

Undersøgelser over Ligevægtsforhold i vandige Opløsninger.

Af

Th. Thomsen.

II. Om Tilstedeværelsen af sure Salte og Dobbeltsalte i vandig Opløsning.

I en Undersøgelse over Vinsyrens optiske Drejningsevne i blandede Opløsninger¹⁾ har jeg vist, at denne, hvor ingen kemisk Affinitet gjør sig gjældende, lader sig forud beregne. Thi denne Syres specifikke Drejningsevne er vistnok i højere Grad, end det er Tilfældet for de fleste andre Stoffer, afhængig af Opløsningens Koncentration, men Forsøgene have vist, at de to samtidigt opløste Stoffer danne lige stærke Opløsninger, saa at Styrken af den her virksomme Vinsyreopløsning let kan findes. Under Forudsætning af, at denne simple Lov har almindelig Gyldighed, vil man ad denne Vej kunne paavise Tilstedeværelsen eller Fraværelsen af kemisk Affinitet mellem to samtidigt opløste Stoffer; i første Tilfælde, hvor der dannes mere eller mindre af en ny Forbindelse, vil den Del af det aktive Stof, som hertil medgaar, antage en ny Drejningsevne og tillige følge en ny Lov for Afhængigheden af Forsøgsbetingelserne (Varme, Koncentration o. s. v.), saaledes at Forsøg og Beregning ikke mere ville føre til samme Resultat. I det andet Tilfælde

¹⁾ Overs. K. D. Vidensk. Selsk. Forh. 1884, S. 79.

derimod, ved den rent mekaniske Blanding, vil Resultatet kunne beregnes forud, naar man kjender Drejningsevnen for de enkelte Stoffer og disses Sammensætning i vandig Opløsning (Mængden af kemisk bundet Vand). I det følgende har jeg, med denne Forudsætning som Udgangspunkt, søgt at belyse Spørgsmaalet om Tilstedeværelsen af sure Salte og Dobbelsalte i vandig Opløsning, idet jeg nærmere har undersøgt saadanne Forbindelsers optiske Drejningsevne ved forskjellig Koncentration og Varmegrad.

A. Sure Salte.

I Aaret 1873 bekendtgjorde Landolt¹⁾ en Række Undersøgelser over den optiske Drejningsevne for vandige Opløsninger af Vinsyre og dennes Alkalisalte, saavel normale som sure Salte og Dobbelsalte, og paaviste her nogle Lovmæssigheder, som forekomme mig at have en Interesse, der naar ud over den rent matematiske. For at de fundne Størrelser kunde sammenlignes, blev Drejningsevnen ikke alene, som det hyppigst sker, beregnet for Enhed af Stof, men ogsaa pr. Molekul, eller rettere pr. $\frac{1}{100}$ Molekul, idet alle Tallene af praktiske Hensyn divideredes med 100. Den saaledes beregnede «molekulære Drejningsevne» (Molekularrotation)

$$(m)_D = \frac{m \cdot (\alpha)_D}{100}$$

angiver altsaa Drejningsvinklen for Natriumlys, naar dette passerer 1 Decimeter af en Opløsning, der i 1 Kubikcentimeter indeholder $\frac{1}{100}$ Molekul (i Gram) af det aktive Stof. Paa denne Maade fandt Landolt bl. a. ved 20° C.:

Surt vinsurt Natron, $NaH \cdot C_4H_4O_6$	$(m)_D = \dots\dots\dots$	41.19.
Vinsurt Natron, $Na_2 \cdot C_4H_4O_6$	= 59.85	} Middeltal: 41.22.
Vinsyre, $H_2 \cdot C_4H_4O_6$	= 22.59	
Vinsurt Ammon, $(NH_4)_2 \cdot C_4H_4O_6$	= 63.04	
Surt vinsurt Ammon, $NH_4H \cdot C_4H_4O_6$	= \dots\dots\dots	42.84.

Den molekulære Drejningsevne var altsaa for de nævnte sure

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges., Bd. 6, S. 1076.

Salte Middeltallet mellem den molekulære Drejningsevne for Syren og for det normale Salt, og dette peger med Sandsynlighed hen paa, at et Molekul af det sure Salt i vandig Opløsning i Virkeligheden er en Blanding af $\frac{1}{2}$ Molekul Syre og $\frac{1}{2}$ Molekul normalt Salt. Dog maa hertil bemærkes, at Syren og det normale Salt følge en forskjellig Lov for Koncentrationens og Varmegradens Indflydelse, saa at en Overensstemmelse, der finder Sted for en vis Varmegrad og en vis Styrke af Opløsningerne, ikke gjælder med samme Nøjagtighed for en anden Varmegrad og Styrke, og til en nøjagtig Beregning vilde desuden kræves, at Opløsningerne i det enkelte Tilfælde vare lige stærke; thi ellers vilde de to Opløsninger ved at sammenblandes forandre Sammensætning og antage en Middelstyrke. Landolts Forsøg ere udførte med Opløsninger, der indeholde 1 Molekul af Syren eller Saltet mod 100 Molekuler Vand; Saltopløsningerne ere altsaa i Virkeligheden stærkere end Opløsningen af den frie Syre, og saafremt der ikke ved Sammenblandingen dannes nogen ny Forbindelse, maa Syreopløsningen herved blive stærkere, Saltopløsningen svagere, og da denne Forandring har en ulige Virkning paa de to Forbindelsers Drejningsevne, vil et Resultat, der stemmer saa nøjagtigt som ovenstaaende, ikke længere gjøre det, naar Opløsningerne beregnes med deres rette Vandmængde.

Paa Grund af den Interesse, som Spørgsmaalet om Tilstedeværelsen af sure Salte i vandig Opløsning frembyder, har jeg noget nøjere undersøgt Drejningsevnen for det sure vinsure Natron ved forskjellig Koncentration og Varmegrad efter først at have underkastet det normale Salt en lignende Undersøgelse og med Tilnærmelse bestemt, hvor meget kemisk bundet Vand dette Salt indeholder i vandig Opløsning.

Det vinsure Natrons optiske Drejningsevne.

Af Undersøgelser over det vinsure Natrons Drejningsevne for Natriumlys foreligger, saa vidt mig bekendt, kun følgende:¹⁾

¹⁾ Landolt, Opt. Drehungsvermögen, S. 220.

Oversigt over d. K. D. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1885.

1) Landolt angiver for et Indhold af 9.95 Gram vandfrit Salt i 100 Cc. ($c = 9.95$) ved 20° C. den molekulære Drejningsevne $(m)_D = 59.85$, samt at Koncentrationen for dette Tartrat ligesom ogsaa for de øvrige kun har meget ringe Indflydelse paa Drejningsevnen.

2) Krecke har bestemt Drejningsevnen for en Opløsning med 20 Gram krystalliseret Tartrat i 100 Cc. ved forskellige Temperaturer og fundet, at Varmegraden er saa godt som uden Indflydelse paa Drejningsevnen. Ved 25° C. fandtes $(m)_D = 59.32$.

3) Hesse angiver for 15° C. og Opløsninger, der indeholde mellem 5 og 15 Gram krystalliseret Tartrat i 100 Cc., Formlen

$$(\alpha)_D = 27.85 \div 0.17 c,$$

der viser en stærk Aftagen af Drejningsevnen med stigende Koncentration. For en Opløsning af samme Koncentration som den af Landolt anvendte giver Beregningen $(m)_D = 59.34$.

Uagtet saaledes de her angivne Talstørrelser for en vis Styrke af Opløsningen ere omtrent lige store, ere de dog langtfra tilstrækkelige for den følgende Undersøgelse, bl. a. fordi Angivelserne ikke stemme indbyrdes m. H. t. Koncentrationens Indflydelse og der heller ikke foreligger nogen nøjagtig Undersøgelse over Varmegradens Indflydelse; thi den af Krecke anvendte Metode tillader kun omtrentlige Bestemmelser. Jeg har derfor paa ny undersøgt Tartratets Drejningsevne i vandig Opløsning og i dette Øjemed fremstillet det krystalliserede Salt, der som bekjendt har Sammensætningen $Na_2 C_4 H_4 O_6, 2 H_2 O$.

Af Vinsyre og Natronlud fremstilledes en Opløsning, der indeholdt 15—16 pCt. vandfrit Tartrat; ved Tilsætning af 2 Dele Vinaand udskiltes en Mængde fine Krystaller, der befriedes for den største Del af Vædsken ved Afsugning, derefter vaskedes med 90 pCt.s Vinaand og efter ny Afsugning henstilledes til Tørring i Luften. Efter nogle Dages Forløb var Vægten konstant, og en Bestemmelse af Natriummængden ved Inddampning med Svovlsyre og Glødning førte nøjagtigt til Sammensætningen $Na_2 C_4 H_4 O_6, 2 H_2 O$, idet 2.300 Gram $= 0.01$ Molekul gav

1.420 Gram svovlsurt Natron. Saaledes fremstillet faas Saltet let rent og i en saa løs Form, at det ikke alene let tørres i Luften, men ogsaa meget hurtigt opløser sig i koldt Vand. Krystallerne forandre ikke deres Vægt i almindelig Luft; ved at henstaa i Exsiccatoren over Svovlsyre i 28 Timer afgave de kun $1\frac{1}{2}$ —2 Promille Vand, som atter var optaget af Luften, da Saltet vejedes efter nogle Timers Forløb. Ved 100° C. afgav Saltet i 4 Timer 3.4 pCt. eller mindre end $\frac{1}{2}$ Molekul Vand, og dette optoges ligeledes ved Henstand i almindelig Luft, saa at Saltet ved ny Vejning den følgende Dag viste samme Vægt som før Afvandingen. De to Vandmolekuler bindes altsaa med stor Kraft, men her synes Tiltrækningen til Vand at standse.

