

1)	C	38.57	38.56	38.77 pCt.
2)	H	4.47	4.36	4.44 -
3)	Pt	23.84	23.51	23.81 -

Zahlen, die zwischen den, für die beiden Cinchonin-formeln mit 19 und 20 Kohlenstoffatomen berechneten Zahlen liegen.

Freiburg i./B., December 1880.

543. B. Tollens: Ueber die spezifische Drehung des Rohrzuckers in verschiedenen Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 13. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist die Frage, ob die spezifische Drehung des Rohrzuckers in alkoholischer oder in wässriger Lösung gleich ist oder nicht, noch nicht mit Sicherheit entschieden, da zwar die meisten Autoren, welche in dieser Hinsicht Untersuchungen angestellt haben, Gleichheit der Drehung, einige jedoch (besonders ist hier Landolt hervorzuheben) Differenzen zu Gunsten der alkoholischen Lösungen gefunden haben.

Um womöglich mir Gewissheit zu verschaffen, habe ich vor circa einem Jahre eine längere Reihe von Untersuchungen ¹⁾ angestellt, über deren Resultate ich hier kurz berichten möchte, um daran die in der letzten Zeit erhaltenen zu schliessen.

Zum Zwecke der Vergleichung stellte ich gleich concentrirte Zuckerlösungen her, indem ich gleiche Volume einer concentrirten wässrigen Zuckerlösung einerseits mit Wasser, andererseits mit Alkohol zu einem gleichen Volum auffüllte; die so erhaltenen resp. wässrigen und alkoholischen Lösungen mussten bei gleichbleibender Drehung des Zuckers gleiche Ablenkungen der Ebene des polarisirten Lichtes bewirken.

Einen anderen Theil der Lösungen stellte ich her, indem ich abgewogene Mengen Zucker einerseits in Wasser zu einem bestimmten Volum löste, andererseits nach dem Lösen in wenig Wasser mit Alkohol zu demselben Volum auffüllte.

¹⁾ Diese Untersuchungen stehen in Verbindung mit anderen, welche ich zum Zweck der Prüfung eines von C. Scheibler construirten Apparates zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe angestellt habe (s. Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs 1880, Mai-Heft, S. 484). Scheibler extrahirt die geriebenen Rüben am Rückflussapparat mit Alkohol und polarisirt den Zucker in dieser alkoholischen Lösung, folglich ist eine der Bedingungen der Richtigkeit des Verfahrens, dass die Einwirkung des Zuckers auf die Ebene des polarisirten Lichtes in alkoholischer Lösung dieselbe ist wie in wässriger Lösung, oder dass die Unterschiede verschwindend, resp. zu corrigiren sind. In der oben citirten Arbeit finden sich die bisher über den bezeichneten Gegenstand erschienenen Arbeiten citirt (s. auch Landolt, optisches Drehungsvermögen, S. 208 und Zeitschrift d. Ver. f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reichs 1877, S. 801).

Einen dritten Theil der Lösungen erhielt ich, indem ich nach Art der früher von mir früher ausgeführten Bestimmungen¹⁾ abgewogene Mengen Zucker einerseits in Wasser zu einem bestimmten Gewichte löste, und die Dichte bestimmte, andererseits in wenig Wasser löste, Alkohol zusetzte und Gewicht wie Dichte der Lösungen bestimmte. Die Lösungen enthielten ca. 10 pCt. ihres Gewichts Zucker.

Die nach der ersten Art hergestellten Lösungen gaben am Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate Drehungen, welche nur sehr geringe Differenzen zeigten, z. B. 44.58° für Alkohol gegen 44.60° für Wasser, 29.86° für Alkohol gegen 29.78° für Wasser, und als Durchschnitt resultirte 14.84° der Alkoholmischungen gegen 14.91° der gleich concentrirten Wassermischungen.

Aus den Polarisationen der nach der zweiten und dritten Art hergestellten Lösungen ergibt sich nach bekannter Rechnung die spezifische Drehung oder $(\alpha)_D$ des Rohrzuckers in wässriger resp. alkoholischer Lösung, und zwar $(\alpha)_{10D}$, wenn es 10procentige Lösungen waren.

Die nach der zweiten Art hergestellten Lösungen gaben folgende Zahlen:

Tabelle I.

Abgewogene Menge Zucker	Lösungsmittel	Volum der Lösung	Ablenkung am Laurent'schen Apparate	Specifiche Drehung $(\alpha)_D$
Zucker I	13.024 g Wasser	50.13 ccm	34° 22.3'	66.15°
	13.024 g { 19 g Wasser 15procent. Alkohol bis zur Marke	50.13 -	34° 21.3'	66.12°
	6.514 g Wasser	50.13 -	17° 16.1'	66.44°
	3.256 g Wasser	50.13 -	8° 33.4'	65.86°
Zucker II	5.0033 g Wasser	50.0531 ccm	13° 13.5'	66.304°
	5.0020 g { 23 ccm Wasser abs. Alkohol bis zur Marke	50.0531 -	13° 15.2'	66.464°
Zucker III	4.9848 g Wasser	50.0531 -	13° 8.7'	66.147°
	4.9998 g { 16 ccm Wasser abs. Alkohol bis zur Marke	50.0531 -	13° 11.4'	66.175°

¹⁾ Diese Berichte IX, 1531; X, 1403; XI, 1800.

Also geringe Differenzen zwischen wässrigen und alkoholischen Lösungen.

