

## 476. B. Tollens: Ueber die specifische Drehung des Rohrzuckers.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 14. October.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten <sup>1)</sup> die Resultate einer Untersuchung über die Circularpolarisation von Rohrzuckerlösungen publicirt, welche beweisen, dass wie manche andere Substanzen <sup>2)</sup> auch der Rohrzucker auf das polarisirte Licht nicht stets in genau derselben der vorhandenen Menge proportionalen Stärke einwirkt, sondern dass seine drehende Kraft mit der Concentration der Lösungen abnimmt, so dass dieselbe Menge Zucker in concentrirter Lösung etwas schwächer dreht als in verdünnter und der 100procentigen Lösung oder dem wasserfreien Zucker (in Lösung gedacht) die schwächste Drehung zukommt <sup>3)</sup>.

Ogleich diese Resultate fast ganz mit denen einer zugleich und unabhängig von der meinigen ausgeführten Untersuchung von Schmitz <sup>4)</sup> zusammenfallen, indem die Abweichungen der einzelnen Zahlen minimal sind, so stimmen ihre Resultate doch nicht überein mit einigen anderen in neuerer Zeit publicirten Untersuchungen über die specifische Drehkraft des Rohrzuckers.

Hier ist besonders die Untersuchung von Girard und de Luy-nes <sup>5)</sup> zu erwähnen, sowie eine diese Arbeit bestätigende von Calderon <sup>6)</sup>. Es nehmen die genannten Forscher keine Rücksicht auf die wechselnde specifische Drehkraft des Zuckers und finden in Lösungen mittlerer Concentration ein Drehungsvermögen, welches grösser als das früher meist angenommene und auch grösser als das von Schmitz und mir gefunden ist. Sie nehmen als ( $\alpha$ ) D, d. h. als specifisches Drehungsvermögen des Rohrzuckers im Natriumlicht 67—67.3° an, während Schmitz wie ich geringere Grössen von circa 66½° fanden <sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1403.

<sup>2)</sup> Siehe besonders Landolt's Untersuchungen, speciell diese Berichte IX, 901, 914. Annalen der Chemie 189 S. 241. Siehe ferner Hesse Annalen der Chemie 176 S. 239.

<sup>3)</sup> Ich benutze diese Gelegenheit, um anzuführen, dass der von mir bemerkte Druckfehler (s. S. 1413 Anm.) von Biot selbst in einer später als die von mir citirte erschienenen Abhandlung schon rectificirt worden ist (s. Annales de Chimie et de Physique [3] 10 p. 186 Anm.).

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 1414.

<sup>5)</sup> Comptes rendus Bd. 80, S. 1355.

<sup>6)</sup> Comptes rendus Bd. 83, S. 393.

<sup>7)</sup> Wenn nun auch nach Schmitz's und meinen Untersuchungen nicht mehr von specifischer Drehung des Rohrzuckers als constanter Grösse die Rede sein kann, so sind die Schwankungen in Lösungen mittlerer Concentration, d. h. von 6 pCt. bis gegen 20 pCt. Gehalt, ziemlich gering, und wir fanden für die specifische Drehung

Ogleich die zugleich mit der meinigen erschienene Arbeit von Schmitz mich einigermaassen in Betreff der Richtigkeit meiner Resultate beruhigte, hielt ich es doch nicht für überflüssig, durch weitere Versuche meine Zahlen zu prüfen und womöglich zu bestätigen.

Besonders war ein Zweifel hinsichtlich der Reinheit des angewandten Zuckers möglich. Wenn die von mir (und von Schmitz) benutzten Zuckerproben etwas feucht gewesen waren oder andere Stoffe, welche nicht oder weniger drehen, enthalten hatten, war das Finden eines zu geringen Drehungsvermögens die nothwendige Folge, und als solche Beimengungen waren Spuren von Glycosen<sup>1)</sup>, z. B. Invertzucker denkbar<sup>2)</sup>.

Zu diesem Zwecke habe ich von neuem mit grosser Sorgfalt reinen Rohrzucker hergestellt, und zwar habe ich hierbei gesucht, durch wiederholte Krystallisation, Zerlegung des erhaltenen Produktes durch fractionirte Krystallisation in einzelne Portionen und Untersuchung der letzteren ein Urtheil über die Reinheit des angewandten Zuckers zu gewinnen, denn falls die Eigenschaften der so erhaltenen Fractionen dieselben sind oder bei erneutem Krystallisiren sich nicht mehr ändern, ist die einheitliche Natur und folglich die Reinheit dieser gleichartig polarisirenden Mengen bewiesen.