Den molekylære Drejningsevne var for en Opløsning, der indeholdt 12.0 pCt. Vinsyre = 18.4 pCt. krystalliseret Salt,

	15°	20°	25° C.
$(m)_D =$	58.62	58.81	59.11.

Saltet blev derefter omkrystalliseret ved ny Udfældning med Vinaand o. s. v., som ovenfor angivet. To Bestemmelser af Natriummængden førte til samme Resultat som ovenfor, idet 2.300 Gram gave henholdsvis 1.421 og 1.419 Gram Na_2SO_4 . For den molekylære Drejningsevne fandtes

	15°	20°	25° C.
$(m)_D =$	58.74	58.95	59.25.

Der var altsaa en ringe Stigning af Drejningsevnen, og en Del af Saltet blev derfor underkastet en ny Omkrystallisation; den molekylære Drejningsevne var nu:

	15°	20°	25° C.
$(m)_D =$	58.70	59.01	59.22,

altsaa uforandret, og til de fleste af Forsøgene i det følgende er derfor anvendt vinsurt Natron, som kun er omkrystalliseret 1 Gang.

Drejningsevnen bestemtes paa samme Maade som i de tidligere Forsøg med Vinsyre, og det vil derfor med Hensyn til den almindelige Fremgangsmaade være tilstrækkeligt at henvise

til min ovenfor citerede Afhandling. Der anvendtes 7 Opløsninger, hvis Procentindhold af krystalliseret vinsurt Natron tilligemed de heraf beregnede Mængder af vandfrit Salt og af Vinsyre vil ses af følgende Tabel, der ogsaa angiver Vandmængden $q = 100 \div P$.

Opl. Nr.	P	P_0	p	q
	$Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$	$Na_2C_4H_4O_6$	$C_4H_6O_6$	Vand.
1	36.77	31.02	23.98	63.23
2	32.25	27.19	21.03	67.75
3	22.69	19.14	14.80	77.31
4	18.40	15.53	12.00	81.60
5	13.60	11.47	8.87	86.40
6	9.20	7.76	6.00	90.80
7	3.07	2.59	2.00	96.93

Fire af disse Opløsninger undersøgte ved 15° , 20° og 25° C., de øvrige kun ved 20° C. Resultatet findes sammenstillet i nedenstaaende Tabeller, hvor d angiver Opløsningens Vægtfylde i Forhold til Vand ved 4° C., $C = P.d$ «Koncentrationen» for det krystalliserede Salt, d. e. Antallet af Gram heraf i 100 Cc. af Vædsken, α_D den aflæste Drejningsvinkel (for en Rørlængde af 200^{mm}), $(\alpha)_D$ den specifikke Drejningsevne for det krystalliserede Salt $= \frac{\alpha_D \cdot 100}{2 C} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{2 P.d}$ og $(m)_D$ den molekylære Drejningsevne $= \frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$.

Vinsurt Natron, $Na_2C_4H_4O_6, 2H_2O$.

Nr.	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	
15° C.	1	1.2395	45.59	22.10°	24.25°	55.77°
	4	1.1135	20.50	10.47	25.54	58.74
	6	1.0550	9.71	5.05	26.01	59.83
	7	1.0170	3.11	1.63	26.19	60.23

Nr.	d	$C = P \cdot d$	a_D	$(a)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ ber.	Differens.
20° C.							
1	1.2375	45.51	22.10	24.28	55.84	55.85	÷ 0.01
2	1.2065	38.90	19.18	24.66	56.71	56.76	÷ 0.05
3	1.1400	25.87	13.11	25.34	58.29	58.37	÷ 0.08
4	1.1115	20.46	10.49	25.63	58.95	58.95	0
5	1.0805	14.69	7.59	25.82	59.39	59.52	÷ 0.13
6	1.0535	9.69	5.05	26.06	59.94	59.94	0
7	1.0160	3.11	1.64	26.35	60.60	60.40	+ 0.20
25° C.							
1	1.2355	45.43	22.15	24.38	56.07		
4	1.1095	20.42	10.52	25.76	59.25		
6	1.0520	9.68	5.09	26.28	60.44		
7	1.0150	3.11	1.64	26.31	60.52		

Opløsningen Nr. 7, som er medtaget for Oversigtens Skyld, men paa Grund af den ringe Drejningsvinkel kun giver omtrentlige Værdier, er ikke anvendt til Beregningen af de mellem-liggende Forsøg. Opløsningerne Nr. 1, 4 og 6 give følgende Ligninger, gjældende for 9—37 pCt. krystalliseret Tartrat:

$$15^\circ \text{ C. } (m)_D = 60.75 \div 0.08314 P \div 0.001418 P^2$$

$$20^\circ \text{ C. } (m)_D = 60.56 \div 0.04647 P \div 0.002216 P^2$$

$$25^\circ \text{ C. } (m)_D = 61.35 \div 0.08478 P \div 0.001594 P^2$$

Overensstemmelsen mellem de øvrige Forsøg ved 20° C. og de af Formlen beregnede Værdier ses af de to sidste Vertikalrækker i Tabellen.

Det fremgaar af disse Forsøg, at Tartratets Drejningsevne stiger saa stærkt med Fortyndingen, at en Fortynding fra den stærkeste til den svageste af de i Forsøgene anvendte Opløsninger medfører en Stigning af Drejningsevnen med 8 pCt. af dennes Værdi. I Modsætning til Landolts Angivelse maa det altsaa fremhæves, at Koncentrationen har en betydelig Indflydelse paa dette Salts Drejningsevne, om end Variationen ikke er saa stor som angivet af Hesse. Dennes Formel fører nemlig

til en Grænseværdi $(m)_D = 64^\circ.06$, der er 5 pCt. højere end den af mig fundne, $60^\circ.75$.

En lignende Stigning af Drejningsevnen iagttoges ved Forhøjelse af Varmegraden, men Variationen naaede her kun c. 1 pCt., og Loven for Drejningsevnsens Afhængighed af Varmegraden fremgaar ikke saa tydeligt af disse Forsøg, at man af dem kan beregne Værdier for højere Varmegrader. Da det imidlertid ved Undersøgelsen af Drejningsevnen for det sure vinsure Natron havde vist sig ønskeligt at kjende Værdierne for det normale Salt ogsaa ved 30° C., har jeg i en ny Forsøgsrække bestemt disse for Opløsninger af Middelstyrke. Resultaterne indeholdes i følgende Tabel:

Vinsurt Natron, $Na_2C_4H_4O_6, 2H_2O$ ved 30° C.

P	d	$C = P \cdot d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
18.40	1.1075	20.37	10.55°	25.90°	59.56
13.80	1.0785	14.88	7.77°	26.11°	60.05
9.20	1.0500	9.66	5.07	26.22	60.32

Heraf beregnes følgende Ligning, gjældende for et Indhold af 9—18 pCt. krystalliseret vinsurt Natron:

$$30^\circ \text{ C. } (m)_D = 60.20 + 0.06087 P \div 0.005198 P^2.$$

En Opløsning af vinsurt Natron, som var fremstillet direkte af Vinsyre og den ækvivalente Mængde Natronlud, gav et noget lavere Resultat end ovenfor fundet, og først ved et Overskud af Alkali naaedes den normale Drejningsevne. Ved et Indhold af 12.0 pCt. Vinsyre fandtes saaledes for 20° C. ved Anvendelse af

2.00	$NaOH$	$(m)_D = 58.65$
2.02	—	— = 58.83
2.06	—	— = 59.01.

For en Opløsning af krystalliseret vinsurt Natron med et tilsvarende Overskud af Natron fandtes derimod

$$2.06 \text{ NaOH} \quad (m)_D = 58.87,$$

altsaa en Nedgang af Drejningsevnen ved et Overskud af Alkali (sml. S. 68). Med fri Vinsyre naaedes altsaa det samme Maximum af Drejningsevne som med det krystalliserede Salt, og Forskjellen kunde derfor ikke tilskrives Urenhed af den frie Vinsyre (et Indhold af inaktiv Syre). Herom har jeg yderligere overbevist mig ved at fremstille ren Vinsyre af vinsurt Natron, som var 3 Gange omkrystalliseret og i en Opløsning med et Indhold af 12.0 pCt. Vinsyre viste Molekularrotationen $(m)_D = 59.01$. Fremstillingsmaaden var den almindeligt anvendte, Bundfældning med eddikesurt Blyilte og Sønderdeling af Blysaltet med Svovlbrinte. Den saaledes fremstillede Vinsyre gav, opløst i sin lige Vægt Vand, samme Værdi for $(\alpha)_D$, som tidligere var fundet for den oprindeligt anvendte Syre¹⁾. Der fandtes nemlig:

	20° C.	25° C.	30° C.
$(\alpha)_D =$	7°.34	8°.00	8°.63.
Tidligere fandtes	7°.36	8°.00	8°.63.

