

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 specifisches 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  $48^\circ$  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  $48^\circ$ ), sondern auch durch das erlangte starke Reductionsvermögen für Kupferoxyd, welches die Lösung der geschmolzenen Masse zeigte, documentirte.

### 363. M. Schmitz: Ueber das specifische 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 specifische Drehung des reinen activen Körpers aus, sondern durch Einfluss der indifferenten Flüssigkeit mehr oder weniger geänderte Werthe und Landolt <sup>1)</sup> zeigte, auf welchem Wege und mit welchem Grade von Sicherheit man aus diesen letztern die wahre Constante ableiten kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 901.

Zu den Substanzen, deren Drehungsvermögen bis dahin für ganz unveränderlich galt, gehört der Rohrzucker und es wurde darauf bekanntlich eine wichtige Bestimmungsmethode dieses Körpers, die optische Saccharimetrie gegründet. Nachdem nun aber kürzlich Tollens<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, dass bei Traubenzucker die spec. Rotation bei steigender Verdünnung der Lösungen zunimmt, erschien es durchaus geboten, auch den Rohrzucker in dieser Hinsicht einer nochmaligen genauen Prüfung zu unterwerfen. Ich habe diese Versuche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Landolt in dessen Laboratorium ausgeführt und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

Unter der Voraussetzung, dass die spec. Drehung des Rohrzuckers constant sei, haben verschiedene Beobachter Bestimmungen derselben ausgeführt, von welcher diejenigen, welche sich auf den gelben Natriumstrahl beziehen, in der folgenden Tabelle nach abnehmender Concentration zusammengestellt sind.

Tabelle I.

Beobachter	Gramme Zucker in 100 Cc.	$[\alpha]^D$	Beobachtungsjahr
Arndtsen <sup>2)</sup> . . . . .	77.394	67.02	1858
- . . . .	47.276	67.33	-
- . . . .	33.891	66.86	-
Wild <sup>3)</sup> . . . . .	30.276	66.417	1865
Tuchschnid <sup>4)</sup> . . . . .	27.441	66.48	1870
Hesse <sup>5)</sup> . . . . .	20.000	66.45	1875
Calderon <sup>6)</sup> . . . . .	19.971	67.03	1876
Krecke <sup>7)</sup> . . . . .	16.470	67.024	1867
Girard et de Luynes <sup>8)</sup>	16.350	67.31	1875
Hesse . . . . .	10.000	66.50	1875
Calderon . . . . .	9.986	67.12	1876
Hesse . . . . .	6.000	66.67	1875
Oudemans jun. <sup>9)</sup> . . . . .	5.877	66.90	1873
Hesse . . . . .	3.000	67.05	1875
- . . . .	2.000	67.39	-
- . . . .	1.000	67.95	-

Aus dieser Tabelle ersieht man schon, dass die spec. Drehung des Zuckers, wie sie seit 1865 mit den vervollkommenen Instrumenten von Wild u. Laurent erhalten wurde, im Allgemeinen um so höher ausfiel, je geringer die Concentration der angewandten Lösungen war.

1) Diese Berichte IX, 1531.

2) Arndtsen, Ann. Chim. Phys. 3, Bd. 54, p. 403.

3) Wild, Polaristrobometer. Bern 1865.

4) Tuchschnid, Journal f. prakt. Chemie [2] 2, p. 235.

5) Hesse, Liebigs Ann. Bd. 176, p. 97.

6) Calderon, Compt. rend. Bd. 83, p. 393.

7) Krecke, De Verhouding van Wijnsteenzuur tegenover gepolariseerd Licht. Utrecht 1867. Dissert.

8) Girard et de Luynes, Compt. rend. Bd. 80, p. 1354.

9) Oudemans jun., Pogg. Ann. Bd. 148, p. 350.