Beim Umkrystallisiren habe ich gesucht, die Bildung von Zersetzungsprodukten, welche verunreinigend wirken konnten, durch möglichste Vermeidung höherer Temperaturen zu verhüten.

Zu diesem Zwecke habe ich diesmal nicht wie früher Kandi angewandt, weil der letztere in unzerkleinertem Zustande nur bei

von Rohrzuckerlösungen der bezeichneten Concentration circa 66.5<sup>o</sup>. In den früher von mir gegebenen Formeln ist die Zusammensetzung der Lösungen nur nach Gewichtsprocenten angegeben, es ist jedoch am gebräuchlichsten, weil am bequemsten, die Lösungen auf die Weise herzustellen, dass eine abgewogene Menge Zucker zu 100 cc von 17 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup>, also nicht zu eigentlichen 100 cc von 4<sup>o</sup>, sondern zu 100 Mohr'schen cc gelöst wird, und um die specifischen Drehungen des Zuckers in solchen Lösungen berechnen zu können, habe ich auf gebräuchliche Art aus den

Beobachtungen 1. 2. 5. 12 der Tabelle II auf S. 1409 l. c. die Formeln

$$V. (\alpha) D = 66.74^{\circ} - 0.01705 p + 0.000041 p^2,$$

sowie aus 9. 14. 16 der Tafel II die Formel

$$VI. (\alpha) D = 66.855^{\circ} + 0.00724 p - 0.000196 p^2$$

berechnet, worin p die in 100 cc Lösung von 17 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup> C. vorhandenen Mengen Zucker in Grammen sind.

(In Col. 4 der betr. Tabelle II muss es heissen 3.8202 statt 3.8309.)

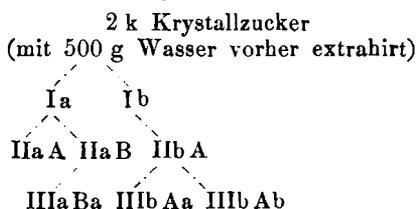
<sup>1)</sup> Ich benutze die Gelegenheit, für Zuckerarten C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, welche gegen alkalische Kupferlösung reducirende Kraft äussern, den allgemein bekannten, jedoch nicht so allgemein collectiv gebrauchten Namen „Glycose“ von neuem vorzuschlagen. Die Glycose par exc. oder der aus Invertzucker, Fruchtsäften, Honig, Stärke bereitete sog. Traubenzucker wird, um Verwechslungen mit anderen Glycosen zu vermeiden, als Dextrose bezeichnet.

<sup>2)</sup> Andererseits können auch stärker drehende Stoffe im Rohrzucker vorhanden sein, wie Raffinose (s. diese Berichte IX, 732) oder gar Dextrin (s. Scheibler in Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie Bd. 1, S. 246).

sehr langem Erwärmen sich in Wasser in genügender Menge löst, bei welchem Erwärmen die Gefahr geringer Invertirung vorliegt, und weil das Pulvern des Kandis etwas misslich ist.

Ich habe deshalb den jetzt in grosser Reinheit vorkommenden, deutliche wenn auch kleine isolirte Krystallindividuen bildenden sog. Krystallzucker angewandt, und glaube bei diesem Rohmaterialie noch bessere Garantien der Reinheit zu besitzen als beim Kandis und dem sonst auch wohl zu Versuchen mit Rohrzucker angewandten Hut-zucker.

2 kg Krystallzucker wurden mit 500 g Wasser einige Stunden in Berührung gelassen, dann die Lösung abgossen und der auf Gaze eine Nacht abgetropfte Rest des Zuckers bei 60—70° im Wasserbade in circa 400 ccm Wasser gelöst, wozu an 2 Stunden erforderlich waren. Von Spuren kleiner in der Lösung vorhandener Kryställchen wurde abfiltrirt. Die Lösung hatte am folgenden Tage eine nicht bedeutende Menge Zuckerkrystalle (s. u. 1 a) gegeben, von welchen sie abgossen wurde, worauf ich ihr ziemlich viel 96 procentigen Alkohol zusetzte, wonach allmählig viel Zucker auskrystallisirte. Dieser wurde nach dem Abgiessen der Lösung mit neuem Alkohol gewaschen, abfiltrirt und stark gepresst und wog feucht 395 g. Diese Portion wurde als 1 b bezeichnet und sowohl als auch die erste mit 1 a bezeichnete Fraction durch neues Lösen in möglichst wenig Wasser (die 395 g in circa 120 g von 70—80°) und Krystallisiren unter eventueller Zuhilfenahme von etwas Weingeist je in 2 nacheinander erhaltene Krystallfractionen getrennt, welche, je nachdem sie aus 1 a oder 1 b erhalten waren, mit 2 a A und 2 a B und mit 2 b A und 2 b B<sup>1)</sup> bezeichnet wurden, und hierauf stellte ich auf analoge Weise aus den Fractionen, deren Menge dies gestattete, dritte Krystallisationsfractionen dar, wie folgendes Schema es näher angiebt:



Ferner wurden IIa A und IIIa Ba zusammen (103 g) mit Alkohol angerieben und nach Zusatz von etwas Wasser erst mit der Bunsen'schen Pumpe abgesogen, nachher in Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol gefällt und getrocknet, welches Produkt ich mit IV bezeichne habe. Diese Probe IV habe ich bei verschiedenen Temperaturen über Schwefelsäure getrocknet, indem die Schwefelsäureglocke sammt Inhalt in einem constant auf resp. 30—35° und 60—65° geheizten

<sup>1)</sup> Diese Fraction war zum Untersuchen zu gering.

grossen Wassertrockenapparat (Gähr- oder Brütkasten) längere Zeit erwärmt wurde.

Von allen Fractionen wurden Proben bewahrt und über Schwefelsäure wochenlang bei 20—30° C. getrocknet. Gelegentlich wurden gewogene Proben von circa 5g einige Stunden bei 100° getrocknet, wobei, wenn überhaupt, nur höchstens 2—3mg Verlust erzielt wurde.

Einige der Proben habe ich auf Aschengehalt geprüft, jedoch nie mehr als ein kaum sichtbares Stäubchen erhalten. Zum Zweck des Polarisirens habe ich annähernd 10 procentige Lösungen hergestellt, um möglichst mich den Verhältnissen zu nähern, wie sie meist factisch vorkommen, ferner aber auch, weil ich glaubte, dass bei Ermittlung der spec. Drehungsgrössen man, wenn man nicht durch Untersuchung zahlreicher Lösungen von verschiedenem Gehalte auf die Drehung der wasserfreien Substanz kommen will oder kann, gut thut, Lösungen von bestimmter Concentration zu untersuchen, wozu mir 10 procentige Lösungen recht passend zu sein scheinen <sup>1)</sup>, und was auch Landolt <sup>2)</sup> empfiehlt.

Die Untersuchung habe ich dieses Mal ausschliesslich mit dem Wild'schen Polaristrobometer von Hermann und Pfister ausgeführt, weil die Kreistheilung dieses Instrumentes jedenfalls leichter ganz richtig herzustellen ist als die schwieriger ganz genau zu schleifenden Quarzkeile der Soleil'schen Compensationsapparate. Zum Zweck genauerer Beobachtungen habe ich das Ocular mit dem darin befindlichen Nicol nach Herausnahme des kleinen die Drehung verhandelnden Stiftes um 20—40° je nach rechts oder links gedreht, so dass die Lage derselben in Hinsicht auf den festbleibenden Savart'schen Doppelkalkspath um so viel geändert wurde. Es näherte sich folglich die Ebene des Hauptschnittes des Nicols um so viel der Ebene des Hauptschnittes je der einen oder der anderen Kalkspathplatte der Savart'schen Doppelplatte, während sie bei der gewöhnlichen Stellung des Apparates mit beiden einen Winkel von 45° macht. Hierdurch erreiche ich, wie früher erwähnt (S. 1406 l. c.), dass nicht an 4 verschiedenen Punkten der Umdrehung des anderen Nicols das Gesichtsfeld ganz frei von Interferenzfransen wird, sondern dass dies nur an 2 sehr hellen 180° von einander entfernten Punkten stattfindet, während an den zwei dazwischen liegenden Punkten das Gesichtsfeld im allgemeinen verdunkelt, aber von einem helleren Streifen, der die Fransen unterbricht, durchzogen wird. Man muss soweit drehen, dass die beschriebene Erscheinung des Gesichtsfeldes genügend eintritt, ohne dass die Verdunkelung zu gross wird, was je nach der Beschaffenheit der Lösungen — ob ganz klar und ungefärbt oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1412.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chemie 189, S. 336.

nicht — später oder früher eintritt und meist eine Drehung von 20—40° gestattete.