Dette Forhold viste Vinsyren overfor Natronlud af forskjellig Tilberedning, og der indtraadte ingen Forandring ved Vædskens Kogning, hvorfor det næppe kan hidrøre fra Tilstedeværelsen af Kulsyre. Muligvis maa det henføres til det Fænomen,

¹⁾ Overs. 1884, S. 79 ff. Det er værd at lægge Mærke til, at Vinsyrens Drejningsevne i en 50 pCt.s Opløsning lader sig bestemme saa godt som uafhængigt af et vist Indhold af Fugtighed. For denne Styrke af Opløsningen forbliver Drejningsvinklen nemlig konstant ved nogen Fortynding, fordi Drejningsevnen her netop voxer i omvendt Forhold af Opløsningens Procentindhold. Vilde man t. Ex. antage, at den her anvendte rene Vinsyre indeholdt endog 1 pCt. Vand, da blev Opløsningens Procentindhold 49.5 i Stedet for 50.0 og $(\alpha)_D$ at beregne 1 pCt. højere, saa at man fik

	20°	25°	30° C.
$p = 49.5$	$(\alpha)_D = 7°.41$	8°.08	8°.72.
men ved Interpolation beregnes heraf for en 50 pCt.s Opløsning			
$p = 50.0$	$(\alpha)_D = 7°.33$	8°.00	8°.65
eller meget nær de samme Størrelser, hvorfra der er gaaet ud.			

som andensteds er iagttaget, at der i blandede Opløsninger af lige Sammensætning kan indtræde Ligevægtsforhold, der ere forskellige efter Fremstillingsmaaden; Neutralisationen er nemlig ikke den eneste kemiske Virkning, som Natron kan udøve paa Vinsyren i vandig Opløsning (se det følgende Afsnit). — Et lignende Forhold viser Vinsyren i øvrigt overfor Lakmosfarven. Mohr angiver¹⁾, at der til Titring af Vinsyre kræves et Overskud af Natron, uden at han kan angive Grunden hertil, og det som Exempel anførte Forsøg viser et Overskud af 0.82 pCt. I to Forsøg med en stærkt fortyndet Vinsyreopløsning har jeg ved Anvendelse af fint mærkende Lakmos brugt 2.02 Molekuler Natron, altsaa 1 pCt. højere end beregnet, og ved Titring af stærk Vinsyre endog et Overskud af 1.8 pCt., medens en vandig Opløsning af det krystalliserede Tartrat ikke forandrede den blaa Lakmosfarve og efter at være farvet rød af Lakmos og Kulsyre atter blev blaa ved Kogning.

Vinsurt Natron og salpetersurt Natron.

Det vinsure Natrons Drejningsevne varierer i Følge ovenstaaende Resultater saa stærkt med Koncentrationen, at dette Salt kan anvendes paa lignende Maade som Vinsyren ved Undersøgelser over Ligevægtsforhold i Opløsninger, om end Resultatet her fremtræder mindre skarpt. Jeg har saaledes ved Bestemmelsen af Tartratets Drejningsevne i Opløsninger, der tillige indeholdt salpetersurt Natron (et af de faa Natriumsalte, der krystallisere uden Vand), undersøgt, hvorvidt det kan antages, at det vinsure Natron, der fastholder sit Krystalvand med stor Styrke, ogsaa i vandig Opløsning indeholder kemisk bundet Vand. Drejningsevnen bestemtes ved 20° C. for 4 forskellige Opløsninger, og Resultatet ses af omstaaende Tabel, hvor Krystalvandet ikke er medregnet til den i tredje Spalte opførte Vandmængde *q*.

¹⁾ Titrimethode, 2^{te} Aufl., S. 155.

Vinsurt Natron og salpetersurt Natron. 20° C.

P $Na_2C_4H_4O_6$ $+ 2 H_2O$	P' $NaNO_3$	q Vand.	d	C $= P \cdot d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	q' bereg.	$q' \div q$
19.83	17.31	62.86	1.2635	25.05	12.06	24.07	55.36	60.92	$\div 1.94$
15.62	13.63	70.75	1.2010	18.75	9.33	24.89	57.24	70.36	$\div 0.39$
10.27	8.97	80.76	1.1270	11.58	5.93	25.60	58.87	80.95	$+ 0.19$
7.23	6.31	86.46	1.0855	7.85	4.07	25.92	59.61	87.26	$+ 0.80$

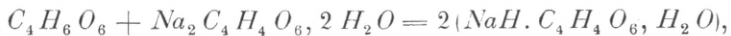
Den næstsidsste Spalte giver Vandmængden q' for den i den blandede Opløsning indeholdte Tartratopløsning, beregnet med Anvendelse af Interpolationsformlen S. 55. Disse Værdier af q' stemme tilstrækkeligt nøje med den bekendte Vandmængde q , til at man ogsaa i vandig Opløsning kan beregne Tartratet som $Na_2C_4H_4O_6, 2 H_2O$.

Surt vinsurt Natron.

Blandt Vinsyre's sure Alkalisalte egner Natriumsaltet sig bedst for polarimetriske Undersøgelser, da det opløses lettere end Kalium- og Ammoniumsaltet. Dog hører det ikke til de meget letopløselige Forbindelser og udfældes derfor ved Sammenblanding af Natron og Vinsyre selv i nogenlunde fortyndede Opløsninger, naar disse anvendes i den rette Mængde, og det lader sig ogsaa let omkrystallisere af Vand, da det er langt mere opløseligt i Varmen. Til Forsøgene fremstillede det sure vinsure Natron ved Bundfældning af Natronlud med Vinsyreopløsning af en saadan Styrke, at det sure Salt udgjorde 13 à 14 pCt. af Opløsningen. I Kulden udskiltes da omtrent Halvdelen i fine Krystaller, som befriedes for den største Del af Moderluden ved Afsugning, derefter hensattes med Vinaand, befriedes saa vidt muligt for Vædske ved ny Afsugning og til Slutning lufttørredes. Vægten blev snart konstant, og Sammensætningen svarede da nøjagtigt til Formlen $NaH.C_4H_4O_6, H_2O$. Ved

100° afgaves nemlig 9.50 pCt. Vand (Beregningen giver 9.47), og Opløsningen i Natronlud viste den for det normale Salt beregnede Drejningsevne. — En Del af det saaledes fremstillede sure Salt blev opløst i 5 Dele varmt Vand og de efter Afkøling udskilte Krystaller behandlede paa samme Maade som ovenfor. Tørringen ved 100° gav 9.58 pCt. Vand, og Drejningsevnen for det neutraliserede Salt var ogsaa den samme som før; Saltet havde altsaa ikke undergaaet nogen Forandring ved at omkrystalliseres og var rent ved første Fremstilling.

Under den Forudsætning, at det sure vinsure Natron i vandig Opløsning er en Blanding af normalt Salt og fri Vinsyre, vil Mængden af opløst Stof netop være lig Mængden af det krystalliserede Hydrotartrat, idet



og den molekulære Drejningsevne maa da være udtrykt ved den halve Sum af den mol. Drejningsevne for Vinsyren og for det normale Salt i Opløsninger, hvis Procentindhold er lig Antallet af Procent krystalliseret Hydrotartrat. Et Blik paa den omstaaende Tabel vil imidlertid selv uden nøjere Sammenligning vise, at en saadan fuldstændig Spaltning af det sure Salt ikke finder Sted; medens nemlig Drejningsevnen saavel for Syren som for det normale Salt tiltager med Varmegraden og Fortyndingen, variere Værdierne for det sure Salt kun lidt og vise nærmest en Aftagen af Drejningsevnen for stigende Fortynding.

Da det sure vinsure Natron er forholdsvis tungopløseligt i koldt Vand, har jeg her udstrakt Forsøgene til 30° C. og saaledes kunnet undersøge Opløsninger med indtil 13 pCt. af det krystalliserede Salt.

Surt vinsurt Natron, $NaH.C_4H_4O_6, H_2O$.

P	d	C = P · d	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m')_D$	$(m'')_D$	$\frac{(m')_D + (m'')_D}{2}$
						mol. Rot. for P % Vinsyre.	mol. Rot. for P % kryst. Tartrat.	
15° C.								
7.62	1.0400	7.93	3.46	21.85	41.52	20.11	60.03	40.07
6.35	1.0325	6.55	2.82	21.56	40.96	20.41	60.16	40.28
20° C.								
8.89	1.0450	9.28	4.06	21.84	41.51	20.53	59.97	40.25
7.62	1.0390	7.92	3.46	21.88	41.57	20.82	60.08	40.45
6.35	1.0310	6.55	2.86	21.84	41.51	21.13	60.18	40.65
25° C.								
10.16	1.0510	10.68	4.73	22.12	42.03	20.89	60.33	40.61
8.89	1.0435	9.27	4.05	21.85	41.52	21.17	60.47	40.82
7.62	1.0375	7.90	3.49	22.10	41.98	21.45	60.61	41.03
6.35	1.0300	6.54	2.85	21.77	41.37	21.73	60.75	41.24
30° C.								
12.70	1.0630	13.50	6.06	22.47	42.69	20.95	60.13	40.54
10.16	1.0490	10.65	4.73	22.19	42.16	21.50	60.28	40.89
8.89	1.0420	9.26	4.09	22.07	41.94	21.77	60.33	41.05
7.62	1.0360	7.89	3.52	22.29	42.34	22.04	60.36	41.20
6.35	1.0290	6.54	2.86	21.88	41.58	22.32	60.38	41.35

De tre sidste Rækker indeholde Beregningen af den molekylære Drejningsevne under Forudsætning af Saltets fuldstændige Sønderdeling i vandig Opløsning. Værdierne for det normale Salt ere beregnede af de foranstaaende Undersøgelser (S. 55—56), og Vinsyrens Molekularrotation er beregnet af de tidligere fundne Ligninger for denne Syres specifikke Drejningsevne (Overs. 1884, S. 79 ff.) ved Extrapolation, hvilket i det foreliggende Øjemed er tilstrækkeligt nøjagtigt, da alle disse Ligninger ere lineære. De beregnede Værdier ere alle mindre end de fundne, men Differensen er af forskjellig Størrelse og varierer paa en i det

hele taget regelmæssig Maade med Koncentration og Varmegrad, som det vil ses af følgende Sammenstilling:

$$(m)_D \div \frac{1}{2} [(m')_D + (m'')_D].$$

<i>P</i>	15° C.	20° C.	25° C.	30° C.
12.70				2.15
10.16			1.42	1.27
8.89		1.26	0.70	0.89
7.62	1.45	1.12	0.95	1.14
6.35	0.68	0.86	0.13	0.23

Afvigelserne ere for samme Varmegrad størst ved den stærkeste Opløsning (indtil 2° 15' eller over 5 pCt. af Drejningsevns Værdi), men konvergere mod 0 med stigende Fortynding, hvilket med andre Ord vil sige, at det sure vinsure Natron først ved uendelig Fortynding er fuldstændigt dekomponeret i normalt Salt og fri Syre, medens Opløsningen med stigende Koncentration indeholder større og større Mængder af det sure Salt, der har sin egen Drejningsevne. Forsøgene vise end videre, skjønt paa en mindre udpræget Maade, at Opvarmning virker i samme Retning som Fortynding, saaledes at en højere Temperatur til en vis Grad kan opveje en mindre Vandmængde.