Die Bestimmungen, welche ich ausführte, hatte einen doppelten Zweck:

1) Die Feststellung der spec. Rotation des reinen Zuckers im wasserfreien Zustande (die wissenschaftliche Constante), abgeleitet aus einer Anzahl von Lösungen. Hierzu waren die wirklichen, d. h. auf Wasser von  $4^{\circ}$  Cels. als Einheit bezogenen specifischen Gewichte der Zuckerslösungen in die Rechnung einzuführen, und ausserdem habe ich sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt.

2) Die Ermittlung der spec. Rotation und deren Veränderlichkeit mit Bezug auf die practische Saccharimetrie. Da hierbei die Zuckerslösungen in Messkolben dargestellt werden, welche mit Wasser von  $17.5^{\circ}$  geaicht sind, so waren die spec. Gewichte auf diese Temperatur zu beziehen und ferner hatte die Reduction der Gewichte zu unterbleiben.

Was zunächst die Darstellung des reinen Zuckers betrifft, so geschah dieselbe in der Weise, dass man 1 Kilogr. gepulverten Candiszucker in  $\frac{1}{2}$  Kilogr. Wasser in der Siedehitze löste, die filtrirte heisse Lösung in einer Porzellanschale mit 2 Kilogr. absolutem Alkohol versetzte und unter häufigem Umrühren erkalten liess. Der hierbei als Krystallmehl sich abscheidende Zucker wurde auf Filter gebracht, zur Entfernung von Invertzucker erst mit verdünntem, dann starkem Alkohol ausgewaschen und zuletzt bei  $60^{\circ}$  getrocknet. Das auf diese Weise dargestellte Produkt zeigte einen Aschengehalt von nur 0.005 pCt. und gab mit Fehling'scher Lösung nicht die mindeste Abscheidung von Kupferoxydul; Candiszucker bewirkt bekanntlich meist erhebliche Reduction.

Die Lösungen wurden nicht in Messkolben, sondern stets durch Wägung des Zuckers und des hierauf zugesetzten Wassers hergestellt, worauf dann die Bestimmung des spec. Gewichts folgte. Hierzu diente das von Sprengel<sup>1)</sup> angegebene Pyknometer, welches gegen Temperaturunterschiede äusserst empfindlich ist, sowie auch ein sehr genaues Einstellen der Flüssigkeit erlaubt. Dasselbe wurde in ein Wasserbad eingesenkt und zwar habe ich diesem stets die Temperatur von  $20^{\circ}$  ertheilt, welche sich leichter constant halten lässt als diese von  $17.5^{\circ}$ . Zu den Wägungen, die man sämtlich nach der Substitutionsmethode vornahm, diente ein Gewichtssalz von G. Westphal in Celle, dessen Richtigkeit nach absolutem Maasse durch Vergleichung mit einem Normalkilogramm festgestellt worden war.

Die Bestimmung der Drehungswinkel wurde, um möglichste Sicherheit zu erhalten, mit Hülfe von drei verschiedenen Polarisationsapparaten und unter Anwendung ungleich langer Röhren ausgeführt. Die Instrumente waren:

<sup>1)</sup> Sprengel, Pogg. Ann. 150, p. 459.

1) ein Wild'sches Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern,

2) ein Polaristrobometer nach Laurent<sup>1)</sup>, sog. Halbschattenapparat, für Röhren bis zu 3 Decimeter Länge, verfertigt von Dr. Hofmann in Paris,

3) ein gewöhnlicher Polarisationsapparat nach Mitscherlich mit 2 Nicol'schen Prismen und Röhren bis zu 1 Meter Länge, verfertigt von Dr. Meyerstein in Göttingen.

Zur Messung der Röhrenlängen diente ein Kathetometer von Schubart in Genf, welches eine Genauigkeit von  $\pm 0.02$  Mm. zuließ. Nach der gefälligen Mittheilung des Hrn. Prof. Wüllner zeigte dasselbe bei der Vergleichung mit einem Normalmeterstabe von Starke und Kammerer in Wien, sowie einer Theilmaschine von Bianchi in Paris auf die Länge eines halben Meters Differenzen, welche unterhalb 0.03 Mm. blieben.