Man kann folglich nur in 2 Quadranten ablesen, aber man kann diesen Nachtheil beseitigen, indem man das Ocular einmal nach rechts dreht und abliest und darauf das Ocular nach links dreht, denn jetzt sind die Quadranten, in welchen man deutlich abliest, nicht die bei rechts gedrehtem Ocular deutlichen, sondern die beiden restirenden, und folglich hat man Ablesungen in allen 4 Quadranten<sup>1)</sup>, deren Mittel die gesuchte Drehung giebt<sup>2)</sup>. Wenn z. B. die brauchbaren (dunkleren) Nullpunkte bei rechts gedrehtem Ocular bei 0° und 180° sich befinden, liegen sie, wenn das Ocular nach links gedreht wird, bei 90° und 270°.

Die Beleuchtung habe ich mit dem früher beschriebenen Platintrichterchen und abgeknistertem Kochsalz bewirkt. Unterhalb und oberhalb des Trichterchens befinden sich Schornsteine aus Eisenblech, welche das Flackern der Flamme hindern und möglichst tief am oberen Schornsteine das seitliche Rohr mit Sammellinse, um die Lichtstrahlen parallel zu richten<sup>3)</sup>.

Durch alle diese kleinen Abänderungen sind die Beobachtungsfehler gering geworden; z. B. erhielt ich mit der Probe Ib folgende Zahlen:

No. des Quadranten	Ablesungen		Differenzen	Durchschnitt
	bei gefülltem Rohr	bei leerem Rohr (Nullpunkt)		
I	9° 16'	355° 28'	9° 17.2'	
	17'	28'	355° 27.2'	
	18'	26'	13° 50'	
	18'	28'		
	17'	26'		
III	189° 8'	175° 17'	189° 8'	13° 50'
	8'	16'	175° 16'	
	10'	15'	13° 52'	
	6'	15'		
	8'	17'		
II	99° 17'	85° 24'	99° 17.6'	13° 52.25'
	16'	25'	85° 25'	
	20'	25'	13° 52.6'	
	17'	25'		
	18'	26'		
IV	279° 11'	265° 15'	279° 10.2'	
	10'	15'	265° 15.8'	
	9'	17'	13° 54.4'	
	11'	16'		
	10'	16'		

1) Siehe H. G. van den Sande Bakhuyzen. Pogg. Ann. 145, S. 259.

2) Die Nullpunkte habe ich wie früher bei jeder Beobachtungsserie neu bestimmt, weil stets etwas verschiedene Zahlen resultiren (s. a. Landolt l. c. S. 297)

3) Diese Berichte IX, 1532.

Doch konnte ich wie früher Differenzen von 2—3 Minuten in den Durchschnitten der Ablesungen verschiedener Serien nicht vermeiden, und es entspricht dieser Differenz der Ablesung von 3 Minuten bei 10 procentigen Lösungen  $0.25^\circ$  in der Zahl für  $(\alpha)D$  oder  $\pm 0.125^\circ$ , so dass der durch das Ablesen bedingte Fehler in  $(\alpha)D$  wohl  $0.1^\circ$  betragen kann.

Ich führe nie mehr als 20 Ablesungen zur Zeit aus wegen der mit Wild's Apparat bald eintretender Ermüdung des Auges, und beschränke mich deshalb auf die Beobachtungen, welche bei einer Stellung des Ocularnicros auszuführen sind, worauf ich den letzteren in die andere Stellung bringe und allenfalls nach einigen Stunden, besser am folgenden Tage die 2. Serie von 20 Beobachtungen ausführe und wenn möglich die ganze Reihe ein- oder mehrmal wiederhole, um dann das Mittel aller Beobachtungen in die Tabellen einzuführen. In der folgenden Tabelle I finden sich die unmittelbaren Daten der Versuche, d. i. die abgewogenen Mengen Zucker (col. 3) und Lösung (col. 4), der Gewichtsinhalt des mit der Lösung gefüllten Pyknometers (col. 5) und die Mittelzahlen der beobachteten Drehung oder  $\alpha$  (col. 6).

T a b e l l e I.