Æblesyren, hvis sure Alkalisalte ere let opløselige i Vand, viser det ovenfor omtalte Forhold endnu tydeligere. Dette fremgaar af de Værdier, som G. H. Schneider¹⁾ i andet Øjemed har beregnet for Æblesyrens og dens Alkalisaltes molekulære Drejningsevne ved Grænserne $p = 100$ og $p = 0$ (d. v. s. for det vandfrie Stof og den uendeligt fortyndede Opløsning) samt ved en mellemliggende Styrke af Opløsningen, $p = 20$. Alle Tallene gjælde for 20° C. Værdierne for Æblesyren og dens normale Salte vare:

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 207, S. 257.

$(m)_D$ ved 20° C. (Schneider.)

p	H_2	K_2	Na_2	Li_2	$(NH_4)_2$
100	+ 7.89 ^o	+ 6.34 ^o	+ 27.06	+ 39.01	÷ 5.58
20	÷ 1.71	÷ 12.87	÷ 10.93	÷ 13.77	÷ 11.74
0	÷ 4.11	÷ 15.35	÷ 17.52	÷ 18.56	÷ 15.00

I den følgende Tabel ere de heraf beregnede Værdier for de sure Salte sammenstillede med den af Schneiders Forsøg direkte fremgaaende Værdi.

p	$KH.C_4H_4O_5$		$NaH.C_4H_4O_5$		$LiH.C_4H_4O_5$		$NH_4H.C_4H_4O_5$	
	Fundet	Beregnet	Fundet	Beregnet	Fundet	Beregnet	Fundet	Beregnet
100	÷ 1.08 ^o	+ 7.11 ^o	+ 14.62 ^o	+ 17.47 ^o	+ 12.00	+ 23.45	÷ 5.98	+ 1.15 ^o
20	÷ 8.74	÷ 7.29	÷ 8.72	÷ 6.32	÷ 11.28	÷ 7.74	÷ 9.45	÷ 6.72
0	÷ 10.65	÷ 9.73	÷ 10.95	÷ 10.82	÷ 11.87	÷ 11.33	÷ 10.33	÷ 9.56

Hvorledes Afvigelserne fra den beregnede Værdi, der alle gaa i samme Retning, variere med Opløsningens Styrke, ses af følgende Sammenstilling:

p	KH	NaH	LiH	$NH_4.H$
100	8.19 ^o	2.85 ^o	11.45 ^o	7.13 ^o
20	1.45	2.40	3.54	2.73
0	0.92	0.13	0.54	0.77

Afvigelserne voxe her saa stærkt med Koncentrationen, og Analogien med de ovenfor paaviste Forhold ved det sure vinsure Natron er her i det hele taget saa tydelig, at det ogsaa uden nøjagtigere Beregning af Forsøgene ses, at de sure Malater vel sønderdeles af Vand, men dog kun partielt, saaledes at de først ved uendelig Fortynding kunne an-

tages at være fuldstændigt spaltede i fri Syre og normalt Salt.

B. Dobbeltsalte.

I sine Undersøgelser over Tartraternes Drejningsevne har Landolt ogsaa bestemt den molekulære Drejningsevne for tre Dobbeltsalte og i alle Tilfælde fundet Størrelser, der ere Middeltallet af de enkelte Saltes Molekularrotation:

$(m)_D$ ved 20° C. (Landolt.)

			Middeltal.	Dobbeltsaltet.
Vinsurt	Kali	64.42		
—	Natron	59.85	62.13	62.34
—	Ammon	63.04	61.45	61.71
—	Kali	64.42	63.73	63.81

Blandt disse Dobbeltsalte forekom det mig at være af størst Interesse at undersøge det vinsure Kali-Natron, da Kalium- og Natriumtartrat begge have en Drejningsevne, der varierer stærkt med Opløsningens Koncentration, men i modsat Retning, saa at Værdierne for de enkelte Salte fjærne sig mere og mere fra hinanden med stigende Koncentration. Hertil krævedes imidlertid først en nøjere Undersøgelse af Drejningsevnen for det normale vinsure Kali.

Det vinsure Kalis optiske Drejningsevne.

Saa vidt mig bekjendt, foreligger der ingen Undersøgelser over Koncentrationens Indflydelse paa Kaliumtartratets Drejningsevne, og jeg har derfor bestemt denne for Opløsninger med 9—54 pCt. Tartrat. Da dette Salt er forholdsvis letopløseligt i fortyndet Vinaand, lod det sig ikke fremstille paa samme Maade som Natriumsaltet, og jeg indskrænkede mig derfor til at opløse

Vinsyre i den beregnede Mængde ren Kalilud¹⁾ og fortynde Opløsningen efterhaanden.

Som den nedenstaaende Tabel viser, er den molekylære Drejningsevne her gennemgaaende større end for det vinsure Natron. Varmegradens Indflydelse er kun ringe, og Drejningsevnen aftager ved Opvarmning for de stærkere Opløsninger, tiltager for de svagere. Koncentrationen har derimod en lignende Indflydelse som for Natriumsaltet, men i modsat Retning, idet Drejningsevnen aftager med stigende Fortynding og konvergerer mod en Værdi, der ligger i Nærheden af Grænseværdien for Natriumsaltet.

Vinsurt Kali, $K_2C_4H_4O_6$.

Opl. Nr.	P $K_2C_4H_4O_6$	p $C_4H_6O_6$	d	C $= Pd$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
15° C.							
1	54.54	36.20	1.4530	79.24	48.65	30.70	69.37
2	36.39	24.16	1.2790	46.55	27.99	30.07	67.95
3	18.09	12.00	1.1270	20.38	11.83	29.02	65.58
4	9.07	6.02	1.0605	9.62	5.45	28.34	64.05
20° C.							
1			1.4500	79.08	48.51	30.67	69.31
2			1.2780	46.51	27.96	30.06	67.93
3			1.1255	20.36	11.88	29.19	65.97
4			1.0595	9.61	5.48	28.49	64.40
25° C.							
1			1.4480	78.97	48.29	30.57	69.09
2			1.2770	46.47	27.90	30.01	67.83
3			1.1235	20.32	11.89	29.26	66.13
4			1.0580	9.59	5.50	28.65	64.74

¹⁾ Ligesom i Forsøgene med Natron (S. 56) lykkedes det mig ikke paa denne Maade at opnaa fuldstændig Neutralisation, hvilket her gav sig til Kjende ved Udskilning af et fint Krystalpulver, der ved nærmere Undersøgelse i Polarimetret viste sig at være surt vinsurt Kali og beregnedes som saadant. (Af 75 Gram Vinsyre udskiltes 1.08 Gram, svarende til 0.87 Gram Vinsyre.) Væsken var efter Udskilningen af dette Bundfald ganske svagt alkalisk.

Af de tre sidste Opløsninger beregnes Formlerne:

$$15^{\circ} \text{ C. } (m)_D = 62.28 + 0.2091 P \div 0.001467 P^2$$

$$20^{\circ} \text{ C. } (m)_D = 62.42 + 0.2405 P \div 0.002449 P^2$$

$$25^{\circ} \text{ C. } (m)_D = 62.97 + 0.2149 P \div 0.002240 P^2.$$

Vinsurt Kali-Natron.

Til Forsøgene over det vinsure Kali-Natrons Drejningsevne anvendtes en Opløsning af surt vinsurt Natron i den ækvivalente Mængde ren Kalilud med Tilsætning af $1/100$ Molekul frit Natron. Resultatet ses af den følgende Tabel, hvor den specif. Drejnings-evne er beregnet for Vinsyre $C_4H_6O_6$.

Vinsyre + KOH + NaOH.

	p $C_4H_6O_6$	d	c $= pd$	α_D	$(\alpha)_D$ for $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
15° C.	24.06	1.2575	30.25	24.83	41.04	61.56
	18.05	1.1870	21.42	17.67	41.25	61.87
	12.03	1.1200	13.47	11.16	41.42	62.13
	6.01	1.0565	6.35	5.24	41.26	61.89
20° C.	24.06	1.2555	30.21	24.81	41.06	61.59
	18.05	1.1855	21.39	17.68	41.32	61.98
	12.03	1.1180	13.45	11.21	41.68	62.52
	6.01	1.0560	6.35	5.25	41.33	61.99
25° C.	24.06	1.2535	30.16	24.83	41.17	61.76
	18.05	1.1830	21.35	17.66	41.37	62.05
	12.03	1.1165	13.43	11.21	41.72	62.58
	6.01	1.0545	6.34	5.23	41.25	61.87

Forsøgene vise en meget ringe Variation med Varmegrad og Koncentration, dog med et kjendeligt Maximum ved et Indhold af 12 pCt. Vinsyre, hvilket sidste tyder paa, at Drejnings-evnen ikke svarer til noget enkelt Stof.