An dem Wild'schen Instrumente wurden in jedem der 4 Quadranten, an den beiden andern in jedem der zwei Halbkreise durchschnittlich 10 Ablesungen mit gefüllter und 10 mit leerer Röhre vorgenommen. Obgleich Temperaturveränderungen nach Tuchschnid<sup>2)</sup> ohne Einfluss auf die spec. Drehung des Zuckers sind, so führte ich doch alle Polarisierungen bei derselben Temperatur und zwar 20° aus. Hierzu waren die Röhren mit einem Wasserbade umgeben. Als Lichtquelle diente stets die Natriumflamme.

Die Untersuchung wurde auf 8 Lösungen ausgedehnt, welche mit Zugrundelegung der auf das Vacuum reducirten Wägungen folgende Zusammensetzung besaßen:

Tabelle II.

Lösung No.	In 100 Gewth.-Lösung		Spec. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° d	Gramme Zucker in 100 Cc. Lösung c = p . d
	Zucker p	Wasser q		
I	64.9775	35.0225	1.31650	85.5432
II	54.9643	45.0357	1.25732	69.1076
III	39.9777	60.0223	1.17664	47.0392
IV	25.0019	74.9981	1.10367	27.5938
V	16.9926	83.0074	1.06777	18.1442
VI	9.9997	90.0003	1.03820	10.3817
VII	4.9975	95.0025	1.01787	5.0868
VIII	1.9986	98.0014	1.00607	2.0107

Hierfür ergaben sich an den 3 Apparaten für Röhren von der Länge l nachstehende Ablenkungswinkel  $\alpha$ :

<sup>1)</sup> Laurent, Dingers polyt. Journ. 223, 608.

<sup>2)</sup> Tuchschnid, Journ. f. pract. Chemie [2] 2, p. 235.

Tabelle III.

Lösung No.	Wild		Laurent		Mitscherlich	
	l in Mm.	$\alpha$	l	$\alpha$	l	$\alpha$
I	99.92	56.093°	99.92	56.084°	—	—
II	219.79	100.181	200.48	91.212	—	—
	—	—	300.08	136.606	—	—
III	99.92	31.133	99.92	31.161	—	—
	—	—	219.79	68.524	—	—
IV	219.79	40.316	219.79	40.283	—	—
	—	—	300.08	55.004	—	—
V	219.79	26.519	219.79	26.503	1000.65	120.761°
	—	—	300.08	36.197	—	—
VI	219.79	15.188	219.79	15.187	—	—
	—	—	300.08	20.748	—	—
VII	219.79	7.473	300.08	10.152	1000.65	33.837
VIII	219.79	2.977	200.48	2.693	1000.65	13.325

Die obigen Ablenkungswinkel wurden nun behufs Vergleichung derselben auf eine Rohrlänge von 1 Decimeter berechnet und sodann aus dem Mittel dieser Werthe die spec. Drehung nach der Formel

$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{c}$  abgeleitet. Tabelle IV enthält die hierbei sich ergebenden

Resultate:

Tabelle IV.

Lösung No.	$\alpha$ für 1 Decimeter			Mittel	$[\alpha]^D$
	Wild	Laurent	Mitscherlich		
I	56.138°	56.129°	—	56.134° $\pm$ 0.006	65.620° $\pm$ 0.005
II	45.580	45.497	—	45.533 $\pm$ 0.043	65.919 $\pm$ 0.036
	—	45.523	—	—	—
III	31.158	31.186	—	31.174 $\pm$ 0.014	66.272 $\pm$ 0.018
	—	31.177	—	—	—
IV	18.348	18.328	—	18.335 $\pm$ 0.011	66.441 $\pm$ 0.017
	—	18.330	—	—	—
V	12.066	12.058	12.068°	12.064 $\pm$ 0.005	66.488 $\pm$ 0.012
	—	12.062	—	—	—
VI	6.911	6.910	—	6.912 $\pm$ 0.002	66.574 $\pm$ 0.012
	—	6.914	—	—	—
VII	3.400	3.383	3.382	3.388 $\pm$ 0.010	66.609 $\pm$ 0.118
VIII	1.355	1.343	1.332	1.343 $\pm$ 0.012	66.802 $\pm$ 0.330