1	2	3	4	5	6
No.	Qualität des Zuckers	Gewicht		Kölbchen hielt an Zuckerlösung bei $17\frac{1}{2}^\circ$ C.	Durchschnitt d. Ablesung. oder $\alpha$
		des Zuckers	der Lösung		
1	II a A	4.9948	51.2895	46.3837	$13^\circ 25.5'$
2	III b A b	5.0841	50.8398	46.4385	$13^\circ 48.00'$
3	III b A a	5.0219	50.6245	46.4173	$13^\circ 41.75'$
4	Ib	5.0373	50.2421	46.4400	$13^\circ 52.25'$
5	III a B a bei $100^\circ$ getr.	5.0001	52.6081	46.3425	$13^\circ 5.4'$
6	III a B a nur über $H_2SO_4$ getr.	5.0154	52.2905	46.3583	$13^\circ 13.95'$
7	Ia	5.0125	50.0781	46.4396	$13^\circ 49.35'$
8	II a B	5.0652	50.6310	46.4317	$13^\circ 49.95'$
9	II b A	5.0502	50.7071	46.4315	$13^\circ 44.3'$
10	IV $30-35^\circ$ getr.	5.0226	50.3117	46.4329	$13^\circ 45.95'$
11	IV $60-65^\circ$ getr.	5.0015	50.0842	46.4312	$13^\circ 48.95'$
12	IV über $H_2SO_4$ + Kalilauge	5.0866	50.0710	46.4552	$13^\circ 58.45'$

Aus der Tabelle I berechnen sich die Zahlen der Tabelle II.

Das spec. Gew. der Lösungen bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  gegen Wasser von  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  (Col. 3) ergibt sich durch Division von Col. 5 der Tabelle I durch den Wasserinhalt des Pyknometers oder 44.6451 g<sup>1)</sup> und hieraus das auf Wasser von  $4^{\circ}$  C. berechnete spezifische Gewicht (Col. 4) durch Division mit 1.00125.

Col. 5 enthält den Procentgehalt der Lösungen an Zucker oder P.

Col. 6. Den Gehalt von 100 ccm Lösung bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  in g Zucker oder p (c nach Landolt-Schmitz's Bezeichnung).

T a b e l l e II.

1	2	3		4	5	6	7	8
		Specif. Gewicht der Lösungen						
No.	Qualität d. Zuckers	bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$	bei $4^{\circ}$	g Zucker in 100 g Lösung P	g Zucker in 100 ccm Lösung bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ p od. c <sup>2)</sup>	( $\alpha$ ) 10 D <sup>3)</sup> auf Wasser von $4^{\circ}$ ber.	( $\alpha$ ) 10 D <sup>4)</sup> auf Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ ber.	
1	IIa A	1.03894	1.03764	9.7384	10.11759	66.428 <sup>o</sup>	66.345 <sup>o</sup>	
2	IIIb A b	1.04017	1.03887	10.0002	10.40191	66.416 <sup>o</sup>	66.334 <sup>o</sup>	
3	IIIb A a	1.03969	1.03839	9.9199	10.31362	66.480 <sup>o</sup>	66.397 <sup>o</sup>	
4	Ib	1.04020	1.03890	10.0261	10.42915	66.583 <sup>o</sup>	66.500 <sup>o</sup>	
5	IIIa Ba bei $100^{\circ}$ getr.	1.03802	1.03672	9.5044	9.86576	66.423 <sup>o</sup>	66.341 <sup>o</sup>	
6	IIIa Ba nur über $H_2SO_4$	1.03837	1.03707	9.5914	9.95942	66.513 <sup>o</sup>	66.432 <sup>o</sup>	
7	Ia	1.04019	1.03889	10.0094	10.41168	66.461 <sup>o</sup>	66.380 <sup>o</sup>	
8	IIa B	1.04002	1.03872	10.0043	10.40467	66.557 <sup>o</sup>	66.473 <sup>o</sup>	
9	IIb A	1.04001	1.03871	9.9596	10.35808	66.400 <sup>o</sup>	66.317 <sup>o</sup>	
10	IV 30—35 <sup>o</sup> getr.	1.04004	1.03874	9.9830	10.38272	66.374 <sup>o</sup>	66.292 <sup>o</sup>	
11	IV 60—65 <sup>o</sup> getr.	1.04001	1.03871	9.9862	10.38575	66.595 <sup>o</sup>	66.513 <sup>o</sup>	
12	IV <sup>r</sup> $\ddot{u}. H_2SO_4$ + Natronlauge	1.04054	1.03924	10.1588	10.57064	66.180 <sup>o</sup>	66.099 <sup>o</sup>	

1) Zu wiederholten Malen ausgeführte Wägungen des Wasserinhaltes des bis zur Marke gefüllten Pyknometers ergaben stets kleine Differenzen, z. B.

44.6456, 44.6408, 44.6488, 44.6469, 44.6436 g

Durchschnitt: 44.6451 g

2) Erhalten durch Multiplication von Col. 5 mit Col. 3.

3) Berechnet nach der Formel ( $\alpha$ )D =  $\frac{\alpha \times \text{Gewicht der Lösung}}{P \times 2 \times \text{spec. Gew. d. Lös. bei } 4^{\circ}}$ .

