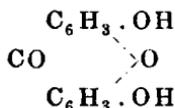


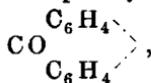
Die Formel ist nach der Darstellung des Diacetyloxanthons nicht mehr haltbar. Auch spricht das Verhalten des Reductionsproduktes mittelst Natriumamalgam mehr für eine hydrochinonartige, als für eine dem Resorcin entsprechende relative Stellung der Sauerstoffatome in den Benzolkernen; dazu kommt, dass Baeyer beim Schmelzen des Euxanthons mit Kali in der That Hydrochinon erhielt.

Wir glauben daher, dass das letztere Bioxyl des Benzols zu Grunde zu legen ist und dass die Constitution des Euxanthons ihren Ausdruck in der Formel

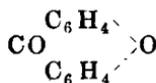


findet.

Mit derselben lässt sich Alles erklären. Das Reductionsprodukt durch Zinkstaub ist als Carbodiphenylen



das Oxydationsprodukt desselben als Carbodiphenylenoxyd



und das Euxanthon selbst als ein Carbonein des Hydrochinons zu bezeichnen.

Synthetische Versuche haben bisher keinen bestimmten Erfolg gehabt.

Wir haben 2 Mol. Hydrochinon mit 1 Mol. Oxalsäure und Schwefelsäure bei 120—160° im Oelbade behandelt, die Schmelze mit Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Es fallen rothe Flocken aus.

Die Reaction von Schwefelsäure auf Oxalsäure und Resorcin haben wir auch versucht, aber nicht weiter verfolgt, da sich aus dem Einwirkungsprodukt nichts Krystallisirtes abscheiden liess.

Inzwischen hat Claus¹⁾ darüber Näheres mitgetheilt und gezeigt, dass kein Euxanthon entsteht. Wir denken, die Synthese auf anderen Wegen noch weiter zu versuchen.

362. B. Tollens: Ueber die spezifische Drehung des Rohrzuckers. (Eingegangen am 18. Juli; verl. in der Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Eug. Sell.)

In meiner letzten Mittheilung über die spezifische Drehung der Glycose²⁾ wies ich auf die Wichtigkeit hin, die Grösse der Drehung, welche die Zuckerarten der Ebene des polarisirten Lichtes er-

¹⁾ Claus, diese Berichte X, 1305.

²⁾ Diese Berichte IX, 1538.

theilen, von neuem genau zu bestimmen, indem es sich durch die Untersuchungen von Landolt ¹⁾, von Hesse ²⁾ und durch meine an der Glycose erhaltenen Resultate mit Sicherheit gezeigt hat, dass diese drehende Kraft nicht, wie früher meist angenommen ³⁾, eine feste bestimmte Grösse ist, sondern eine mit der Menge und der Natur des Lösungsmittels in gewissen Grenzen wechselnde. So schwankte die specifische Drehung der Glycose (Traubenzucker) zwischen 53° in verdünnten Lösungen und 57.8° in 90—91 procentigen Lösungen, während sich für die 100 procentige Lösung oder die wasserfreie Glycose 58.7° berechnen.

Auch der Rohrzucker zeigt ähnliche, wenn auch weniger hervortretende Schwankungen, wenn man ihn in mehr oder weniger concentrirter Lösung untersucht, und eine genaue Erforschung dieser Eigenschaften ist von Werth wegen der allgemein gebräuchlichen Art der Bestimmung des Rohrzuckers durch Polarisation, welche natürlich genaue Kenntniss der drehenden Kraft desselben bei jeder Concentration der Lösungen als erste Bedingung verlangt.

Abgesehen von der mit der Concentration der Rohrzuckerlösungen eintretenden Aenderung (oder vielleicht zum Theil dadurch bedingt) finden sich in der Litteratur zahlreiche Angaben über die Grösse der Drehung, welche der Rohrzucker der Ebene des polarisirten Lichtes ertheilt, die meisten liegen jedoch zwischen 66 und 67° , während u. A. die Angaben von Arndtsen ⁴⁾ von Girard und de Luynes ⁵⁾ und von Calderon ⁶⁾ und einige der von Hesse an verdünnten Lösungen erzielten Resultate 67° überschreiten, und meist wird wohl 66.4 — 66.6° als $(\alpha)^D$ oder die spec. Drehung des Rohrzuckers für das Licht der Natriumflamme angeführt. So giebt Wild ⁷⁾ für $(\alpha)^D$ 66.417° und Tuchschildt ⁸⁾ acceptirt diese Zahl.