Hieraus folgt mit völliger Sicherheit, dass das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers nicht constant ist, sondern mit steigender Verdünnung in nicht unerheblichem Grade zunimmt. Für eine Verminderung der Concentration von 85.5432 (Lösung I) auf 2.0107 (Lösung VIII) vermehrt sich dasselbe von 65.620° auf 66.802°, also um mehr als 1°.

Stellt man die Abhängigkeit der spec. Drehung  $[\alpha]$  von dem Wassergehalt der Lösung  $q$  graphisch dar, so ergibt sich eine Curve,

welche beträchtlich von der geraden Linie abweicht und deren Steigung für die concentrirten Lösungen eine grössere ist als für die verdünnteren. Dieselbe kann durch eine Formel von der Form  $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$  ausgedrückt werden, welche sich mit hinreichender Genauigkeit an die Beobachtungen anschliesst. Zur Berechnung der Constanten habe ich zunächst die Lösungen I, III, V, sodann II, IV und VI gewählt und die Mittel der erhaltenen Zahlen genommen, wodurch sich die Gleichung

$$[\alpha] = 64.156 + 0.051596 \cdot q - 0.00028052 \cdot q^2$$

ergab, welche folgende Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen zeigt. <sup>1)</sup>

Tabelle V.

Lösung No.	q	[ $\alpha$ ] <sup>D</sup>		Differenz
		beobachtet	berechnet	
I	35.0225	65.620 °	65.619 °	+ 0.001
II	45.0357	65.888	65.911	- 0.023
III	60.0223	66.272	66.242	+ 0.030
IV	74.9981	66.441	66.448	- 0.007
V	83.0074	66.448	66.506	- 0.018
VI	90.0003	66.574	66.528	+ 0.046
VII	95.0025	66.609	66.596	- 0.083

Nach der obigen Formel ist somit die spec. Rotation des Zuckers im wasserfreien Zustande bei der Temperatur 20°

$$[\alpha] = 64.156^\circ.$$

Für die Zwecke der Saccharimetrie habe ich ferner noch Formeln berechnet, welche die Veränderlichkeit der spec. Rotation mit wechselnder Concentration c, d. h. der Anzahl Gramme Zucker in 100 Cc. Lösung darstellen. Hierzu wurden zunächst die nicht auf das Vacuum reducirten Wägungen und ferner die spec. Gewichte, welche sich auf Wasser von 17.5° als Einheit beziehen, zu Grunde gelegt und daraus die Concentration der dargestellten Lösungen sowie mit Hilfe der früher angegebenen Drehungswinkel ihre spec. Rotation berechnet. Die so erhaltenen Beobachtungswerte dienen dann zur Ableitung folgender Interpolationsformeln. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Obgleich, wie aus Tabelle IV ersichtlich, die für die Lösung VIII gefundenen Drehungswinkel sehr wenig untereinander abweichen, zeigen die hieraus berechneten Werte für  $[\alpha]$  doch Differenzen, welche über  $\pm 0,3^\circ$  betragen. Es sind daher solche verdünnte Lösungen zur Berechnung der Formeln nicht mehr sicher verwendbar. Die obige Gleichung giebt für Lösungen, deren Wassergehalt über 90 pCt. beträgt, Werte, welche wieder etwas abnehmen, aber doch noch innerhalb der Beobachtungsfehler liegen, und für  $q=100$  resultirt  $[\alpha]=66.510$ . -- Sie kann daher zur Interpolation der spec. Drehungen solcher verdünnter Lösungen nicht mehr benutzt werden. Hierzu dienen die nachstehend angeführten Formeln 2) und 3).