Undersøgelsen om, hvorvidt Seignettesaltet dissocieres i vandig Opløsning, kræver strængt taget Kjendskab til Kaliumsaltets Vandmængde i vandig Opløsning; men den Vandmængde, hvormed Saltet angives at krystallisere ($1/2$ Molekul Vand for 1 Molekul af Tartratet, \approx c. 3.8 pCt.), er saa ringe, at man her kommer Sandheden tilstrækkeligt nær ved at sætte Saltets Molekul til Middeltallet mellem 226 og 235 eller med andre Ord lige stort med Molekultallet for det krystalliserede vinsure Natron 230. Lige mange Molekuler af Natrium- og Kaliumsaltet give da her lige stærke Opløsninger, og den molekulære Drejningsevne for en Blanding af de to Salte i ækvivalente Forhold vilde altsaa ved et givet Indhold af Vinsyre være lig den halve Sum af Værdierne for de enkelte Salte ved samme Vinsyreindhold. Nedenstaaende Tabeller vise en Sammenligning mellem de saaledes beregnede Værdier og de iagttagne for Opløsninger, der indeholde henholdsvis 24, 18, 12 og 6 pCt. Vinsyre.

p $C_4H_6O_6$	Na_2 $(m)_D$	K_2 $(m)_D$	Middeltal	NaK $(m)_D$	Differens.	
15° C.	24.00	55.77	67.92	61.84	61.56	0.28
	18.05	57.36	66.88	62.12	61.87	0.25
	12.00	58.74	65.58	62.16	62.13	0.03
	6.00	59.83	64.05	61.94	61.89	0.05
20° C.	24.00	55.84	67.90	61.87	61.59	0.28
	18.05	57.58	67.15	62.37	61.98	0.39
	12.00	58.95	65.97	62.46	62.52	\div 0.06
	6.00	59.94	64.40	62.17	61.99	0.18
25° C.	24.00	56.07	67.80	61.93	61.76	0.17
	18.05	57.78	67.16	62.47	62.05	0.42
	12.00	59.25	66.13	62.69	62.58	0.11
	6.00	60.44	64.74	62.59	61.87	0.72

Resultatet af disse Forsøg stemmer saa nøje med Beregningen (idet Middelfavgivelsen kun udgjør 0.4 pCt. af Drejnings- evnens Værdi), at der trods de her anvendte store Kon- centrationer kun er en svag Antydning af en ny For- bindelse med en egen Drejningsevne. Det er derfor sandsynligt, at det vinsure Kali-Natron selv i stærkere vandig Opløsning er fuldstændigt sønderdelt i de enkelte Salte.

III. Om Indvirkning af Natron paa nogle normale Natriumsalte.

Natron og vinsurt Natron.

Som tidligere omtalt (S. 57), viser Vinsyren et Maximum af Drejningsevne, naar den neutraliseres med Natron, hvorefter Drejningsevnen atter aftager ved yderligere Tilsætning af Natronlud. Den følgende Tabel viser Resultatet af en Række For- søg, anstillede med surt vinsurt Natron, hvortil der var sat forskjel- lige Mængder af Natronlud, saaledes at den hele Natronmængde udgjorde fra 1.8 til 2.2 Molekuler $NaOH$ for 1 Molekul Vinsyre. Forsøgene anstilledes ved 10° , 20° og $30^\circ C.$, og alle Opløs- ningerne indeholdt 12 pCt. Vinsyre. Maximum af Drejningsevne er særligt udhævet i Tabellen.

Vinsyre + $n NaOH$. (m)_D for $p = 12$.

n	$10^\circ C.$	$20^\circ C.$	$30^\circ C.$
1.80	55.30	55.92	56.46
1.90	56.89	57.69	58.06
1.94	57.49	58.11	58.68
1.98	58.20	58.72	59.16
2.00	58.26	58.74	59.25
2.02	58.32	59.01	59.38
2.06	58.23	59.04	59.41
2.10	58.24	58.84	59.17
2.20	57.37	58.30	58.81

Denne Indvirkning af Natronluden paa det normale Salt, som viser sig ved en Nedgang af Drejningsevnen, afhænger stærkt af Opløsningens Koncentration, og jeg har derfor i de følgende Forsøg varieret Forsøgsbetingelserne ikke alene m. H. t. Varmegrad og Natronmængde, men ogsaa m. H. t. Opløsningernes Styrke.

Den specifikke Drejningsevne (α_D) er i nedenstaaende Tabeller angivet for selve Vinsyren, og den molekulære Drejningsevne (der selvfølgelig i et givet Tilfælde bliver den samme, hvad enten den beregnes af Syrens eller Saltenes specifikke Drejnings-
evne) findes her let ved Multiplication med 1.5.

Vinsyre + 3 NaOH.

	p $C_4H_6O_6$	d	c $=pd$	α_D	$(\alpha)_D$ for $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
15° C.	17.99	1.2330	22.18	14.50	32.70	49.05
	12.00	1.1520	13.82	10.03	36.29	54.43
	6.00	1.0735	6.44	5.01	38.88	58.32
	2.00	1.0230	2.05	1.62	39.60	59.40
20° C.	17.99	1.2310	22.14	14.50	32.76	49.14
	12.00	1.1500	13.80	10.05	36.42	54.63
	6.00	1.0720	6.43	5.05	39.27	58.90
	2.00	1.0220	2.04	1.63	39.78	59.67
25° C.	17.99	1.2290	22.11	14.53	32.86	49.29
	12.00	1.1480	13.78	10.08	36.57	54.85
	6.00	1.0700	6.42	5.08	39.54	59.31
	2.00	1.0210	2.04	1.63	40.00	60.00

Vinsyre + 4 NaOH.

15° C.	18.01	1.2920	23.26	10.90	23.42	35.13
	12.00	1.1885	14.26	9.31	32.63	48.94
	6.00	1.0910	6.54	5.04	38.51	57.76
	2.00	1.0290	2.06	1.65	40.04	60.06

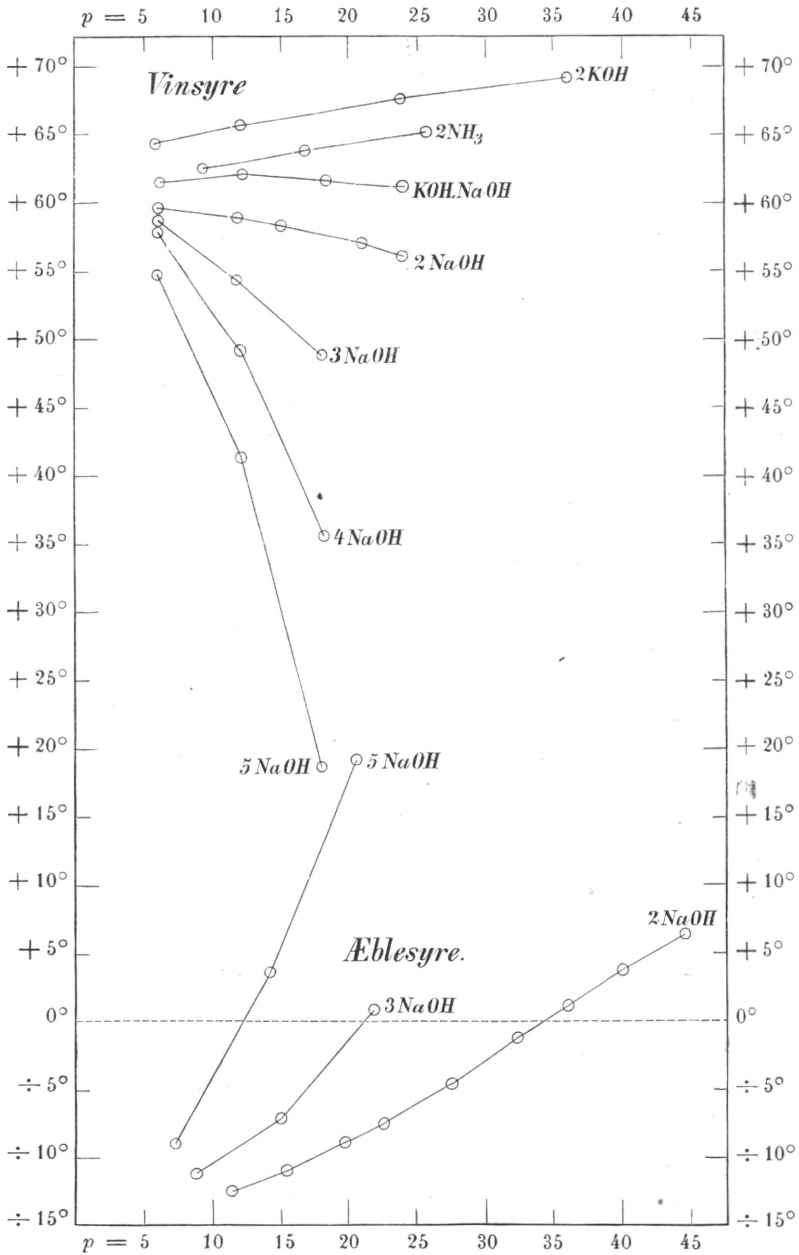
Vinsyre + 4 NaOH.

	p $C_4H_6O_6$	d	c $= pd$	α_D	$(\alpha)_D$ for $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
20° C.	18.01	1.2890	23.21	11.01	23.71	35.56
	12.00	1.1860	14.23	9.35	32.84	49.26
	6.00	1.0895	6.53	5.06	38.73	58.09
	2.00	1.0285	2.06	1.64	39.89	59.83
25° C.	18.01	1.2865	23.17	10.97	23.68	35.52
	12.00	1.1835	14.20	9.37	32.98	49.47
	6.00	1.0875	6.52	5.07	38.88	58.32
	2.00	1.0270	2.06	1.65	40.09	60.13

Vinsyre + 5 NaOH.