Um möglichst reinen Rohrzucker zu erhalten, habe ich käuflichen weissen Kandiszucker (aus derselben Quelle wie Zucker No. 19 der unten befindlichen Tabellen) im Wasserbade in möglichst wenig Wasser gelöst und nach dem allmählig unter Umrühren erfolgten Krystalli-

1) Diese Berichte VI, 1078; IX, 901.

2) Annal. d. Chemie 176, 89, 189.

3) Variable specifische Drehung der Weinsäure ist von Biot genau beschrieben worden und auch am Rohrzucker ist sie von ihm (Mémoires de l'Académie de l'Institut 13, p. 132) deutlich bemerkt, jedoch hier von ihm als auf Versuchsfehlern beruhend, angenommen worden (s. u.). Von Arndtsen ist sie in einer früheren Untersuchung gefunden, in einer späteren (Comptes rendus 47, 739) jedoch in Abrede gestellt worden.

4) L. c.

5) Comptes rendus 80, p. 1355.

6) Comptes rendus 83, p. 393, s. a. Dubrunfaut, Zeitschr. d. Ver. für die Rübenz.-Ind. im Zollverein Bd. 19, S. 385.

7) Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer, Bern 1865, S. 52.

8) Journ. f. pract. Chem, neue Folge 2, S. 244.

siren¹⁾ gepresst, darauf wieder in wenig Wasser bei möglichst niedriger Temperatur gelöst und nach dem Krystallisiren und Pressen diese Operationen noch einmal wiederholt. Diesen einmal, zweimal, dreimal (I, II, III, s. Tabellen) krystallisirten Zucker habe ich dann in gelinder Wärme (circa 30°) über Schwefelsäure wochenlang getrocknet und, ehe ich den Zucker anwandte, durch Erhitzen von einigen Grammen auf 100° mich überzeugt, dass das Gewicht des Zuckers sich hierbei nicht änderte. Er war gänzlich aschenfrei und ferner frei von Invertzucker.²⁾

Zur Lösung wurde der Zucker in einem mit dünn ausgezogenem Halse versehenen Kolben gewogen, darauf das Wasser hinzugegeben, der Kolben zugeschmolzen und wieder gewogen, und zwar benutzte ich hierbei stets die Borda'sche Methode mit Anwendung möglichst weniger Gewichte³⁾. Die 4 zuerst untersuchten Lösungen habe ich jedoch wie die in meiner Abhandlung über Glycose beschriebenen bereitet.

Reduction auf den luftleeren Raum habe ich unterlassen, weil durch dieselbe das Resultat nur um ca. 0.02° sich erhöht. Die Bestimmung des spec. Gew. fand mittelst des Pyknometers bei 17½° C. durch Vergleichung mit Wasser von 17½° statt, und die so erhaltene Zahl habe ich durch Division durch 1.00125 auf Wasser von 4° reducirt; diese Reduction erhöht das specifische Drehungsvermögen um 0.08—0.09° (s. Tab. II).

Die Polarisationen habe ich ausschliesslich mittelst des grossen Wild'schen Polaristrobometers⁴⁾ bei 20° angestellt⁵⁾. Es ist mir gelungen, ein dem früher von Wild beschriebenen Gesichtsfelde ähnliches, nämlich ein solches, welches in der Mitte einen freien Streifen und am Rande Interferenzstreifen zeigt, dadurch zu erhalten, dass ich den analysirenden (den am Ocular befindlichen) Nicol etwas um seine Achse nach rechts gedreht habe.

¹⁾ Die meisten Beobachter haben mit künstlichem, möglichst reinem Zucker, besonders Kandis gearbeitet. Hesse z. B. hat aus verdünntem Alkohol krystallisirten Zucker angewandt.

²⁾ Die betreffenden Versuche werde ich in einer besonderen Abhandlung publiciren.

³⁾ Die Gewichte rühren ursprünglich von Dr. Meyerstein her und sind nach längerer Zeit von Collot in Paris nachjustirt worden.

⁴⁾ Siehe diese Berichte IX, 1532.

⁵⁾ Ich arbeite jetzt ausschliesslich mit der Kochsalzflamme und habe mir, um eine continuirlich leuchtende Flamme zu erhalten, einen Apparat construirt, welcher demjenigen einigermaßen ähnlich ist, welcher dem Laurent'schen Polarimeter beigegeben wird, nämlich ein Trichterchen aus Platinblech (ein Bunsen'scher Filtrirtrichtereinsatz) gebogen und mit Platindraht in einem Stativ befestigt. Das Trichterchen wird mit abgeküstertem Kochsalz gefüllt und giebt, in die nicht leuchtende Flamme gebracht, eine fast eine halbe Stunde dauernde helle Natriumflamme, während eine am Draht befindliche Kochsalzprobe nach wenigen Minuten erneuert werden muss.

