

Die Rotationsdispersion von Deuteriumoxyd im Ultraviolett

Autor(en): **Hagenbach, Aug.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **9 (1936)**

Heft VII

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110647>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Rotationsdispersion von Deuteriumoxyd im Ultraviolett

von **Aug. Hagenbach.**

(24. VIII. 36.)

Inhalt: Im Ultraviolett von 5461—2655 wurde die magnetische Drehung des schweren Wassers mit der des leichten verglichen. Die Abnahme der Drehung beträgt rund 4%, nimmt aber mit abnehmender Wellenlänge etwas zu.

Die magnetische Drehung von schwerem Wasser (D_2O) wurde mit dem Polarisationspektroskop¹⁾, das ich 1930 im einzelnen beschrieben habe, von $\lambda = 5461—2655$ photographisch aufgenommen und ausgemessen. Der Apparat repräsentiert einen Spektralapparat, bei dem das eintretende Licht beim Durchgang durch ein Foucaultsches Prisma polarisiert wird, während es nachher beim Passieren der beiden Kristallprismen (Kalkspath und Quarz) analysiert wird. Durch Schwenken der Prismen um die Kollimatorachse entstehen auf dem Film lange Spektrallinien, die je nach Stellung von Polarisator an einer Stelle ausgelöscht werden. Hinter dem Polarisator wird die zu untersuchende Substanz in einer Röhre mit planparallelen Endplatten in eine Magnetspule gebracht. Die Auslöschstellen für jede Wellenlänge liegen nun verschoben und dienen zur Messung der Drehung.

Das untersuchte schwere Wasser wurde von den Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab Oslo geliefert und hatte ein spez. Gewicht von $d_{4}^{20} = 1,1049$ und einen Gehalt von 99,6% D_2O .

Wir ermittelten den Unterschied der Drehung für schweres und leichtes Wasser dadurch, dass wir unter möglichst gleichen Bedingungen je eine Aufnahme mit schwerem und leichtem Wasser machten. Die beiden Substanzen wurden im gleichen Gefäß an dieselbe Stelle in der Magnetspule gebracht, bei gleichem Magnetfeld und Expositionsdauer, bei identischer Spaltbreite und Spaltlänge durchgeführt. Auch die Temperaturen waren annähernd gleich. Da früher mit dem nämlichen Apparat von E. MIESCHER²⁾ unter Verwendung der gleichen Verschlussplatten für dieselben Linien (Quarzquecksilberlampe) die Rotationsdispersion für H_2O gemessen worden ist, so haben wir aus den Änderungen der Dre-

¹⁾ A. HAGENBACH, H. P. A. 3, 168, 1930.

²⁾ E. MIESCHER, H.P.A. 4, 398, 1931.

hungen leichtes gegen schweres Wasser die Rotationsdispersion für D_2O aus den MIESCHER'schen Zahlen berechnet.

Von den verschiedenen Aufnahmen wurden zwei Paare sorgfältig ausgemessen, doch geben wir hier die Ergebnisse der Ausmessung nur des besten Filmpaares, bei dem die Auslöschstellen am schärfsten ausgeprägt und zudem die zufälligen photographischen Störungen klein waren. Bei allen photographischen Methoden, bei denen Intensitätsschätzungen vorgenommen werden, spielen Störungen auf den Filmen (Schleier, zufällige örtliche Verunreinigungen, Schichtfehler etc.) leicht eine erhebliche Rolle.

Die experimentellen Bedingungen waren folgende: Die Röhre aus Glas war mit zwei 0,5 mm dicken Platten aus geschmolzenem Quarz verschlossen. Sie waren seinerzeit aus vielen ausgesucht und gaben gute Auslöschstellen. Die Länge der Röhre betrug 20,1 cm. Die Öffnung wurde auf beiden Seiten auf 0,9 mm Durchmesser abgeblendet um Reflexionen an der Wand zu vermeiden. Gegeneinander haben die Platten einen kleinen Keilwinkel, um mehrfach Reflexionen zu eliminieren. Das Magnetfeld betrug bei 10,0 Amp. 555 Gauss. Der Strom wurde beständig durch ein Präzisionsampèremeter von Siemens kontrolliert und wenn notwendig mittels eines Widerstandes nachgestellt. Die Aufnahme wurde erst begonnen, nachdem die Strom- und Temperaturverhältnisse konstant waren. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie. Auch die Lichtquelle, eine Quarzquecksilberlampe mit Längsdurchsicht wurde durch Volt- und Ampèremeter kontrolliert. Die Spaltlänge von 3 mm und einer Breite von 0,1 mm erwiesen sich als günstig. Die Belichtungszeit betrug $2\frac{1}{2}$ Stunden und der Schwenkungswinkel wurde auf 21° gestellt. Die Magnetspule hatte innen einen Mantel mit zirkulierendem Wasser, dessen Temperatur an der Eintritts- und Austrittsstelle gemessen wurde. Durch die Wassergeschwindigkeit und durch einen Heizdraht konnte die Temperatur auf wenige Zehntel Grad während einer Aufnahme konstant gehalten werden. Zwischen Ein- und Austritt war die Temperaturdifferenz rund 2° . Die mittlere Temperatur bei der Aufnahme mit H_2O betrug $18,6^\circ$ und bei D_2O $19,3^\circ$. Da der Temperatureinfluss pro Grad weniger als 0,0001 ist, kann man die beiden Zahlen ohne weiteres miteinander vergleichen.