15° C.	18.00	1.3490	24.28	6.00	12.34	18.51
	12.00	1.2255	14.71	8.01	27.23	40.84
	6.00	1.1095	6.66	4.87	36.59	54.88
	2.00	1.0350	2.07	1.63	39.48	59.22
20° C.	18.00	1.3460	24.23	6.00	12.38	18.57
	12.00	1.2235	14.68	8.09	27.56	41.34
	6.00	1.1080	6.65	4.86	36.59	54.88
	2.00	1.0340	2.07	1.65	39.80	59.70
25° C.	18.00	1.3435	24.18	6.03	12.46	18.69
	12.00	1.2210	14.65	8.13	27.73	41.59
	6.00	1.1060	6.64	4.88	36.78	55.17
	2.00	1.0325	2.07	1.64	39.69	59.53

Alle disse Forsøg ere udførte med krystalliseret vinsurt Natron. Det ses af Tabellerne, at Værdierne stige med Varmegraden, dog ikke stærkere end for den neutrale Opløsning. Derimod er Koncentrationens Indflydelse her særdeles



stor, som det vil ses af nedenstaaende Oversigtstabel, der indeholder de ved 20° C. fundne Resultater og til Sammenligning de tilsvarende for $n = 2$.

Vinsyre + $n NaOH$. (m)_D ved 20° C.

	$n = 2$	3	4	5
$p = 18$	57.58	49.14	35.56	18.57
12	58.95	54.63	49.26	41.34
6	59.94	58.90	58.09	54.88
2	60.60	59.67	59.83	59.70

Det fremgaar af denne Oversigt, at Virkningen af det samme Overskud af Natron stiger stærkt med Koncentrationen (saa at den mol. Drejningsevne endog i disse Forsøg er bragt ned fra over 60° til 18°.6), medens denne Virkning med stigende Fortynding konvergerer mod 0; ved meget stærk Fortynding frembringer Natronet altsaa kun Neutralisation, om det end er til Stede i stort Overskud, da her kun de stærke Affiniteter kunne gjøre sig gjældende.

De i Tabellen opførte Resultater ere (tilligemed de tilsvarende for vinsurt Kali, vinsurt Kali-Natron og vinsurt Ammon, sml. S. 82) i omstaaende Tavle fremstillede i Kurver, som vise, hvorledes Drejningsevnen varierer med Opløsningens Styrke, idet Abscisserne angive Vinsyreprocent og Ordinaterne den tilsvarende molekulære Drejningsevne. Det vil ses, at Kurverne med aftagende Procentindhold konvergere mod samme Punkt, medens det paa den anden Side er tydeligt, at Natronet i de stærke Opløsninger virker paa en ganske anden Maade end et Stof, der kun formindsker Opløsningens Vandmængde.

Den stærke Nedgang af Drejningsevnen maatte uden Tvivl skyldes Dannelsen af en ny Forbindelse, der enten havde en meget lav Drejningsevne eller endog var venstredrejende. At Natronet kan danne Forbindelser af denne Art med en Hydroxylsyre som Vinsyren, er ganske naturligt, da man kjender andre

Vinsyreforbindelser, hvor 4 Brintatomer ere ombyttede med Metal. (En Forbindelse af denne Art maa vel ogsaa antages at dannes, naar vinsur Kalk opløses i Natronlud, og det er bekjendt, at denne Proces modvirkes ved stærk Fortynding ligesom Natronets Virkning paa det normale Natriumsalt i de her beskrevne Forsøg.) At her virkelig dannes en venstredrejende Forbindelse, er det lykkedes mig at vise ved de følgende Forsøg med stort Overskud af Natron.

Vinsyre + n NaOH. Venstredrejende Opløsninger.

Opl. Nr.	n	p $C_4H_6O_6$	d	c	α_D	$(a)_D$ for $C_4H_6O_6$	$(m)_D$	
10° C.	1	20.0	6.18	1.4060	8.69	$\div 2.34^{\circ}$	$\div 13.49^{\circ}$	$\div 20.23^{\circ}$
	2	29.4	4.76	1.4450	6.88	$\div 2.85$	$\div 20.71$	$\div 31.06$
	3	33.2	4.83	1.4895	7.20	$\div 3.51$	$\div 24.41$	$\div 36.61$
	4	38.9	4.15	1.4840	6.16	$\div 3.13$	$\div 25.44$	$\div 38.16$
20° C.	1			1.3960	8.63	$\div 2.16^{\circ}$	$\div 12.51^{\circ}$	$\div 18.76^{\circ}$
	2			1.4370	6.84	$\div 2.59^{\circ}$	$\div 18.96$	$\div 28.44$
	3			1.4825	7.17	$\div 3.31$	$\div 23.09$	$\div 34.63$
	4			1.4790	6.14	$\div 2.87$	$\div 23.40$	$\div 35.10$
30° C.	1			1.3900	8.59	$\div 1.94^{\circ}$	$\div 11.29^{\circ}$	$\div 16.93^{\circ}$
	2			1.4300	6.81	$\div 2.22$	$\div 16.31$	$\div 24.46$
	3			1.4750	7.13	$\div 3.02$	$\div 21.18$	$\div 31.77$
	4			1.4720	6.11	$\div 2.71$	$\div 22.20$	$\div 33.30$

Forsøgene anstilledes med Opløsninger, der indeholdt 4—6 pCt. Vinsyre og indtil 39 Molekuler Natron. Alle disse Opløsninger vare venstredrejende, Varmegradens Indflydelse var meget kjendelig og gik som sædvanligt i samme Retning som Fortyndingens, idet den forøgede Højredrejningen eller formindskede Venstredrejningen. Ved 10° C. naaedes derfor den stærkeste

Venstredrejning, indtil $(m)_D = \div 38^\circ$, hvilket er en betydeligt større Værdi end den frie Vinsyres Højredrejning.

Natron og æblesurt Natron.

Det var at vente, at Æblesyren, der foruden de to Carbohydroxylgrupper indeholder en Partikel Hydroxyl, ved Overmætning med Natron vilde vise et lignende Forhold som Vinsyren, og Forsøgene have fuldstændigt bekræftet denne Formodning, idet et Overskud af Natron ved høj Koncentration meget væsentligt forandrer den molekylære Drejningsevne (her i positiv Retning), medens denne Overskuddets Virkning ligesom ved Vinsyren aftager med stigende Fortynding, saaledes at Neutralisationen er den eneste Virkning af den alkaliske Base ved uendelig Fortynding.

Det æblesure Natrons optiske Drejningsevne.

Over det normale Salts specifikke Drejningsevne foreligger et Arbejde af G. H. Schneider¹⁾, hvis Resultater vistnok komme Sandheden tilstrækkeligt nær til at kunne anvendes ved nærværende Undersøgelse, men som dog lide af nogen Unøjagtighed, idet den grafiske Konstruktion giver en meget uregelmæssig og ganske usandsynlig Kurve²⁾. Jeg skal derfor, da det muligvis ogsaa for fremtidige Undersøgelser kan have sin Nytte, anføre en ny Række — oprindeligt i andet Øjemed udførte — Bestemmelser af Natriummalatets Drejningsevne ved 20° C. Disse Værdier give en kontinuerlig Kurve, som ved større Koncentrationer nærmer sig meget til en ret Linje, men

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 207, S. 257 ff. og Berichte d. d. chem. Ges. 1880, S. 620.

²⁾ Aarsagen til disse Unøjagtigheder kan til Dels være den, at det æblesure Natrons store Følsomhed for Temperaturforandringer den Gang ikke var bekendt (sml. min Meddelelse om Malaternes Drejningsevne ved forskellige Varmegrader, Berichte d. d. chem. Ges., Bd. 15, S. 441).

Bestemmelserne foreligge desuden i saa stort Antal, at de ligefrem kunne anvendes til Interpolation.

Fremstillingen af det æblesure Natron. Af lige Molekuler fri Æblesyre og Ammoniakvand fremstilledes en Opløsning, der indeholdt omtrent 34 pCt. surt æblesurt Ammon; denne blev fædet med 2 Dele Vinaand og de herved udskilte Krystaller afsugede og skyllede med stærk Vinaand; efter Afsugning af Vinaanden lode de sig da let lufttørre til konstant Vægt. Derefter omkrystalliseredes de ved en Gjntagelse af den forrige Behandlingsmaade, idet de under nogen Opvarmning opløstes i 2 Dele Vand, bundfældedes med Vinaand, o. s. v. Den specifikke Drejningsevne ved 20° C. var i to Forsøg $\div 6^{\circ}.11$ og $\div 6^{\circ}.16$, stemmende med den af Schneiders Formel beregnede Værdi $\div 6^{\circ}.12$. Af dette rene Hydromalat fremstilledes en Opløsning af normalt æblesurt Natron ved Inddampning med den theoretiske Mængde ren Natronlud.