Auf diese Weise nähert sich je nach der Grösse dieser Drehung die Erscheinung mehr der im einfachen Mitscherlich'schen Apparate auftretenden, nämlich das Gesichtsfeld wird in $2\ 180^\circ$ von einander entfernten Punkten der Kreisdrehung des polarisirenden Nicols (circa 0 und 180°) je nach der Grösse der Drehung mehr oder weniger verdunkelt, während die in der Mitte dazwischen liegenden Punkte (circa 90 und 270°) im hellsten Glanze strahlen.

Die Fransen verschwinden wie gewöhnlich an diesen 4 Punkten, aber die so entstehende Unterbrechung derselben, welche in der jetzt gebräuchlichen Anordnung des Apparates¹⁾ das ganze Gesichtsfeld umfasst, ist nicht mehr überall von derselben Grösse, denn in der Mitte der beiden hellen Quadranten ist sie viel grösser, in den dunklen Quadranten viel kleiner geworden, so dass das Gesichtsfeld in den hellen Quadranten während einer Drehung von mehreren Graden frei bleibt, während in dem dunklen sich der gewünschte und von Wild beschriebene helle Streifen, der die Fransen durchsetzt, zeigt.

Die hellen Quadranten sind auf diese Weise zur Beobachtung ganz untauglich geworden, aber die Ablesung in den beiden anderen sind so viel übereinstimmender und die Ungewissheit, welche man stets über die Richtigkeit der letzten Einstellung hegt, so viel geringer, dass man mit Vergnügen auf die Ablesung in den beiden hellen Quadranten verzichtet²⁾.

Während meine früheren einzelnen Ablesungen von einander bis zu 9—10 Minuten differirten, habe ich jetzt in Serien von 5 Ablesungen in jedem Quadranten selten grössere Differenzen als 5 Minuten und häufig sogar gänzliche Uebereinstimmung beobachtet. Wenn ich jedoch Ablesungsreihen, welche mit denselben Lösungen zu verschiedenen Zeiten, sei es nach einer halben Stunde, sei es nach einigen Tagen, anstelle, finde ich stets in den Generalmitteln Differenzen, welche in einzelnen sehr ungünstigen Fällen circa 6 Minuten betragen, so dass der durchs Ablesen bewirkte Fehler der beobachteten Drehungswinkel allerhöchstens ± 3 Minuten betragen kann, meist jedoch viel kleiner ist.

Die Temperatur 20° wurde mittelst des früher beschriebenen Apparates, nämlich eines das Beobachtungsrohr umgebenden Wasserkühlers eingehalten.

¹⁾ Siehe die neueste Gebrauchsanleitung zum Wild'schen Apparate; s. a. diese Berichte IX, 488.

²⁾ Diese grössere Sicherheit des Ablesens liess mich sogar das Bedenken überwinden, welches durch den Gedanken bedingt wird, dass die Ablesungen in nur 2 Quadranten, wenn diese auch entgegengesetzte sind, ein etwas anderes Resultat hervorbringen als die in allen 4 Quadranten angestellten. Es ist dies Bedenken nicht unbegründet, denn in der That können die Differenzen zwischen den Ablesungen z. B. des ersten + dritten einerseits und denen des zweiten + vierten andererseits dem (allerdings mit geringerer Correctheit der einzelnen Ablesungen erhaltenen) Generalmittel aus allen 4 Quadranten gegenüber in den ungünstigsten Fällen Abweichungen von im Maximum ± 3 Minuten zeigen.

Die Länge des Rohres erwies sich bei einer Messungsreihe als 199.95 Mm., bei einer anderen als 200.05 Mm. und kann folglich als 200 Mm. angenommen werden. Das 100 Mm.-Rohr zeigte eine Länge von 99.95 Mm. und es muss deshalb zu $(\alpha)^D = 65.457^0$ (s. u. Taf. II, No. 17) oder dem aus den Beobachtungen gefolgerten Werthe noch 0.033^0 hinzugerechnet werden, so dass $(\alpha)^D = 65.490^0$ wird.¹⁾

In der folgenden Tabelle I finden sich die Zahlen der Beobachtungen von 19 Lösungen, von denen 17 mit wie oben beschrieben gereinigtem Rohrzucker und 2 mit rohem weissem nur gepulvertem und bei 30^0 über Schwefelsäure getrocknetem Kandis angestellt sind. Die Zahlen I, II, III bedeuten einmal, zweimal, dreimal umkrystallisirten Zucker, IV ist der Zucker III in Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt.