Während oder vor der Aufnahme wurden auf dem Film 6 Marken in ungefähr gleichen Abständen angebracht, indem man bei ruhendem Apparat in verschiedenen Stellungen den Längsspalt in einen scharfen Querspalt verwandelte, kurze Zeit expониerte und die Position auf dem Teilkreis auf $0,01^\circ$ genau ablas.

Dadurch erhielt man scharfe Marken senkrecht zu den Spektrallinien, deren Lage im Winkelmass nun bekannt war. Durch Messen der Distanzen der Marken ergab sich der Masstab. Er betrug $1 \text{ cm} = 0,875^\circ$. Das Ausmessen der Filme geschah durch Auflegen auf gutes Millimeterpapier. Die Distanzen einer Auslöschstelle von der Marke links und rechts wurden ermittelt und daraus ihre Lage im Winkelmass ermittelt. Die Genauigkeit ist nicht bei allen Linien gleich, weil je nach der Intensität der Linie die Auslöschstelle scharf oder breit sein kann. Der Fehler der Einzelbeobachtung lag unter $0,02^\circ$.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Rubrik in Tab. 1 gibt die Wellenlängen des Hg-Spektrums. Die zweite enthält die gemessenen Wellenlängendifferenzen in Graden für die auf den Filmen abgelesenen Drehungen für leichtes und schweres Wasser (99,6)%₀. Die dritte enthält die Zahlen umgerechnet in Minuten pro Längeneinheit und 1 Gauss, in der vierten findet man die Verdetkonstanten für schweres Wasser (99,6% D₂O). Als Grundlage dienten die Verdetkonstanten für leichtes Wasser, wie sie MIESCHER mit demselben Apparat für die gleichen Wellenlängen ermittelt hatte. MIESCHER hat für seine Berechnungen als Basis die absolute Bestimmung von RODGER und WATSON¹⁾ für Na bei 20° C 0,01309 genommen. Die Zahlen von MIESCHER sind nur dreistellig, unsere relativen Zahlen, die nur durch Differenzmessung entstanden sind, haben natürlich grössere Genauigkeit. Die fünfte Kolumne enthält die prozentuelle Änderung zwischen H₂O und D₂O gegen die Drehung von H₂O.

Die gemessenen Zahlen bedürfen des Ausgleichs. Durch graphisches Verfahren (Kurve) wurden die Werte von $\Delta\omega'$ ausgeglichen und in Tab. 2 unter $\Delta\bar{\omega}'$ wiedergegeben. Daneben sind diese Werte umgerechnet auf Minuten Zentimeter Gauss ($\Delta\bar{\omega}$). Ferner ist eine Korrektur notwendig von 99,6% auf 100% D₂O. F.G.SLACK²⁾ hat für die beiden Wellenlängen Hg 5461 und Na 5893 die Drehungen okular für schweres Wasser gemessen zu 0,014791 und 0,012554 bezogen auf die Drehung der D-Linie für H₂O bei 20° 0,013067. Entsprechend der Umrechnung von SLACK von 99,7% D₂O auf 100% habe auch ich die Umrechnung durchgeführt. Die Korrektur beträgt für die grösste Drehung 15 Einheiten der letzten Stelle. Unter Berücksichtigung dieser Korrekturen habe ich die Differenzen der Drehungen leichtes gegen schweres

1) RODGER und WATSON, Zeitschr. phys. Chem. **19**, 357, 1896..

2) F. G. SLACK, Phys. Rev. **46**, 945, 1934.

