.68	74.65

Nr.	<i>q'</i> beregnet af $(\alpha)_D$ ved Formlerne IVb, IIb og Vb.				<i>q</i>	<i>q' ÷ q</i>
	15° C.	20° C.	25° C.	Middel		
7	52.26	52.32	51.81	52.1	49.5	+ 2.6
8	51.11	51.10	50.86	51.0	49.6	+ 1.4
9	52.22	52.12	52.31	52.2	49.3	+ 2.9
10	68.97	69.19	69.06	69.1	69.7	÷ 0.6
11	74.86	74.58	74.60	74.7	74.8	÷ 0.1
12	74.46	74.06	74.65	74.4	74.7	÷ 0.3

Den sidste Tabel viser, hvorledes den af Formlerne IVb, IIb og Vb beregnede Vandmængde *q'* stemmer med den virkelige Vandmængde *q*. For middelstærke Opløsninger er Overensstemmelsen fuldstændig, og Eddikesyren forholder sig altsaa her ligesom Citronsyren. Ved 50 pCts. Opløsninger synes Forholdet derimod at kompliceres noget, thi Afbigelserne ere der for store til at kunne forklares af Observationsfejl.

Landolt har i 1880 bekendtgjort nogle Forsøg over Syrernes Indvirkning paa Vinsyrens Drejningsevne¹⁾, der i alle Tilfælde viste en Nedgang af $(\alpha)_D$, større eller mindre. Dette Fænomen finder for Eddikesyrens Vedkommende sin Forklaring i mine ovenfor meddelte Iagttagelser; den fremmede Syre lægger Beslag paa en Del af Opløsningsvandet, hvorved Vinsyreopløsningen bliver stærkere og dens Drejningsevne $(\alpha)_D$ lavere. Ogsaa Talstørrelserne stemme med de ovenfor anførte Resultater. Landolts Eddikesyreblending havde Sammensætningen

$$\text{Vinsyre} \quad . \quad . \quad 10.64 \text{ pCt.} = p$$

$$\text{Eddikesyre} \quad . \quad 25.53 \quad - \quad = p'$$

$$\text{Vand} \quad . \quad . \quad . \quad 63.83 \quad - \quad = q.$$

For denne Blanding fandtes ved 25° C. den specifikke Drejningsevne

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 10.01.$$

Men heraf findes ved Hjælp af Formlen Vb

$$q' = 63.39.$$

Vinsyre og Svovlsyre.

Den fortyndede Svovlsyre har, som bekendt, ingen kemisk Indvirkning paa Vinsyren ved almindelig Varmegrad, og Landolt har i det nys citerede Arbejde vist, at dette heller ikke finder Sted ved langvarig Opvarmning til 100° i tilsmeltet Rør; thi en Blanding af 1 mol. Vinsyre, 6 mol. Svovlsyre og 50 mol. Vand kunde behandles paa denne Maade i 16 Timer uden derved at miste mere end c. 1 pCt. af sin Drejningsevne. Svovlsyreblendingen bestod denne Prøve bedre end de øvrige anvendte Blandinger af Vinsyren med Eddikesyre, Saltsyre og Salpetersyre, og Svovlsyren maatte derfor særligt egne sig til Forsøg over Ligevægtsforholdene i blandede Opløsninger.

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges., Bd. 13, S. 2329. (1880.)

Her møder os imidlertid det Spørgsmaal: Hvorledes skulle vi beregne Hydraterne? Kunne disse existere som saadanne i vandig Opløsning, eller skal Hydratvandet regnes sammen med Opløsningens øvrige Vandmængde?

Dette Spørgsmaal er allerede indirekte besvaret i det foregaaende for Citronsyrens Vedkommende; thi denne Syre indeholder $8\frac{1}{2}$ pCt. Krystalvand, og vilde man regne dette til Opløsningsvandet, da bleve alle 6 Værdier af q høiere end q' , i Gjennemsnit 1.5 Enheder (sml. Tabellen S. 92), og Overensstemmelsen mellem Forsøg og Beregning blev kun ringe. Men saaledes maa i det hele taget Forsøgene i hvert enkelt Tilfælde afgjøre, hvilken Rolle Hydratvandet spiller i Opløsningen. Af «Svovlsyrehydrater», der ere fremstillede i krystalliseret Tilstand, kjender man nu foruden selve Syren H_2SO_4 («Svovlsyrehydrat») kun Forbindelsen $H_2SO_4 + H_2O$, men som Svovlsyrens «tredje Hydrat» nævnes undertiden Forbindelsen $H_2SO_4 + 2H_2O$, fordi denne S sammensætning omtrent svarer til Maximum af Sammen- trækning ved Blanding af Svovlsyre og Vand¹).