Die 8. Columne giebt an, wie viel mal zu verschiedenen Zeiten die Lösungen untersucht worden sind, meist durch je 20 Ablesungen bei gefülltem und bei leerem Rohr, und hierbei habe ich natürlich zur Berechnung von α (Col. 9) alle Serien benutzt, wenn auch einige grössere Abweichungen vom Mittel zeigten als andere. Mit der 10. Lösung (Taf. I, Col. 2) beschäftigt, fand ich die Eingangs dieser Abhandlung beschriebene verbesserte Art des Ablesens und habe 3 Serien in 4 Quadranten und 3 in 2 Quadranten ausgeführt, und die später hergestellten Lösungen nur in 2 Quadranten untersucht.

In der Tabelle II sind die aus I berechneten Zahlen für den Gehalt in 100 Cc. oder p und in 100 Gr. Lösung oder P ²⁾ angegeben, sowie die resultirenden specifischen Drehungen oder $(\alpha)^D$.³⁾

¹⁾ Das Kathetometer des physikalischen Institutes, welches mein College, Prof. Riecke, mir freundlichst zur Verfügung stellte, ist, wie mir R. mittheilt, mit einem hier befindlichen Normalmeterstabe zwar nicht ganz übereinstimmend, Uebereinstimmung würde jedoch erreicht werden, wenn die mit dem Kathetometer gemachten Messungen bei -8^0 ausgeführt würden. Da nun im Allgemeinen 0^0 Normaltemperatur ist, so muss man die mit diesem Kathetometer angestellten Messungen nach dem Verhältniss $1 - 8 \times 0.0000189 : 1$ oder $0.9998488 : 1$ vergrössern, und demzufolge werden 200 Mm. zu 200.03 Mm., dies macht z. B. auf $66.5^0 0.0104^0$ aus, welche abgezogen werden müssen.

Da ich jedoch die Reduction aufs Vacuum unterlassen habe, vernachlässige ich auch diese kleine Grösse als ohne Einfluss auf die Resultate und gegen die sonstigen Versuchsfehler verschwindend.

²⁾ Siehe diese Berichte IX, S. 1536 Anm.

³⁾ Durch Reduction der einzelnen Werthe aufs Vacuum erhöhen sich die Zahlen für $(\alpha)^D$ um $0.02 - 0.03^0$ (s. o.)

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
No. des Versuchs	Reihenfolge der Anstellung	Qualität des Zuckers	Aufgelöste Menge Gr.	Volum in Wasser von 4° C. Cc.	Gewicht der Lösung Gr.	Spec. Gewicht der Lösung auf Wasser von 4° C. berechnet	Anzahl der Ablesungs-serien	Beobachtete Ablenkung α (200 Mm.)
1	17	III	1.7820	45.8886	46.5164	1.01368	4	5° 11.3'
2	13	III	2.1924	49.2193	50.0058	1.01598	3	5° 56.0'
3	12	III	2.6467	39.0945	40.0680	1.02490	3	9° 3.8'
4	6	II	2.9078	35.5268	36.6015	1.03025	5	10° 55.1'
5	7	III	4.5645	42.2678	43.9505	1.03981	4	14' 28.7'
6	3	I	3.8668	35.5269	36.9764	1.04080	2	14° 27.5'
7	18	IV	5.7598	51.0573	53.2129	1.04222	3	14° 56.4'
8	8	III	6.6538	52.6389	55.1392	1.04750	3	16° 46.1'
9	19	III	5.8927	39.3066	41.4991	1.05578	2	19° 56.4'
10	14	III	8.3463	44.6885	47.8435	1.07060	4	24° 47.4'
11	1	I	6.7270	35.5239	38.0482	1.07097	3	25° 11.3'
12	4	I	6.7488	35.5269	38.0713	1.07162	3	25° 16.3'
13	9	III	11.0719	35.5872	39.8221	1.11900	2	41° 15.5'
14	10	III	13.7830	34.3502	39.5690	1.15193	6	53° 17.5'
15	11	III	21.0306	38.8990	46.8243	1.20374	2	71° 38.7'
16	2	I	26.5641	35.5268	45.4239	1.27358	4	98° 31.7'
17	5	I	35.0018	37.6154	50.5701	1.34440	2 ¹⁾	60° 54.6' (99.95 Mm.)
18	15	Rober Kandis α	5.0775	50.8236	53.8359	1.05927	3	12° 58.3'
19	16	- - - b	5.0027	46.8283	48.7088	1.04016	2	14° 10.3'

1) Von den mit der concentrirtesten Lösung angestellten Serien habe ich nur die beiden ersten zur Berechnung von α benutzt, weil bei den späteren sich Zuckerkryställchen im Rohr abgeschieden und die Drehung erniedrigt hatten.

