

**159. G. H. Schneider: Ueber die Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure durch blosse Aenderung der Concentration.**

(Eingegangen am 18. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Professor Landolt veranlasste mich in seinem Laboratorium das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze zu untersuchen, welche Körper bis jetzt sämmtlich als linksdrehend angenommen worden sind.

Bei der Prüfung der freien Aepfelsäure machte ich die interessante Beobachtung, dass, wenn man von verdünnten, wässerigen Lösungen, welche Linksdrehung zeigen, allmählig zu concentrirteren vorschreitet, die specifische Rotation zunächst abnimmt, sodann, wenn die Procentmenge an Säure auf ca. 34 gestiegen ist, ganz verschwindet, und endlich bei noch weiteren Vermehrungen des Säuregehaltes in zunehmende Rechtsdrehung übergeht.

Das angewandte Präparat war aus reinem Ammoniumhydromalat durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die eingedampfte Lösung wurde in Liebig'sche Trockenröhren gebracht und bei 100° so lange ein Luftstrom durchgeleitet, bis eine Gewichtsveränderung nicht mehr eintrat, wozu mehrere Wochen nöthig waren.

Die leichte Löslichkeit der Aepfelsäure liess es zu, sehr concentrirte Lösungen herzustellen und sind die in nachstehender Tabelle enthaltenen untersucht worden.

Die Bestimmung des Drehungswinkels wurde mit Hülfe des Wild'schen Polaristrobometers und unter Anwendung einer Mantelröhre von 219.80 mm Länge ausgeführt, wobei man die Temperatur der letztern mittelst umgebenden Wassers auf genau 20° hielt. In jedem der 4 Quadranten wurden stets mindestens 10 Ablesungen vorgenommen und ebensovielen zur Bestimmung des Nullpunktes, so dass der schliesslich berechnete Rotationswinkel das Mittel aus etwa 80 Einstellungen ist.

Um über die Richtung der Drehung, sowie über die Grösse der Ablenkungswinkel vollständige Sicherheit zu erhalten, sind mehrere Lösungen in verschieden langen Röhren untersucht worden<sup>1)</sup>.

Die specifischen Gewichte der Lösungen habe ich mit Hülfe eines Pyknometers bei 20° C. bestimmt und sie beziehen sich auf Wasser von 4° C. als Einheit:

<sup>1)</sup> Vergl. Landolt, das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen u. s. w. S. 107—109. Vieweg, Braunschweig, 1879.

1	2	3	4	5	6	7	8
Lösung No.	In 100 Gewichtsth. Lösung		Specifisch. Gewicht $d_4^{20}$	Drehungs- winkel für 219.80 mm $\alpha$	Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$		Differenz
	Aepfel- säure $p$	Wasser $q$			gefunden	berechnet	
I	70.125	29.875	1.3448	+ 6 917 <sup>0</sup>	+ 3.34 <sup>0</sup>	+ 3.22 <sup>0</sup>	- 0.12
II	59.987	40.013	1.2854	+ 3.909	+ 2.31	+ 2.31	0
III	49.872	50.128	1.2292	+ 1.855	+ 1.38	+ 1.40	+ 0.02
IV	46.467	53.533	1.2239	+ 1.250	+ 1.00	+ 1.09	+ 0.09
V	37.528	62.472	1.1735	+ 1.160	+ 0.17	+ 0.29	+ 0.12
VI	36.660	63.340	1.1705	+ 0.082	+ 0.09	+ 0.22	+ 0.13
VII	35.265	64.735	1.1540	- 0.034	- 0.04	+ 0.09	+ 0.13
VIII	29.687	70.313	1.1271	- 0.229	- 0.34	- 0.41	- 0.07
IX	29.062	70.938	1.1269	- 0.457	- 0.63	- 0.47	+ 0.16
X	16.649	83.351	1.0676	- 0.616	- 1.58	- 1.58	0
XI	14.354	85.646	1.0590	- 0.578	- 1.73	- 1.78	- 0.05
XII	8.402	91.598	1.0344	- 0.438	- 2.30	- 2.32	- 0.02

Die in Columne 7 angeführten, berechneten, specifischen Drehungen ergeben sich aus der Interpolationsformel:

$$[\alpha]_D = 5.891 - 0.08959 q,$$

zu deren Ableitung die für die Lösungen II und X gefundenen Werthe von  $[\alpha]$  und den Procentmengen an Wasser  $q$  dienen.