Blandt de af Landolt meddelte Forsøg med Vinsyre og Svovlsyre i vandige Opløsninger give de to Forsøg, som først nævnes, og som ere udførte med Blandinger af S sammensætningen

1 mol. Vinsyre, 2 mol. Svovlsyre, 50 mol. Vand
og 1 - - - 4 - - - 50 - - -

Værdier af $(a)_D^{25^\circ}$, som ligge indenfor de Grænser, mellem hvilke mine ovenfor angivne Formler vides at gjælde (se Tabellen S. 86). Beregne vi nu for disse Forsøg paa sædvanlig Maade Vandmængden q' af $(a)_D^{25^\circ}$ ved Ligningen Vb:

$$(a)_D^{25^\circ} = 0.629 + 0.1480 q',$$

bliver Resultatet følgende:

¹) Gmelin-Kraut, Handbuch I, 2, S. 205.

Overs. over d. K. D. Vidensk. Selsk. Forh. 1884.

Procent Vinsyre = p	Procent H_2SO_4 = p'	Procent Vand = q_0	$(a)_D^{25^\circ}$	q' beregnet af Vb	$q_0 - q'$
12.04	15.73	72.23	10.56	67.10	+ 5.13
10.40	27.18	62.41	8.27	51.63	+ 10.78

Vi komme saaledes til Afvigelser, ligesom det vilde ske ved Citronsyren, naar denne beregnedes vandfri, men for Svovlsyren ere Differenserne langt større. Der er altsaa her taget for meget Vand med til q , og Tabellens Værdier for q maa antages at indeholde en Del kemisk bundet Vand. Hvor meget dette udgjør pr. Molekul H_2SO_4 , findes af Ligningen

$$\frac{x}{98} = \frac{q_0 \div q'}{p'}$$

1ste Forsøg giver $x = 32.0$ }
 2det do. — — = 38.9 } Middeltal 35.45.

Middelværdien 35.45 svarer meget nær til $2H_2O = 36.0$, og Svovlsyrens Sammensætning i det foreliggende Tilfælde er altsaa $H_2SO_4 + 2H_2O$. Det samme Resultat fremgaar af mine nedenstaaende 4 Forsøg med Blandinger af Vinsyre, Svovlsyre og Vand i vexlende Forhold, udførte paa lignende Maade som Forsøgene med Citronsyre og med Eddikesyre.

Vinsyre og Svovlsyre. $(a)_D$ ved $15^\circ C$.

Opf. Nr.	Procent Vinsyre = p	Procent $SO_6 H_6$ = p'	Procent Vand = q	d	c	a_D	$(a)_D$	q' beregnet af Formel IVb
13	33.29	17.10	49.61	1.2770	42.510	5.38	6.32	47.79
14	16.21	25.64	58.15	1.2240	19.845	3.23	8.14	59.21
15	22.20	11.40	66.40	1.1740	26.059	4.85	9.32	66.63
16	12.44	12.87	74.69	1.1275	14.029	3.00	10.67	75.18

20° C.					
Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
13	1.2735	42.394	5.91	6.97	47.34
14	1.2210	19.796	3.43	8.65	58.33
15	1.1710	25.992	5.12	9.84	66.08
16	1.1250	13.998	3.16	11.28	75.41

25° C.					
Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
13	1.2695	42.260	6.45	7.63	47.28
14	1.2180	19.747	3.67	9.29	58.51
15	1.1685	25.936	5.37	10.34	65.64
16	1.1230	13.973	3.28	11.73	75.01

Overensstemmelsen mellem Forsøg og Beregning ses af den følgende Tabel, som tillige indeholder Resultaterne af de to ovenfor omtalte Landoltske Forsøg.

Nr.	q' beregnet af $(\alpha)_D$ ved Formlerne IV b, II b og V b.				q	$q' - q$
	15° C.	20° C.	25° C.	Middel		
13	47.79	47.34	47.28	47.5	49.6	÷ 2.1
Landolt 2			51.63	51.6	52.4	÷ 0.8
14	59.21	58.33	58.51	58.7	58.2	+ 0.5
15	66.63	66.08	65.64	66.1	66.4	÷ 0.3
Landolt 1			67.10	67.1	66.5	+ 0.6
16	75.18	75.41	75.01	75.2	74.7	+ 0.5

Forsøget Nr. 13, hvor Vandmængden kun udgjør c. 50 pCt., viser en lignende kjendelig Afvigelse som de tilsvarende Forsøg med Eddikesyreblandinger (S. 93). For alle de øvrige Forsøg stemme derimod q og q' nøje med hinanden, og de smaa Afvigelser gaa snart i den ene, snart i den anden Retning.

Det er altsaa den hexavalente Svovlsyre, $SO_6 H_6$, som er tilstede i de vandige Opløsninger. Det vil være

bekjendt, at Bourgoïn¹⁾ allerede i 1868 er kommet til det samme Resultat, men ad en ganske anden Vej. Han fandt nemlig ved at elektrolysere Svovlsyre af meget forskjellig Styrke, at den altid indeholdt Syren i den samme Vandbindingsgrad, nemlig som $SO_6 H_6$, der af den elektriske Strøm spaltes i SO_3 , O_3 og H_6 .