Tabelle II.

1 No. des Versuchs	2 Qualität des Zuckers	3 Grm. Zucker in 100 Cc.- Lösung p	4 Grm. Zucker in 100 Gr.- Lösung P	5 (α) ^p mit Reduction des spec. Gew. auf 4° C.		7 Differenz	8 (α) ^p ohne Reduction des spec. Gew. auf 4° C.		10 Differenz
				gefunden	berechnet		gefunden	berechnet	
1	III	3.8833	3.8202	66.803 ^o	66.750 ^o	+ 0.053 ^o	66.719 ^o	66.667 ^o	+ 0.052 ^o
2	III	4.4544	4.3843	66.671	66.741	- 0.070	66.587	66.667	- 0.070
3	III	6.7700	6.6055	66.939	66.705	+ 0.234	66.855	66.622	+ 0.233
4	II	8.1848	7.9445	66.700	66.683	+ 0.017	66.617	66.600	+ 0.017
5	III	10.7990	10.3855	66.643	66.643	—	66.560	66.560	—
6	I	10.8841	10.4575	66.420	66.642	- 0.222	66.337	66.559	- 0.222
7	IV	11.2811	10.8240	66.277	66.636	- 0.359	66.194	66.553	- 0.359
8	III	12.6405	12.0673	66.329	66.615	- 0.286	66.246	66.532	- 0.286
9	III	14.9916	14.1996	66.503	66.579	- 0.076	66.420	66.496	- 0.076
10	III	18.6766	17.4450	66.367	66.522	- 0.155	66.284	66.439	- 0.155
11	I	18.9349	17.6802	66.512	66.519	- 0.007	66.429	66.436	- 0.007
12	I	18.9963	17.7267	66.518	66.518	—	66.435	66.435	—
13	III	31.1120	27.8034	66.306	66.480	- 0.174	66.223	66.397	- 0.174
14	III	40.1249	34.8328	66.410	66.410	—	66.327	66.327	—
15	III	54.0646	44.9139	66.258	66.241	+ 0.017	66.175	66.158	+ 0.017
16	I	74.7720	58.4304	65.886	65.886	—	65.804	65.804	—
17	I	98.0518	69.2144	65.490	65.501	- 0.011	64.408	65.419	- 0.011
18	Roher Kandis α	9.9904	9.4314	64.920	—	—	—	—	—
19		10.6831	10.2706	66.329	—	—	—	—	—

Man sieht aus der Tabelle II, dass die spec. Drehungen mit steigendem Procentgehalte der Lösungen an Zucker abnehmen, wenn auch weniger als bei der Glycose.

Trägt man die Procentgehalte der Lösungen oder P als Abscissen und die Zahlen für $(\alpha)^D$ als Ordinaten in ein Liniennetz ein, so erhält man eine allmählig abfallende Curve, deren höchster Punkt bei $P = 0$ liegt. Wenn auch die Beobachtungen mit schwachen Lösungen recht wenig befriedigende Resultate gegeben haben, indem die spec. Drehungen derselben Lösung in verschiedenen Serien um $0.3-0.4^0$ schwanken, so zeigt sich doch die eben erwähnte Tendenz der Curve augenfällig, und ferner zeigt sich, dass die Convexität der Curve in dem Theile, welcher die recht gut stimmenden Beobachtungen an concentrirteren Lösungen enthält, sehr deutlich nach oben, in dem Theile, welcher die verdünnten Lösungen umfasst, dagegen sehr schwach nach oben gerichtet (oder auch eine gerade Linie) ist. Deshalb habe ich für die ganze Curve 2 Formeln berechnet, welche die Concentration $P = 0-18$ und eine zweite, welche $P = 18-69$ umfasst.

Aus den Beobachtungen No. 1¹⁾, 5, 12 folgt die Formel für schwächere Lösungen:

$$\text{I. } (\alpha)^D = 66.8102 - 0.015553 P - 0.000052462 P^2$$

aus No. 9, 14, 16 die Formel für stärkere Lösungen:

$$\text{II. } (\alpha)^D = 66.386 + 0.015035 P - 0.0003986 P^2,$$

durch welche die Zahlen der Beobachtungen wiedergegeben werden²⁾.