Wasser $\Delta\bar{\omega}_{100}$, ferner die Verdetkonstanten für schweres Wasser $\bar{\omega}_{100}$ und die relative Änderung $\frac{\Delta\bar{\omega}_{100}}{\omega_{H_2O}}$ in den letzten drei Rubriken zusammengestellt.

Tabelle 1.

Wellenlängen λ (Hg)	Gemess. Winkel- differenzen (H_2O-D_2O) $\Delta\omega'$	Umge- rechnet in Minuten, Zentime- ter, Gauss $\Delta\omega$		Verdet- konstan- von D_2O ω	Relative Änderung $\frac{\Delta\omega}{\omega_{H_2O}}$
2655	0,703	0,003781		0,084219	4,49
2753	0,691	0,003716		0,075384	4,92
2804	0,631	0,003394		0,071506	4,74
2894	0,559	0,003006		0,065694	4,59
3023	0,423	0,002275		0,058825	3,86
3132	0,422	0,002270		0,053320	4,25
3342	0,349	0,001877		0,046323	4,05
3652	0,294	0,001581		0,036319	4,35
4047	0,154	0,000828		0,028928	2,86
4359	0,151	0,000812		0,024288	3,34
5461	0,138	0,000742		0,014758	5,00

Tabelle 2.

Wellen- längen λ	$\Delta\omega'$ gra- phisch ausgegli- chen $\Delta\bar{\omega}'$	In Min. Zentim. Gauss $\Delta\bar{\omega}$	Korrigiert von 99,6% auf 100% D_2O $\Delta\bar{\omega}_{100}$	Verdet- konstant. von D_2O korrigiert $\bar{\omega}_{100}$	Prozen- tuelle Än- derung $\frac{\Delta\bar{\omega}_{100}}{\omega_{H_2O}}$
2655	0,724	0,003894	0,003909	0,084091	4,44
2753	0,689	0,003705	0,003719	0,075281	4,70
2804	0,602	0,003238	0,003251	0,071649	4,34
2894	0,537	0,002888	0,003900	0,065800	4,20
3023	0,482	0,002592	0,002602	0,058498	4,25
3132	0,422	0,002270	0,002279	0,053311	4,08
3342	0,344	0,001850	0,001858	0,045312	3,93
3652	0,262	0,001409	0,001415	0,036485	3,73
4047	0,190	0,001012	0,001017	0,028783	3,41
4359	0,159	0,000855	0,000859	0,024241	3,42
5461	0,120	0,000645	0,000648	0,014852	4,18

Rotationsdispersion von schwerem Wasser im Ultraviolett.

Unsere Messungen schliessen an die von SLACK gefundenen gut an. Er rechnet als relative Änderung 3,93%, was mit unseren

Werten in befriedigender Übereinstimmung ist. Ein Mittelwert aller $\frac{\Delta \bar{\omega}_{100}}{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}$ ergibt 4,06. Doch scheint uns, dass die relative Änderung nicht konstant ist, sondern nach kleinen Wellenlängen etwas zunimmt.

Wie schon bemerkt, haben unsere Angaben der Verdetkonstanten von D_2O die Absolutbestimmung von RODGER und WATSON für die D-Linie und die relativ dazu ermittelten Werte für die Rotationsdispersion von H_2O nach MIESCHER zur Basis. Absolute Bestimmungen für die Drehung der Natriumlinie in H_2O liegen noch mehrere vor (ARONS¹), QUINCKE²), SIERTSEMA³), AGERER⁴)). Von den Messungen der Dispersion im Ultraviolett von leichtem Wasser sind zwei neue zu nennen, nämlich G. BRUHAT und A. GUINIER⁵), welche nach einer photoelektrischen Methode gemessen haben und von J. T. PIERCE und R. W. ROBERTS⁶), die sich der photographischen Methode bedienen. Letztere vermehren die Zahl der Dispersionsformeln um eine, die die gemessenen Werte sehr genau wiedergibt.

Bei unsern Aufnahmen und Ausmessungen waren die Herren MIESCHER, GRÄFLIN und ROSENTHALER behilflich, was ich gerne mit Dank anerkenne.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

¹) ARONS, Wied. Ann. **24**, 180, 1885.

²) QUINCKE, Wied. Ann. **24**, 609, 1885.

³) SIERTSEMA, Zittingsverl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam **5**, 131, 1897.

⁴) AGERER, Wien. Ber. **114** (2a), 830, 1905.

⁵) BRUHAT und GUINIER, Journ. Phys. **4** (7), 691, 1933, und BRUHAT, Journ. Phys. **5** (7), 152, 1934.

⁶) PIERCE und ROBERTS, Phil. Mag. **21** (7), 164, 1936.