I Sammenhæng hermed er det værd at lægge Mærke til de Forsøg, som Landolt har anstillet med koncentrerede Blandinger af Vinsyre og Svovlsyre. Det hedder herom paa det citerede Sted S. 2331: «Den svovlsyrerigeste Blanding, der lod sig fremstille, uden at en kemisk Forandring af Vinsyren indtraadte, havde S sammensætningen:

Vinsyre . .	6.31 pCt.	1 Molekul
Vand . . .	24.21 -	32 —
Svovlsyre .	69.48 -	16.8 — "

Man vil se, at den S sammensætning, der her efter Landolts Angivelse danner Grænsen, nærmer sig til Formlen $SO_6 H_6$, hvilket ifølge Ovenstaaende er let forklarligt. En stærkere Svovlsyre vilde nemlig som en Slags Anhydrid kunne udøve sin vandsugende Virkning paa Vinsyren selv og sønderdele denne. Den Værdi af $(\alpha)_D^{25^\circ}$, som er fundet i dette Grænsforsøg, stemmer ikke med den ovenfor anvendte Ligning Vb, hvad der bl. a. kan have sin Grund i, at vi her ikke længere have nogen vandig Opløsning, men en Opløsning af Vinsyre i Svovlsyre.

Den optiske Undersøgelse af Blandinger af Vinsyre med 3 Syrer af meget forskjellig Art har altsaa vist:

- 1) at de opløste Stoffer dele Opløsningsvandet imellem sig i Forhold til deres Mængde og derved frembringe Opløsninger

¹⁾ Bull. soc. chim. (II) Bd. 9, S. 34 og Bd. 12, S. 434.

af samme Styrke. Dette Resultat er saa simpelt, at det uden Tvivl skyldes en almindelig Lov; og

- 2) at Tilstedeværelsen af Hydrater i vandige Opløsninger lader sig paavise og den kemisk bundne Vandmængde beregne ved Hjælp af de paagjældende Stoffers Indflydelse paa Vinsyrens specifikke Drejningsevne.

Den sidst nævnte Beregning, hvis Berettigelse i al Fald lader sig konstatere i alle Tilfælde, hvor Resultatet forbliver uforandret, selv om Forsøgsbetingelserne variere stærkt, vil sikkert være direkte anvendelig ogsaa paa andre Stoffer end de her nævnte, navnlig paa Syrer, maaske ogsaa paa indifferente Stoffer som Kulhydraterne. Til Bestemmelse af det kemisk bundne Vand i Opløsninger af Salte kan man derimod ikke anvende Vinsyren direkte, da her altid vilde indtræde partielle Dekompositioner; man kan da anvende et andet Salt, hvis Drejningsevne varierer tilstrækkeligt med Koncentration og Varmegrad, til at Beregningen kan føres med Sikkerhed¹).

Man vil nu i visse Tilfælde blive i Stand til at afgjøre, hvor vidt to Stoffer have nogen kemisk Virkning paa hinanden i vandig Opløsning, da Forsøgene saa ville vise større eller mindre Afvigelser fra Beregningen. Anvende vi dette paa Blandinger af en optisk aktiv Syre og dens normale Salte, komme vi til en Undersøgelse af Spørgsmaalet om, hvor vidt sure Salte existere som saadanne i deres vandige Opløsninger. — Tilsvarende Undersøgelser kunne udføres med Dobbeltsaltene.

Det Bertholletske Problem om en Bases Deling mellem to Syrer i vandige Opløsninger vil kunne behandles med Anvendelse af Vinsyrens optiske Forhold paa Grund af den Forskjel, som dette Stofs Drejningsevne viser, efter som Syren er fri eller neutraliseret med et Alkali (S. 81).

¹) Disse Betingelser opfyldes af det æblesure Natron, som derfor vil egne sig godt til Undersøgelsen af Natronsalte.

Her er det imidlertid nødvendigt at kjende ikke alene Koncentrationens og Varmegradens Indflydelse paa Vinsyreens specifikke Drejningsevne i fri og bunden Tilstand og ved forskellige mellemliggende Blandingsforhold, men i Reglen ogsaa, med hvilken Mængde af kemisk bundet Vand de øvrige Forbindelser forekomme i Opløsningen; thi dette har Indflydelse paa den hele Opløsnings Indhold af opløst Stof, og uden at kjende dette, i al Fald med Tilnærmelse, kan man ikke med Udbytte beregne de optiske Iagttagelser.

Jeg har i længere Tid været beskjæftiget med Undersøgelser af den her antydede Art, og det er som Grundlag for disse, at nærværende Arbejde er fremkommet; de vundne Resultater have imidlertid saa megen selvstændig Interesse, at jeg har anset det for rigtigt allerede nu at bekendtgjøre dem.