In Col. 6 der Tab. II finden sich die auf diese Weise berechneten Werthe für $(\alpha)^D$ und in Col. 7 die Differenzen mit den berechneten.

Man sieht, dass die Differenzen nur in einem Falle³⁾ 0.359^0 oder 23.5 Minuten (No. 7) erreichen, in vielen anderen dagegen noch nicht $\frac{1}{10}$ Grad oder 6 Minuten, so dass man jedenfalls mit diesen Formeln der Wahrheit nahe gekommen ist.

Schwächere Lösungen als No. 1 habe ich nicht untersucht wegen der ausserordentlichen Multiplicirung der Fehler in der Bestimmung von α .

¹⁾ Statt der für No. 1 gefundenen Zahl 66.803^0 habe ich auf No. 2 Rücksicht nehmend, die etwas niedrigere Zahl 66.75^0 in die Rechnung eingeführt.

²⁾ Geht man, wie Landolt es thut, von der specifischen Drehung der wasserfreien Substanz aus und benennt mit q den Procentgehalt der Lösung an Wasser (so dass also $q = 100 - P$), so erhält man aus den obigen Formeln die folgenden:

$$\text{Ib. } (\alpha)^D = 64.7303 + 0.026045 q - 0.000052462 q^2$$

für Lösungen von $q = 100-82$ und

$$\text{IIb. } (\alpha)^D = 63.9035 + 0.0646859 q - 0.0003986 q^2$$

für Lösungen von $q = 82-31$.

³⁾ Es ist dies der schliesslich mit Alkohol gefällte Zucker (IV), der nur aus Wasser krystallisirte Zucker hat als grösste Differenz in No. 8 0.286^0 oder 17.2 Minuten ergeben.

Bekanntlich wird bei gewöhnlichen Beobachtungen über Polarisation von drehenden Substanzen weder Reduction auf den luftleeren Raum, noch Reduction des spec. Gewichts auf Wasser von 4° C. angewandt, sondern das spec. Gew., wie es sich bei 14° R. oder 17½° C. ergibt, als massgebend angenommen. Um meine Beobachtungen mit denen der Praxis unmittelbar vergleichbar zu machen, habe ich in den Col. 8—10 der Tabelle II die den Col. 5—7 entsprechenden Zahlen ohne Reduction des spec. Gew. auf 4° angeführt, indem ich die (s. o.) Division des spec. Gew. durch 1.00125 unterlassen habe ¹⁾.

So ergeben sich um 0.082—0.083° geringere Zahlen für $(\alpha)^D$ und aus diesen die zur directen Anwendung bei 17½° C. geeigneten Formeln:

$$\text{III. } (\alpha)^D = 66.7268 - 0.015534 P - 0.000052396 P^2$$

für Lösungen von $P = 5-18$ und

$$\text{IV. } (\alpha)^D = 66.3031 + 0.015016 P - 0.0003981 P^2$$

für Lösungen von $P = 18-69$, woraus sich die Zahlen der Col. 9 ergeben und dann zwischen 8 und 9 die Differenzen der Col. 10 sich zeigen.

Wie ich oben erwähnte, ist auch für die Praxis die genaue Kenntniss des spec. Drehkraft des Rohrzuckers von Wichtigkeit wegen der Anwendung zur Bestimmung des Procentgehaltes von Zuckerlösungen und es ist ferner klar, dass, sobald einmal die spec. Drehung sich als verschieden bei verschiedenen Concentrationen erweist, man auch in die betr. Formeln die wechselnden Werthe von $(\alpha)^D$ einsetzen muss, je nach der verschiedenen Concentration der zu untersuchenden Lösung.

Ich möchte hier nur auf einiges aufmerksam machen, welches sich aus dem vorhergegangenen ergibt und für Zuckerbestimmungen Werth haben dürfte.

Selbst die höchsten von mir erhaltenen Werthe erreichen nicht die für das Drehungsvermögen des Zuckers neuerdings angegebenen Zahlen für $(\alpha)^D$ 67.07° und 67.3°, während sie mit den Resultaten früherer Beobachter in Einklang sind. Ich habe keine Vermuthung über die Ursache dieser Differenz, ebensowenig aber Ursache, meine Resultate anzuzweifeln, da der von mir angewandte Rohrzucker, obgleich von 3 verschiedenen successiven Krystallisationen stammend, Polarisationszahlen ergeben hat, welche derselben Curve angehören, da ferner der Wild'sche Apparat wenigstens in gewissen Grenzen (s. o.) richtige Ablesungen gestattet, und da ich endlich durch die zahlreichen Beobachtungen die zum Polarisiren unbedingt erforderliche Uebung erlangt zu haben glaube. Ich werde übrigens durch weitere Versuche die Grösse von $(\alpha)^D$ weiter zu bestimmen suchen, und be-

¹⁾ Ich habe die Zahlen der Col. 5—7 durch 1.00125 dividirt.

halte mir vor, mit neu hergestelltem reinen Zucker meine Zahlen eventuell zu modificiren.