4) Berechnet nach der Formel ( $\alpha$ )D =  $\frac{\alpha \times 100}{p \times 2}$  worin p = col. 6.

Col. 7. Die specifischen Drehungen der betr. Zuckersorten bei Zugrundelegung der auf Wasser von  $4^{\circ}$  berechneten Dichte und Col. 8 die specifischen Drehungen, wie sie sich ohne derartige Reduction des specifischen Gewichts ergeben.

Die Zahlen für  $(\alpha) D$  des Rohrzuckers in 10procentiger (richtiger 9.793 pCt.) Lösung schwanken, wie man sieht, zwischen  $66.374^{\circ}$  und  $66.595^{\circ 1)}$ , ohne dass sich irgend eine Regelmässigkeit in Betreff der Qualität des Zuckers bemerken lässt, so dass die Differenz, welche im äussersten Falle  $0.221^{\circ}$  ( $\pm 0.110^{\circ}$ ) beträgt, auf Rechnung der Versuchsfehler geschrieben werden muss.

Folglich ist erwiesen, dass sich die Qualität des Zuckers durch Umkrystallisiren nicht mehr als allenfalls um minimale Grössen geändert hat und dass der Zucker rein gewesen ist.

Nimmt man den Durchschnitt der in Col. 7 verzeichneten brauchbaren Zahlen, so erhält man für  $(\alpha) 10 D$   $66.475^{\circ}$ .

Diese Zahl differirt ein wenig von derjenigen, welche sich aus der Formel I auf S. 1410 meiner früheren Abhandlung auf folgende Weise berechnet

$$(\alpha) 10 D = 66.8102 - 0.015553 \times 10 - 0.000052462 \times 10^2 \\ \text{oder } (\alpha) 10 D = 66.649^{\circ},$$

und ebenfalls etwas, wenn auch noch weniger mit der aus Schmitz's Untersuchung mittelst der Formel  $2)$

$$(\alpha) 10 D = 64.156 + 0.051596 \times 90 - 0.00028052 \times 90^2 \\ \text{oder } (\alpha) 10 D = 66.5274^{\circ}$$

berechneten, und als Durchschnitt der 3 Zahlen

$$66.475^{\circ} \quad 66.649^{\circ} \quad 66.527^{\circ}$$

erhält man als der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdruck

$$(\alpha) 10 D = 66.550^{\circ}$$

für den Rohrzucker in Lösungen, welche sich von dem Gehalte 10 pCt. wenig entfernen, während in schwächerer Lösung die specifische Drehung stärker  $3)$ , in concentrirterer Lösung dieselbe dagegen geringer wird.

Es sind dies die Drehungen, welche sich ergeben, wenn man die specifischen Gewichte auf Wasser von  $4^{\circ}$  bezieht. Da dies bei gewöhnlichen Untersuchungen bekanntlich nicht geschieht und man meist das Gewicht gleicher Volumen der betreffenden Flüssigkeiten und Wasser beide bei  $17\frac{1}{2}^{\circ} C.$  mit einander vergleicht, so habe ich auch für solche Untersuchungen die bezüglichen Zahlen berechnet  $4)$ .

$1)$  Der Zucker No. 12 ist hierbei nicht berücksichtigt, weil er augenscheinlich aus der Natronlauge Feuchtigkeit angezogen hat.

$2)$  Schmitz führt nach Landolt's oder Biot's (z. B. Ann. Chim. Phys. [3] 59, p. 224) Vorgänge nicht den Procentgehalt an Zucker oder P, sondern den Procentgehalt an Wasser oder  $q = 100 - P$  in die Formel ein, also in diesem Falle  $q = 100 - 10 = 90$ .

$3)$  Nach Hesse (Ann. d. Chem. 176, S. 97) nimmt mit der Verdünnung die specifische Drehung von Rohrzuckerlösungen sehr bedeutend zu.

$4)$  S. a. Schmitz l. c. S. 1419.

Aus den Zahlen der Tab. II, Col. 8 (mit Ausnahme von No. 12), ergibt sich als Durchschnitt  $66.393^0$ , aus der Formel III auf S. 1411 meiner früheren Abhandlung resultirt  $(\alpha) 10D = 66.566^0$ , aus Schmitz's Formel 2 auf S. 1420 l. c. ergibt sich ferner  $(\alpha) 10D = 66.460$ , und als Durchschnitt der 3 Zahlen

$$\frac{66.393 \quad 66.566 \quad 66.460}{(\alpha) 10D = 66.473^0}$$

oder nahezu  $66\frac{1}{2}^0$  bei Zugrundelegung von auf Wasser von  $17\frac{1}{2}^0$  C. berechneten specifischen Gewichten oder bei Anwendung von wie gewöhnlich calibrirten Masskölbchen.