Aus der vorstehenden Formel berechnet sich, indem man  $[\alpha]_D = 0$  setzt, dass diejenige Lösung, bei welcher der Uebergang aus Rechts- in Linksdrehung d. h. vollständige Inaktivität stattfindet, 34.24 pCt. Aepfelsäure enthalten muss.

Ferner geht aus der Formel hervor, dass die freie Aepfelsäure, welche bis dahin als eine linksdrehende Substanz bezeichnet wurde, in ihrem reinen, d. h. wasserfreien Zustande eine bedeutende Rechtsdrehung im Betrage von  $[\alpha]_D = 5.89^0$  besitzt.

Ein ganz analoges Verhalten hat sich ferner bei dem Natriummalat ergeben. Die zu den Versuchen dienende Substanz wurde aus Ammoniumhydromalat, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt worden war, dargestellt, indem man eine durch Abwiegen bereitete Lösung des letztern Salzes mit einer berechneten Menge reiner Natronlauge von bekanntem Gehalt bis zum Austreiben sämtlichen Ammoniak erwärmte. Beim Abdampfen eines Theiles der vollständig neutralen Flüssigkeit blieb ein Rückstand, von welchem 2.5940 g beim Behandeln mit Schwefelsäure 2.0520 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gaben. Die aus der Formel  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$  berechnete Menge beträgt 2.0704 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Diese concentrirte Lösung diente zur Herstellung der verdünnteren. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Beobachtungen:

1	2	3	4	5	6	7	8
Lösung No.	In 100 Gewichtsth. Lösung		Specifisch. Gewicht $d_4^{20}$	Drehungs- winkel für 219.80 mm $\alpha$	Specifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$		Differenz
	Natrium- malat $p$	Wasser $q$			gefunden	berechnet	
I	65.526	34.474	1.5367	+ 10.455	+ 4.72	+ 4.72	0
II	55.262 <sup>s</sup>	44.737 <sup>s</sup>	1.4209	+ 3.716	+ 2.15	+ 1.97	- 0.18
III	48.788	51.212	1.3705	+ 0.908	+ 0.62	+ 0.34	- 0.28
IV	46.840	53.160	1.3473	- 0.220	- 0.16	- 0.15	+ 0.01
V	42.224	57.776	1.3131	- 1.535	- 1.26	- 1.26	0
VI	33.913	66.087	1.2449	- 3.186	- 3.43	- 3.18	+ 0.25
VII	29.988	70.012	1.2106	- 3.463	- 4.34	- 4.05	+ 0.29
VIII	25.269	74.731	1.1775	- 3.451	- 5.28	- 5.05	+ 0.23
IX	16.885	83.115	1.1143	- 2.794	- 6.76	- 6.76	0
X	14.665	85.335	1.0989	- 2.471	- 6.98	- 7.18	- 0.20
XI	5.266	94.734	1.0339	- 1.046	- 8.74	- 8.92	- 0.18
XII	5.267	94.733	1.0334	- 1.003	- 8.39	- 8.92	- 0.53

Zur Aufstellung einer Interpolationsformel:

$$[\alpha]_D = 15.202 - 0.3322 q + 0.0008184 q^2,$$

wurden die Werthe von  $[\alpha]$  und  $q$  aus den Lösungen I, V und IX benutzt.

Das wasserfreie Natriummalat, das bisher — gleich der Aepfelsäure — als eine linksdrehende Substanz bezeichnet wurde, besitzt demnach eine bedeutende Rechtsdrehung im Betrage von  $[\alpha]_D = 15.2^{\circ}$ .