Nach verschiedenen Angaben sollen für den in Deutschland gebräuchlichen Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat 26.048 Gr., für den in Frankreich und Belgien üblichen Soleil-Dubosq'schen 16.35 Gr. Rohrzucker in Wasser zu 100 Cc. gelöst werden, um 100 Theile der betreffenden Skalenverschiebung hervorzubringen. Diese Zahlen müssen nach den Untersuchungen, welche höhere Werthe für $(\alpha)^D$ ergeben haben, vermindert werden ¹⁾, während sie nach meinen Untersuchungen, ähnlich wie durch die von Wild ²⁾, nur sehr unbedeutend sich modificiren ³⁾.

Landolt macht darauf aufmerksam, dass man eigentlich von bestimmter Drehung beliebiger Lösungen activer Körper nicht mehr sprechen kann, dass man vielmehr auf die wasserfreie Substanz recurriren muss, indem man die Curven oder die Formeln ermittelt, welche sich aus verschiedenen Beobachtungen ergeben, und indem man dann $(\alpha)^D$ für $P = 100$ oder die trockene Substanz berechnet. Landolt macht jedoch weiter darauf aufmerksam, dass bei nicht sehr leicht löslichen Körpern dies Schwierigkeit und Ungenauigkeit hat, indem der Extrapolation jenseit der gemachten Beobachtungen dann zu grosser Raum gegeben wird ⁴⁾.

Beim Zucker, von welchem 2 Theile in 1 Theil Wasser löslich sind, mag eine solche Berechnung zulässig sein und nach Formel II $(\alpha)^D$ für 100procentige Lösung ($P = 100$) oder reinen Rohrzucker im festen trockenen Zustande 63.90⁰ geben, bei vielen anderen Stoffen, welche höchstens in 10—15procentige Lösung gebracht werden können, ist dies jedoch unzulässig, und es wäre gut, um das zur Charakterisirung und Identificirung von so manchen Stoffen so wichtige, ja unentbehrliche Kennzeichen der spec. Drehung nicht zu verlieren, wenn sich die Chemiker in der Annahme einer gewissermassen conventionellen specifischen Drehung d. h. in 10procentiger Lösung, einigten und diese etwa mit $(\alpha)10^D$ bezeichneten, denn 10procentige Lösung lässt sich von sehr vielen circumpolarisirenden Körpern herstellen und, wenn dies einmal nicht möglich ist, so operirt man mit 5 oder 2procentiger Lösung und den Symbolen $(\alpha)5^D$ oder $(\alpha)2^D$. Für den Rohrzucker ist nach Formel I

$$(\alpha)10^D = 66.65^0.$$

¹⁾ 16.35 Gr. auf 16.19 Gr. nach Girard und de Luynes, auf 15.976 Gr. nach Dubrunfaut; s. a. die interessante Abhandlung von Scheibler, Zeitschr. d. V. f. Zucker-Ind. im Zollverein Bd. 19, S. 386.

²⁾ Siehe Wild, Ueber ein neues Polaristrotometer.

³⁾ Betreffs verdünnterer oder noch concentrirterer Lösungen muss dagegen jedenfalls eine Aenderung eintreten.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 903, 904.

Biot¹⁾ hat schon gefunden, dass die specifische Drehung des Zuckers mit der Concentration der Lösung abnimmt und zwar ziemlich bedeutend, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt, welche nach den von Biot angegebenen Daten berechnet sind; hierbei ist P der Procentgehalt der Biot'schen Lösungen, (α)r die spec. Drehung, welche die Anwendung des Biot'schen rothen Glases ergeben hat, (α)j die hieraus auf gewöhnliches Licht nach den Biot'schen Zahlen und (α)^D die nach den Angaben von Biot und von Wild²⁾ berechnete specifische Drehung im Natriumlicht.

P	(α)r	(α) ^D	(α)j
24.999	55.906 °	65.79 °	72.92 °
50.055	55.669	65.49	72.61
65.064	54.117	63.69	70.59

Biot hat ferner versucht³⁾, die Drehung von geschmolzenem wasserfreiem Rohrzucker zu bestimmen, und es ergeben sich aus seinen Beobachtungen die Zahlen (α)r = 43.03° und 41.86°, im Mittel also 42.45°, während derselbe Zucker in 50procentiger Lösung (α)r = 44.34° ergeben hat, so dass auch hier die 100procentige Lösung der 50procentigen gegenüber eine sehr deutliche Abnahme der spec. Drehung gezeigt hat.