<sup>2)</sup> Aus den Formeln mit c lässt sich die spec. Drehung des wasserfreien Zuckers nicht ableiten. Vergl. Landolt, diese Berichte IX, 903, Note.

Aus den Lösungen I, III, V und II, IV, VI ergab sich im Mittel die Gleichung:

1)  $[\alpha]^D = 66.453 - 0.00123621 \cdot c - 0.000117037 c^2$ ,  
welche die Veränderlichkeit der spec. Drehung des Zuckers innerhalb der Concentration  $c = 85.6895$  bis  $c = 10.3994$  umfasst.

Da bei der Saccharimetrie nur verdünnte Lösungen Anwendung finden, z. B. beim Soleil-Scheibler'schen Apparate solche bis zu 26.048 Gr., beim ursprünglichen Soleil'schen bis zu 16.35 Gr. Zucker in 100 Cc., so waren noch Formeln von Werth, welche sich an die geringen Concentrationen mit möglichster Genauigkeit anschliessen. Aus den Lösungen IV, V und VI resultirte die Gleichung:

2)  $[\alpha]^D = 66.639 - 0.0208195 \cdot c + 0.00034603 c^2$ ,  
und endlich habe ich noch eine Formel mit bloß 2 Constanten berechnet, welches ein proportionales Wachstum der spec. Rotation bei abnehmenden schwachen Concentrationen voraussetzt. Hierzu dienten einerseits die Lösungen IV und VI, andererseits V und VII und als Mittel der Werthe für A und B ergab sich:

$$3) [\alpha]^D = 66.541 - 0.00841532 c.$$

Der Grad der Uebereinstimmung dieser 3 Formeln mit den Beobachtungen geht aus folgender Tabelle hervor, in welche noch 3 Bestimmungen aufgenommen sind, welche Hr. Landolt vor längerer Zeit ausgeführt hat. Von den hierzu angewandten Lösungen war die erste  $\alpha$  mit Hilfe aus verdünntem Alkohol umkrystallisirtem Zucker dargestellt worden, zur Bereitung der heiden anderen b und c diente Raffinade.

Tabelle VI.

Lösung No.	c	[ $\alpha$ ] <sup>D</sup> beobachtet	[ $\alpha$ ] <sup>D</sup> berechnet nach					
			Formel 1	Differenz	Formel 2	Differenz	Formel 3	Differenz
I	85.6895	65.508	65.492	- 0.016	—	—	—	—
II	69.2253	65.776	65.806	+ 0.030	—	—	—	—
III	47.1195	66.158	66.135	- 0.023	—	—	—	—
IV	27.6407	66.328	66.329	+ 0.001	—	—	66.308	- 0.020
V	18.1751	66.375	66.392	+ 0.017	—	—	66.388	+ 0.013
VI	10.3994	66.460	66.427	- 0.033	—	—	66.453	- 0.007
VII	5.0955	66.495	66.444	- 0.051	66.542	+ 0.047	66.498	+ 0.003
a	20.865	66.330	66.376	+ 0.046	66.355	+ 0.025	66.365	+ 0.035
b	10.068	66.424	66.429	+ 0.005	66.464	+ 0.040	66.456	+ 0.032
c	2.4995	66.556	66.449	- 0.107	66.589	- 0.033	66.520	- 0.036

Wie man sieht, schliesst sich für die verdünnten Lösungen die Formel mit 2 Constanten (3) mit hinreichender Sicherheit an die Beobachtungen an. Die Anwendung dieser Formel zur Berechnung saccharimetrischer Tabellen werde ich an einer anderen Stelle veröffentlichen.

Aachen, den 16. Juli 1877.