Dies ist nun nahezu die Zahl, welche bei Berechnung der jetzt gebräuchlichen Tabellen zur Zuckerpolarisation angewandt ist <sup>2)</sup> und mit welcher man die sogenannten Normalgewichte berechnet <sup>3)</sup>, die bei den gewöhnlichen Zuckeruntersuchungen, bei welchen man die dadurch bezeichnete Menge des fraglichen Zuckers abwägt und zu 100 ccm löst, in Anwendung kommen.

Wenn die specifische Drehung nicht, wie bisher angenommen, stets  $66.417^0$  ist, sondern meist eine andere, so müssen die bei den genannten Apparaten zu Grunde gelegten Zuckermengen oder auch die Tabellen modificirt werden.

Diese Correctionen sind bei Lösungen geringeren Gehaltes (5 bis 18 pCt.) recht gering, bei sehr concentrirten dagegen beträchtlicher.

Bei Bemessung der Normalgewichte für die mit Quarzkeilcompensation arbeitenden Apparate ergeben sich aus meiner Untersuchung folgende Zahlen.

1) Zu derselben Zahl ist Hesse gelangt (s. l. c. S. 97).

2) Z. B. Wild. Ueber ein neues Polaristrobometer, Bern 1865, S. 52, siehe auch Tuchschnidt, Journ. f. pract. Chemie, neue Folge 2, S. 244.

3) Ist der Zucker ganz rein, so soll die Lösung des resp. Normalgewichtes in einer Länge von 200 mm eine Verschiebung von 100 Skalentheilen oder  $100^0$  bewirken.

100 Skalentheile des Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparates entsprechen einer Kreisdrehung von  $34.6015^0$  (s. Landolt in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie, 7. Bd., 1868, S. 9) und 100 Skalentheile des ursprünglichen Soleil-Dubosq'schen Apparates sind  $= 21.7189^0$ .

$$\text{Aus der Formel } (\alpha) D = \frac{\alpha \times V}{p \times l} \text{ und } p = \frac{\alpha \times V}{(\alpha) D \times l}$$

berechnen sich unter Zugrundelegung der Zahl  $66.417^0$  für die specifische Drehung

$$p = \frac{34.6015^0 \times 100}{66.417 \times 2} = 26.049 \text{ g}$$

für den deutschen Apparat und

$$p = \frac{21.7189^0 \times 100}{66.417 \times 2} = 16.350 \text{ g}$$

für den französischen Apparat, d. h. die bis jetzt gebräuchlichen Zahlen. Und nach ähnlicher Rechnung zeigte bis jetzt je  $1^0$  Drehung der Apparate, welche direct Grade des Kreises angeben, 0.75282 g Rohzucker in 100 ccm an, wenn man mit Natriumlicht in 200 mm langem Rohr arbeitet, denn

$$p = \frac{1^0 \times 100}{66.417 \times 2} = 0.75282.$$

Bei Zugrundelegung der Formel VI auf S. 3 dieser Abhandlung für Lösungen, in welchen  $p = 20 - 93$  ist, ergibt sich nach

$$(\alpha)D = 66.355^0 + 0.00724p - 0.000196p^2;$$

für Lösungen, welche annähernd 26.048 g Zucker auf 100 ccm enthalten (Sol.-V.-Sch.-Apparat) eine spezifische Drehung von  $66.411^0$  und mit Hülfe dieser das genauere Normalgewicht 26.051 g<sup>1)</sup>.

Mit Hülfe von Schmidt's Formel 3 auf S. 1420 findet man für ( $\alpha$ )D dieser Lösungen  $66.322^0$  und ein Normalgewicht 26.086 g.

Folglich muss das Normalgewicht um ein geringes erhöht werden, und zwar möchte der Durchschnitt der Zahlen 26.051 und 26.086 oder 26.068 g einstweilen als richtigster Ausdruck der Thatsache verwandt werden.

Aehnlich ergibt sich für den französischen Soleil-Dubosq'schen Apparat mit Hülfe der Formel V auf S. 3 der Abhandlungen für Lösungen, welche annähernd 16.35 g Zucker auf 100 ccm enthalten, zuerst ( $\alpha$ )D =  $66.472^0$  und mit Hülfe dieses Werthes die genauere Zahl 16.337 g.