Saa vidt jeg véd, kjender man ingen Vandforbindelse af det æblesure Natron; ved Inddampning af den vandige Opløsning faas en sirupsagtig Masse, der kan være meget sejt og selv ikke ved lang Henstand bliver fast eller udskiller Krystaller. Det er imidlertid lykkedes mig at iagttage Dannelsen af en Vandforbindelse efter 1—3 Maaneders Forløb og senere at fremstille denne hurtigere. Opløsningen af det æblesure Natron blev inddampet til Sirupskonsistens og derefter hensat i en Exsiccator over Svovlsyre; efter en Maanedes Forløb var der indtraadt en Krystallisation i den meget sejge Masse, hvis Sammensætning paa dette Tidspunkt svarede til Formlen $Na_2C_4H_4O_5$, $3.8 H_2O$. Efter Omrøring hensattes den atter i Exsiccatoren og var her efter en Uges Forløb blevet saa haard og fast, at den til Omrøringen anvendte Glasstang ikke kunde udtages; Sammensætningen svarede nu til et Indhold af $3,2$ Molekuler Vand, men de tidligere klare Krystaller vare delvis forvitrede og uigjennemsigtige. Heraf fremgaar da med stor Sandsynlighed, at Vandforbindelsen er sammensat $Na_2C_4H_4O_5$, $4 H_2O$. — Den

krystalliserede Masse blev nu opløst i Vand og den største Del af Opløsningen anvendt til nedenstaaende Bestemmelser af Drejningsevnen, efter at en Inddampning med Svovlsyre havde givet nøjagtigt den til Beregningen svarende Mængde svovlsurt Natron. En mindre Del af Opløsningen blev inddampet i Vandbad til et Indhold af 4 Molekuler Vand og derefter holdt omtrent ved denne Sammensætning (ved skiftevis at hensættes i fri Luft og i Exsiccator) i 3 Maaneder, uden at nogen Krystallisation var synlig; derefter blev Massen jævnlgt omrørt og var da efter en Uges Forløb krystalliseret og saa haard, at Skaalen maatte knuses, for at Saltet kunde udtages. Det var nemlig Hensigten at anvende en Del af dette krystalliserede Salt til en hurtigere Fremkaldelse af Krystallisationen i en ny Portion, men det viste sig, at det i Luften endnu svævende fine Krystalpulver var tilstrækkeligt til at fremkalde Krystallisationen, thi da en Opløsning af æblesurt Natron inddampedes paa samme Maade som tidligere, var denne allerede paa Vandbadet overtrukket med en tynd Krystalhinde, da Sammensætningen $Na_2C_4H_4O_5$, $4H_2O$ omtrent var naaet, og ved Omrøring nogle Gange og Henstand i Exsiccator mellem hver Omrøring opnaaedes Krystallisation af Hovedmassen i Løbet af 2—3 Dage. — Massens Sejghed er aabenbart her en væsentlig Hindring for Krystallisationen, hvorfor denne fremmes ved jævnlig Omrøring; men da jeg ikke har havt Lejlighed til at fortsætte disse Forsøg, maa det staa hen, hvorvidt dette Middel alene kan tilvejebringe en hurtig Krystallisation af det æblesure Natron; at det i Forbindelse med den paa Overfladen kunstigt fremkaldte Krystallisation formaar at gjøre det, fremgaar af det sidst omtalte Forsøg.

Bestemmelsen af Drejningsevnen gav følgende Resultater:

Æblesurt Natron, $Na_2C_4H_4O_5$ ved $20^\circ C$.

Højredrejende Opløsninger.

P $Na_2C_4H_4O_5$	p $C_4H_6O_5$	d	C $= Pd$	α_D	$(\alpha)_D$ for $Na_2C_4H_4O_5$	$(m)_D$
59.20	44.57	1.4825	87.76	+ 6.70	+ 3.82	+ 6.79
57.43	43.23	1.4615	83.94	+ 5.63	+ 3.35	+ 5.96
53.31	40.13	1.4270	76.08	+ 3.60	+ 2.37	+ 4.22
47.75	35.95	1.3725	65.54	+ 0.89	+ 0.68	+ 1.21

Venstredrejende Opløsninger.

42.90	32.29	1.3320	57.14	÷ 0.89	÷ 0.78	÷ 1.38
36.69	27.62	1.2750	46.78	÷ 2.37	÷ 2.54	÷ 4.52
33.90	25.52	1.2525	42.46	÷ 2.76	÷ 3.26	÷ 5.80
29.93	22.53	1.2200	36.51	÷ 3.10	÷ 4.24	÷ 7.56
25.85	19.46	1.1880	30.71	÷ 3.17	÷ 5.16	÷ 9.19
20.00	15.05	1.1425	22.85	÷ 2.83	÷ 6.20	÷ 11.04
15.00	11.29	1.1040	16.56	÷ 2.30	÷ 6.94	÷ 12.36

I det anførte Arbejde giver Schneider som den sandsynligste Ligning for Natriummalatets specifikke Drejningsevne ved $20^\circ C$.

$$(\alpha)_D = 15.202 \div 0.3322 q + 0.0008184 q^2,$$

hvor q som sædvanligt betegner Vandmængden, her altsaa $100 \div P$.

En Sammenstilling af de paa denne Maade beregnede Værdier med de ovenfor fundne viser følgende:

P	q	$(\alpha)_D$ Schneider.	$(\alpha)_D$ Thomsen.	Differens
59.20	40.80	+ 3.01	+ 3.82	÷ 0.81
57.43	42.57	+ 2.54	+ 3.35	÷ 0.81
53.31	46.69	+ 1.47	+ 2.37	÷ 0.90
47.75	52.25	+ 0.07	+ 0.68	÷ 0.61
42.90	57.10	÷ 1.10	÷ 0.78	÷ 0.32
36.69	63.31	÷ 2.55	÷ 2.54	÷ 0.01
33.90	66.10	÷ 3.18	÷ 3.26	+ 0.08
29.93	70.07	÷ 4.06	÷ 4.24	+ 0.18
25.85	74.15	÷ 4.93	÷ 5.16	+ 0.23
20.00	80.00	÷ 6.14	÷ 6.20	+ 0.06
15.00	85.00	÷ 7.13	÷ 6.94	÷ 0.19

Afvigelsen er altsaa temmelig stor for de stærke Opløsningers Vedkommende.

Forsøg med Overskud af Natron.

I de følgende Forsøg bestemtes Drejningsevnen ved et Overskud af henholdsvis 1 og 3 Molekuler Natron. Opløsningerne fremstillede af æblesurt Natron og den beregnede Mængde ren Natronlud.

Æblesyre + 3 NaOH ved 20° C.

P $Na_2C_4H_4O_5$	p $C_4H_6O_5$	d	C $= Pd$	a_D	$(\alpha)_D$ for $Na_2C_4H_4O_5$	$(m)_D$
28.93	21.77	1.2905	37.33	+ 0.28	+ 0.37	+ 0.66
19.23	14.48	1.1870	22.83	÷ 1.85	÷ 4.05	÷ 7.21
10.94	8.23	1.1025	12.06	÷ 1.58	÷ 6.56	÷ 11.68

Æblesyre + 5 NaOH ved 20° C.

27.23	20.50	1.4190	38.64	+ 8.30	+ 10.74	+ 19.12
18.71	14.09	1.2800	23.96	+ 0.95	+ 1.99	+ 3.54
9.38	7.06	1.1345	10.64	÷ 1.08	÷ 5.09	÷ 9.06

En Sammenstilling af de her fundne Værdier og tilsvarende for den neutrale Opløsning (beregnete af Tabellen S. 77) viser følgende:

Æblesyre + n NaOH. $(m)_D$ ved 20° C.

	$n = 2$	3	5
$p = 21.77$	÷ 7.96	+ 0.66	
20.50	÷ 8.61		+ 19.12
14.48	÷ 11.24	÷ 7.21	
14.09	÷ 11.38		+ 3.54
8.23		÷ 11.68	
7.06			÷ 9.06

Den sidste Tabel viser tydeligt, hvorledes et Overskud af Natronlud her forøger Højredrejningen og formindsker Venstredrejningen, og at denne Virkning er meget stærk ved høj Koncentration, men aftager med stigende Fortynding. Den grafiske Konstruktion af disse Værdier paa Tavlen S. 71 viser Forholdet endnu tydeligere.

Natron og chinasurt Natron.