Biot hat diese Verminderung sehr wohl bemerkt, jedoch nicht gewagt, den Schluss der Veränderlichkeit der Drehkraft daraus zu ziehen, indem er sich der schwer zu vermeidenden Beobachtungsfehler bewusst war⁴⁾.

Ich habe den Biot'schen Versuch mit geschmolzenem Zucker nachgeahmt:

300 Gr. Rohrzucker,
100 - Wasser

wurden auf die von Biot angegebene Weise geschmolzen, abgedampft und in ein aus Glasplatten (Objectträgern) gebildetes Kästchen gegossen, worauf die Dimensionen (l = 0.4835 Decim.) desselben gemessen und an einer anderen gleichzeitig in ein Bechergläschen gegos-

1) Mémoires de l'Acad. de l'Institut 13, p. 118.

2) Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer, Bern 1867, S. 35.

3) L. c. p. 130.

4) In die Biot'sche Abhandlung (Mémoires de l'Acad. 13, p. 131) hat sich durch einen Druckfehler die Ansicht eingeschlichen, dass der feste geschmolzene Zucker stärker dreht als derselbe in Lösung befindliche, während doch aus den oben angeführten Versuchen sich das Gegentheil ergibt. Biot fährt nämlich fort: „Les rotations observées dans l'état de solidité se trouvent ainsi un tant soit peu plus fortes que celles que l'on déduirait de l'état liquide“, während es augenscheinlich plus faibles heissen muss.

senen und erstarrten Menge des Zuckers die Dichte desselben als 1.52749 durch Wägung in Benzin bestimmt wurde.

Das Polarisiren bot Schwierigkeiten und grosse Ungenauigkeit, weil, wohl wegen nicht völliger Gleichartigkeit der Masse, die Interferenzstreifen zwar zu verminderter Intensität aber nicht zum Verschwinden gebracht werden konnten.

Es ergab sich

$$(\alpha)^D = \frac{\alpha}{l \times d} = \frac{34^\circ 38.7'}{0.4835 \times 1.52749} = 46.909^\circ.$$

Die Lösung von 9.5699 dieses Zuckers zu 91.6704 Gr. Flüssigkeit zeigte ein spezifisches Gewicht 1.0405 und eine Drehung von $5^\circ 12.45'$ im 100 Mm.-Rohr, woraus nach

$$\frac{5^\circ 12.45' \times 91.6704}{9.5699 \times 1 \times 1.0392} = 48.001$$

sich $(\alpha)^D$ zu 48° berechnet.

Es zeigte also auch hier der Zucker in Lösung eine nicht unbedeutend stärkere Drehung als im festen Zustande. Uebrigens ist, abgesehen von der Ungenauigkeit der Ablesung, die so erhaltene Zahl für $(\alpha)^D$ des festen Rohrzuckers nicht verwendbar, indem bekanntlich der bis zur Verdampfung des Wassers erhitzte Rohrzucker bedeutende Veränderungen erleidet, was sich nicht nur durch die stark gelbe Farbe und das verminderte Rotationsvermögen $(\alpha)^D$ von $66-67^\circ$ auf 48°), sondern auch durch das erlangte starke Reductionsvermögen für Kupferoxyd, welches die Lösung der geschmolzenen Masse zeigte, documentirte.

363. M. Schmitz: Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 18. Juli; verl. in d. Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Eug. Sell.)

Die neuern Bestimmungen der spec. Drehung solcher activen Substanzen, welche sich nur in gelöstem Zustande untersuchen lassen, haben bekanntlich dargethan, dass jene Grösse nicht, wie man früher vielfach glaubte, eine constante ist, sondern dass dieselbe mit der Concentration der angewandten Lösung sich ändert. Sie nimmt mit steigender Verdünnung entweder zu oder ab und zwar bei den verschiedenen Substanzen in ungleich starkem Grade. Die aus den Lösungen ermittelten Zahlen drücken daher nicht die wirkliche spezifische Drehung des reinen activen Körpers aus, sondern durch Einfluss der indifferenten Flüssigkeit mehr oder weniger geänderte Werthe und Landolt ¹⁾ zeigte, auf welchem Wege und mit welchem Grade von Sicherheit man aus diesen letztern die wahre Constante ableiten kann.

¹⁾ Diese Berichte IX, 901.