Wenn man nicht mit festem Zucker zu thun hat, von welchem man Lösungen in bestimmtem Verhältnisse herstellen kann, sondern wenn es darauf ankommt, zu finden, wieviel Gramm Zucker in 100 ccm einer gegebenen Lösung vorhanden ist (z. B. in Pflanzensäften, wie Rüben- und Zuckerrohrsaft), muss man ebenfalls stets bei genaueren Bestimmungen auf die wechselnden Zahlen für ( $\alpha$ )D Rücksicht nehmen, und müssen die betreffenden Tabellen in dieser Hinsicht umgearbeitet werden.

Nach der oben benutzten Formel

$$p = \frac{\alpha \times 100}{(\alpha)D \times 2}$$

kann man die jedem Winkel entsprechende Zahl der sogenannten Volumprocente, d. h. der Gramme, in 100 ccm finden, wenn man die entsprechende Zahl für ( $\alpha$ )D in dieselbe einführt, und man erfährt diese letztere am einfachsten auf die Weise, wie ich oben die Normalgewichte für resp.  $34.6015^0$ ,  $21.7189^0$  gefunden habe, nämlich, indem man erst eine annähernde Zahl für ( $\alpha$ )D, etwa  $66.5^0$  einführt, so eine annähernde Zahl für p erhält, und nun mit Hülfe der Formeln V oder VI der gegenwärtigen Abhandlung oder der von Schmitz gegebenen Formeln für diese annähernde Zahl von p die zugehörige spezifische Drehung berechnet, welche dann, in die Formel  $p = \frac{\alpha \times 100}{(\alpha)D \times 2}$  eingeführt, die genauere Zahl für p liefert<sup>2)</sup>.

1) 
$$\frac{34.6015 \times 100}{66.411 \times 2} = 26.051.$$

Man könnte die genauere Zahl 26.051 jetzt in die Formel VI einführen, um eine noch genauere Zahl für ( $\alpha$ )D zu erlangen, sowie nachher für das Normalgewicht, doch bringt dies keine Aenderung mehr hervor.

2) Eventuell wiederholt man das Annäherungsverfahren noch einmal.

Schmitz theilte mir brieflich mit, dass er mit Construction solcher verbesserter Tabellen zur Zuckerpolarisation beschäftigt ist, wobei er seine und meine Daten benutzen wird; deshalb enthalte ich mich weiterer Nachrichten über diesen Gegenstand.

Göttingen, Agricultur-chemisches Laboratorium.

#### 477. Chichester A. Bell: Weitere Beobachtungen über Pyrrol und seine Derivate.

(Eingegangen am 26. September.)

##### Ueber das sogenannte Aethylpyrrol Lubawin's.

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> beschrieb ich eine Reihe von Basen, welche sich vom Pyrrol durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch verschiedene Alkoholradicale ableiten. Diese Basen wurden durch einen ähnlichen Process erhalten wie das Pyrrol selbst, nämlich durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure und Schleimsäure.

Die eine von ihnen, das Aethylpyrrol,  $C_4H_4N(C_2H_5)$ , weicht in seinen Eigenschaften stark von der ähnlichen Base ab, die früher von Lubawin <sup>2)</sup> beschrieben wurde, und welche er durch Einwirkung von Aethyljodid auf Pyrrolkalium erhielt. Aus den in meiner früheren Abhandlung (S. 1867) erwähnten Gründen schien es mir unwahrscheinlich, dass Lubawin's Base von der meinigen verschieden sein sollte, und habe ich daher seinen Versuch wiederholt.

Reines Pyrrolkalium wird am besten dargestellt, indem man zu dem in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Pyrrol etwas weniger als die berechnete Menge Kalium mit metallischer Oberfläche hinzufügt, während zugleich ein langsamer Strom von trockenem Wasserstoffgas durch den Apparat passirt. Die Einwirkung ist anfangs sehr heftig und muss durch Abkühlen gemässigt werden, gegen das Ende der Operation unterstützt man sie durch gelindes Erwärmen. Schliesslich wird der Inhalt des Gefässes zum Schmelzen erhitzt, dann abkühlen gelassen, der Kolben zerbrochen und die feste Masse in einen Mörser, der wasserfreien Aether enthält, gebracht. Sie lässt sich dann leicht pulvern und wird noch mehrere Male mit trockenem Aether gewaschen, um noch vorhandenes Pyrrol zu entfernen.

Das so erhaltene, nahezu weisse Pulver wird in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aethyljodid übergossen. Diese Mischung wird

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1861 und 1961.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Chemie [2] V, 399.