Chinasyren, $C_7H_{12}O_6$, er en enbasisk Syre, der foruden Carbohydroxylgruppen indeholder 4 Hydroxylpartikler, og det var at vente, at den ved Overskud af Natron vilde forholde sig paa lignende Maade som Vinsyren. Efter Hesses Angivelse skal Chinasyren, der er venstredrejende, for Koncentrationer fra $c = 2$ til $c = 10$ ved $15^\circ C.$ have en specifik Drejningsevne $(\alpha)_D = \div 43.9$, hvilket giver $(m)_D = 84.29$. Den af mig undersøgte Syre gav samme Middelværdi ved $20^\circ C.$ for et Procentindhold fra 10—30. Forsøgene med fri Chinasyre, med chinasurt Natron og med et Overskud af $4 NaOH$ gave følgende Resultat:

Chinasyre ved $20^\circ C.$

p	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
29.50	1.2220	33.09	$\div 29.18$	$\div 44.09$	$\div 84.65$
19.74	1.0780	21.28	$\div 18.73$	$\div 44.03$	$\div 84.54$
9.93	1.0365	10.29	$\div 8.98$	$\div 43.64$	$\div 83.79$

Chinasyre + $NaOH$ ved $20^\circ C.$

$C_7H_{12}O_6$	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
38.62	1.2460	48.12	$\div 43.71$	$\div 45.41$	$\div 87.19$
23.98	1.1435	27.42	$\div 24.97$	$\div 45.52$	$\div 87.40$
11.19	1.0625	11.88	$\div 10.75$	$\div 45.23$	$\div 86.84$

Chinasyre + 5 NaOH ved 20° C.

p	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
$C_7H_{12}O_6$					
11.18	1.1700	13.08	$\div 12.73^{\circ}$	$\div 48.64^{\circ}$	$\div 93.39^{\circ}$
8.37	1.1260	9.42	$\div 9.02$	$\div 47.86$	$\div 91.89$
5.56	1.0815	6.01	$\div 5.61$	$\div 46.66$	$\div 89.59$

Den neutrale Opløsning af chinasurt Natron viste altsaa for et Indhold af 11—38¹/₂ pCt. Chinasyre næsten konstant Drejningsevne. Dette er her af Betydning, da Resultatet af Forsøgene med Overskud af Natron saaledes ikke kompliceres ved Ændringen af Opløsningens Vandmængde. Overskud af Natron bevirker en Forøgelse af Venstredrejningen, og Virkningen af samme Overskud stiger ligesom for Vinsyre og Æblesyre med Koncentrationen, medens den konvergerer mod 0 ved stigende Fortynding.

Natron og kamfersurt Natron.

Som Supplement til ovenstaaende Resultater anføres her en ældre Forsøgsrække over Kamfersyrens Forhold til Natron; disse Forsøg blev anstillede uden Temperaturregulator, og Tallene kunne derfor ikke gjøre Fordring paa fuld Nøjagtighed. Kamfersyren, $C_{10}H_{16}O_4$, er en tobasisk Syre, der ikke indeholder Alkoholhydroxyl, og det var derfor ikke sandsynligt, at et Overskud af Natron her skulde virke paa samme Maade som overfor de tidligere omtalte Syrer. I fri Tilstand har Kamfersyren, opløst i Vand eller Eddikesyre, en specifik Drejningsevne $(\alpha)_D = +46^{\circ}$, men ved Neutralisation gaar denne ned til omtrent 20°.

Koncentrationens Indflydelse paa Drejningsevnen for den neutraliserede Syre og Virkningen af et Overskud af Natron ses af de nedenstaaende Forsøg. Betegnelserne p og $(\alpha)_D$ gjælde her selve Syren.

Som den øverste Forsøgsrække viser, stiger den neutrali-

serede Syres Drejningsevne noget med Koncentrationen, og denne Variation er tilstrækkelig til at forklare den ringe Stigning, som finder Sted ved et større Overskud af Natron; en omtrentlig Beregning, hvorved der ses bort fra et Indhold af kemisk bundet Vand saa vel i Natronet som i Saltet, fører nemlig til Talstørrelserne i sidste Spalte, der ikke afvige meget fra de direkte fundne.

Kamfersyre + 2 NaOH ved omtrent 20° C.

<i>p</i>	<i>d</i>	<i>c</i>	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
8.96	1.054	9.44	3.93 ^o	20.83 ^o	41.66 ^o
5.94	1.036	6.15	2.48 ^o	20.18	40.36
4.08	1.024	4.18	1.66	19.79	39.58

Kamfersyre + 3 NaOH.

						Beregnet.
8.95	1.075	9.62	4.07 ^o	21.18 ^o	42.36 ^o	42.36 ^o
6.04	1.048	6.33	2.60	20.49	40.98	40.83
4.31	1.035	4.46	1.78	19.93	39.86	39.94

Kamfersyre + 4 NaOH.

						Beregnet.
7.82	1.082	8.46	3.62 ^o	21.40 ^o	42.80 ^o	42.33 ^o
5.92	1.061	6.28	2.62	20.89	41.74	41.19
4.46	1.046	4.67	1.91	20.44	40.88	40.33

I det foregaaende er saaledes vist, at Syrer og Alkalier ogsaa i vandig Opløsning i mange Tilfælde kunne udøve en kemisk Virkning paa de tilsvarende normale Salte, saaledes at der under partiel Omsætning af Bestanddelene i Opløsningen dannes nye Forbindelser, men at disse i alle de undersøgte Tilfælde sønderdeles mere og mere ved stigende Fortynding, saa

at man ved den uendelige Fortynding naar til simple Forhold.

Et andet Punkt, hvor en saadan simplificerende Virkning af Fortyndingen viser sig, træffer man ved Beregningen af den molekylære Drejningsevne for de normale Salte. Medens nemlig denne ved stærke Opløsninger kan variere meget med Metallet, saa at t. Ex. Vinsyre ved at neutraliseres med Kali kan faa en ganske anden Drejningsevne end ved Neutralisation med Natron, nærme Værdierne sig mere og mere til hinanden med stigende Fortynding. Det vinsure Ammon, hvis molekylære Drejningssevne falder imellem Værdierne for Kalium- og Natriumsaltet, viser et lignende Forhold. En Opløsning af vinsurt Ammon, der indeholdt et ganske ringe Overskud af Basen (0.04 Molekul), viste nemlig ved 20° C. følgende Værdier for Drejningsevnen:

Vinsurt Ammon ved 20° C.

p $C_4H_6O_6$	$(\alpha)_D$ $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
25.52	43.63	65.44
16.84	42.73	64.09
9.03	41.91	62.86

Heraf lade sig let andre Værdier beregne, da den grafiske Konstruktion fører til en ret Linje. I den følgende Tabel ere de beregnede Værdier for et Indhold af 24 og 12 pCt. Vinsyre samt Grænseværdien for $p = 0$ sammenstillede med de tilsvarende for Kalium- og Natriumsaltet.

Vinsure Salte. $(m)_D$ ved 20° C.

	$p = 24$	12	0
K_2	67.90 ^o	65.97 ^o	62.42 ^o
Am_2	65.20	63.33	61.44
Na_2	55.84	58.95	60.56

Tavlen paa S. 71, der foruden Kurverne for Natriumforbindelserne tillige indeholder en grafisk Fremstilling af Værdierne for Kalium- og Ammoniumtartratet, viser tydeligt, hvorledes alle disse Størrelser nærme sig til hinanden med stigende Fortynding.

Schneiders ovenfor omtalte Undersøgelser vise det samme for Æblesyrens Vedkommende, som det vil ses af de deraf beregnede Grænseværdier:

Æblesure Salte. $(m)_D$ ved 20° C.

	$p = 100$	$p = 0$
K_2	+ 6.34	÷ 15.35
Na_2	+ 27.06	÷ 17.52
Am_2	÷ 5.58	÷ 15.00

For Kamfersyren, hvis molekylære Drejningsevne i de normale Salte i øvrigt ikke varierer meget, træffe vi den samme Ligestorhed. Af Landolts Formler¹⁾ beregnes nemlig for $(m)_D$ ved $p = 0$

$$\begin{aligned}
 K_2 & \dots \dots \dots 39.70 \\
 Na_2 & \dots \dots \dots 40.55 \\
 Am_2 & \dots \dots \dots 39.72
 \end{aligned}$$

Disse ere imidlertid ikke de eneste Tilfælde, hvor Fortyndingen simplificerer Forholdene. Jeg har tidligere vist Tilstedeværelsen af en anden Lovmæssighed ved uendelig Fortynding, idet Kulhydraterne i vandig Opløsning have en molekylær Drejningsevne, der med stigende Fortynding konvergerer mod simple Multipla af en fælles Konstant, og paa lignende Maade forholde Chinaalkaloiderne sig i vinaandig Opløsning²⁾. Saadanne simple For-

¹⁾ Opt. Drehungsvermögen, S. 225.

²⁾ Tidsskr. f. Physik og Chemi 1881, S. 1 og 77. Berichte d. d. chem. Ges. Bd. 13 og 14. Derimod vise de ovenfor beskrevne Undersøgelser over Vinsyre og Chinasyre (bl. a. Iagttagelsen af Koncentrationens store Indflydelse paa Tartraternes Drejningsevne), at den af mig foreslaaede toledede Formel er uanvendelig paa disse Syrers Salte.

hold lade sig derimod vanskeligere paavise, hvor Drejningsevnen varierer stærkt med Varmegraden; det kan imidlertid her bemærkes, at Varmen, saa vidt mig bekjendt, i alle de nøjere undersøgte Tilfælde, hvor den spiller nogen væsentlig Rolle, virker i samme Retning som Fortyndingen, og begges Indflydelse er vistnok af kemisk Natur. Herpaa tyde ogsaa Talforholdene, idet Molekularrotationen for de Stoffer, hvis Drejningsevne er meget afhængig af Varmegraden, ved en Forandring af denne kan overskride Grænsen mellem Højre- og Venstredrejning ganske paa samme Maade som enhver anden Grænse¹⁾, hvilket tyder paa en Ændring af den kemiske Ligevægt i Opløsningen og ikke paa nogen fysisk Virkning. Under denne Forudsætning vilde der da ogsaa i visse Tilfælde kunne være Tale om at søge de Værdier, mod hvilke Drejningsevnen konvergerer med stigende Varmegrad.

Jeg benytter Lejligheden til at udtale min Tak til Direktionen for Carlsbergfondet, der ved en større Understøttelse har sat mig i Stand til at udføre de i denne og tidligere Afhandlinger meddelte Undersøgelser over den optiske Drejningsevne.

¹⁾ Sml. min Undersøgelse over Varmens Indflydelse paa Æblesyrens og Malaternes optiske Drejningsevne. Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 15, S. 441.