Setzt man in der obigen Interpolationsformel wieder  $[\alpha]_D = 0$ , so berechnet sich der Uebergang von Rechts- in Linksdrehung d. h. die vollständige Inaktivität für diejenige Lösung, welche 47.43 pCt. Natriummalat enthält.

Einige Beobachtungen, welche mit dem obigen Aehnlichkeit besitzen, sind bereits an der Weinsäure gemacht worden.

Biot<sup>1)</sup> untersuchte im Jahre 1836 die Abhängigkeit der specifischen Drehung der Weinsäure von der Concentration und fand, dass sich dieselbe durch eine Formel von der Form  $[\alpha] = A + Bq$  ausdrücken liess, worin  $q$  die Gewichtsmenge Wasser in 1 Theil Lösung bedeutet. Aus der Prüfung von 15 Lösungen, in welchen  $q$  von 0.4 bis 0.95 variierte und die sämmtlich rechtsdrehend waren, ergaben sich

<sup>1)</sup> Biot, Mémoires de l'Acad. 15, p. 208, 211.

bei Anwendung von rothem Lichte und der Temperatur  $12.68^{\circ}$  für die Constanten  $A$  und  $B$  die Werthe:

$$A = -1.1799 \quad B = +14.315.$$

Aus dem Umstande, dass sich für die Constante  $A$ , d. h. der specifischen Drehung der reinen Substanz, ein negativer Werth herausstellte, schloss Biot, dass die Weinsäure in wasserfreiem Zustande Linksdrehung zeigen müsse.

Ferner berechnete er die Zusammensetzung der Lösung, bei welcher der Wechsel der Rotationsrichtung eintreten wird, d. h.  $[\alpha] = 0$  ist. Für diesen Fall wird  $q = \frac{1.1799}{14.315} = 0.0824$ , somit der

Procentgehalt der Lösung an Weinsäure = 92. Im Jahre 1849 gelang es dann Biot<sup>1)</sup>, an Platten von fester, gegossener Weinsäure in der That Linksdrehung zu beobachten.

Arndtsen<sup>2)</sup> hat gefunden, dass sehr concentrirte alkoholische Lösungen von Weinsäure für stark brechbare Lichtarten, wie den blauen Strahl  $e$ , Linksdrehung zeigen können. Sowie der Lösung Wasser zugesetzt wird, tritt die gewöhnliche Ablenkung nach rechts auf.

Beobachtungen dagegen, wo bei Anwendung eines und desselben Lösungsmittels und zugleich innerhalb leicht erreichbarer Concentrationsgrenzen Umkehrung der Drehungsrichtung eintritt, waren bis jetzt unbekannt. Möglich, dass diese Erscheinung sich noch bei vielen andern schwach drehenden Substanzen zeigen würde, wenn es gelänge, genügend concentrirte Lösungen herzustellen.

Aus den vorstehenden Erfahrungen ergibt sich noch, dass, wenn man von einer auf ihr Drehungsvermögen zu prüfenden Substanz bloss eine einzige Lösung untersucht, der Fall eintreten könnte, dass gerade die inaktive getroffen und dem Körper hierdurch das Drehungsvermögen abgesprochen wird.

Die obigen Untersuchungen werde ich fortsetzen.

Aachen, im Februar 1880.

### 160. Em. Schöne: Zur Geschichte der Zersetzung (sogenannten Katalyse) des Wasserstoffhyperoxyds in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden.

(Eingegangen am 18. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel „Sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis et sur des dérivés du bioxyde de baryum“ bespricht Hr. Berthelot im 8. Heft der Comptes rendus de l'Academie des sciences vom 23. Februar 1880 (90, 334—337) die Rolle,

<sup>1)</sup> Biot, Ann. chim. phys. [3] 29, p. 351, 366.

<sup>2)</sup> Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, p. 415.