Die nach der dritten Art hergestellten Lösungen ergaben die Resultate der Tabelle II. Es finden sich in derselben je zwei Versuche, welche mit Zucker von genau derselben Probe in resp. wässriger und alkoholischer Lösung ausgeführt sind.

Tabelle II.

Zucker g	Lösungsmittel	Gewicht der Lösung	Annäherndes Ver- hältniss von Alkohol und Wasser	Beob- achtete Drehung α	Spec. Gewicht der Lösung	Spec. Drehung (α) _D
10.0081	Wasser	90.2681	—	15° 19.9'	1.04354	66.257°
10.0895	30 ccm Wasser 60 g abs. Al- kohol	99.3235	1 Wasser 2 Alkohol	12° 23.6'	0.92271	66.112°
7.9872	Wasser	80.4988	—	13° 37.6'	1.03857	66.118°
7.8784	24 ccm Wasser 48 g abs. Al- kohol	80.0361	1 Wasser 2 Alkohol	12° 3.4'	0.92323	66.334°
8.0032	Wasser	80.4304	—	13° 44.3'	1.03871	66.461°
8.0092	36 ccm Wasser 36 g abs. Al- kohol	80.1829	1 Wasser 1 Alkohol	12° 44.45'	0.95897	66.506°

Es sind in den aus den abgelesenen Drehungen berechneten Zahlen für die specifischen Drehungen zwar Differenzen, aber diese sind unregelmässig, bald zu Gunsten der alkoholischen Lösungen, bald in entgegengesetztem Sinne ausgefallen, so dass ich in der oben citirten Arbeit den Schluss daraus gezogen habe, „dass wässrige und alkoholische Lösungen gleicher Concentration gleich polarisiren“, und dass, wenn die Gleichheit vielleicht nicht absolut sein sollte, doch die Differenzen verschwindend seien.

Ich kann obigen Bestimmungen jetzt noch einige andere hinzufügen, welche ich vor Kurzem angestellt habe, um die bisweilen beobachteten Differenzen zwischen alkoholischen und wässrigen Lösungen womöglich noch mehr zu reduciren. Ich habe zu diesem Zwecke von neuem reinen Zucker durch mehrmaliges Umkrystallisiren von gepul-

vertem weissen Kandis ¹⁾ aus 74procentigem Alkohol, Zerreiben und langes Trocknen über Schwefelsäure hergestellt.

An meinem Laurent'schen Polarisationsapparate habe ich durch Verengerung der Blenden, Ersatz der Quarzplatte von $2x + 1$ Wellenlänge durch eine längere, bessere Centrirung der Beobachtungsröhre u. s. w., grössere Schärfe und Constanz erzielt.

Tabelle III.

Zucker g	Lösungsmittel	Gewicht der Lösung g	Annäher- des Ver- hältniss von Alkohol zu Wasser	Beob- achtete Drehung bei 20° C. α	Spec. Gewicht der Lösung bei 20° gegen Wasser von 4°	Spec. Drehung (α) 10 _D
4.0029	Wasser	40.0529	—	13° 49.6'	1.03850	66.609°
3.0113	6 ccm Wasser 21 g absol. Al- kohol	30.1240	3½ : 1	12° 4.3'	0.90553	66.679°
3.0025	Wasser	30.0634	—	13° 50.1'	1.03873	66.680°
3.0111	6.8786 g Wasser 20.0115 g absol. Alkohol	29.9012	2⅞ : 1	12° 9'	0.90221	66.887°
2.9992	6.9267 g Wasser 20.0540 g absol. Alkohol	29.9799	2⅞ : 1	12° 3.9'	0.90229	66.831°
3.3090	Wasser	32.9338	—	13° 55.8'	1.03906	66.713°
3.0016	7 ccm Wasser 20 g Alkohol	30.3646	2⅞ : 1	11° 56.7'	0.90298	66.910°

Nach diesen letzten Beobachtungen scheint es in der That, dass die alkoholischen Lösungen eine etwas grössere spezifische Drehung zeigen als die wässerigen, und es ist der Durchschnitt der drei Polarisationen in wässriger Lösung oder 66.667° um 0.160° niedriger als das Mittel der vier Polarisationen in alkoholischer Lösung oder 66.827°.

¹⁾ Wenn man Krystallzucker zur Gewinnung von ganz reinem Zucker verwenden will, muss man sorgfältig solchen vermeiden, welcher beim Vermischen in wässriger Lösung mit Alkohol eine Trübung zeigt, da die Substanz, welche diese verursacht, nämlich Sulfate, besonders schwefelsaures Kalium, sich nicht durch Umkrystallisieren entfernen lässt, sondern sich stets mit den Krystallen wieder abscheidet.

Einer Differenz der specifischen Drehung von 0.160° in 10procentiger Lösung entspricht eine Differenz des Ablesungswinkels von 0.032° oder 1.9 Minuten. Solche geringen Differenzen kommen nun fast regelmässig vor, wenn man dieselbe Lösung in demselben Rohr zu verschiedenen Zeiten untersucht, auch wenn man, wie ich es stets gethan, in 2 Quadranten je 5 Ablesungen bei gefülltem und ebenso viele bei leerem Rohr ausführt, und ich möchte einstweilen keinen anderen bestimmten Schluss aus meinen Beobachtungen ziehen, als dass „die alkoholische Lösung zwar etwas stärker zu drehen scheint als die wässrige gleich concentrirte, dass jedoch die Differenzen minimal sind, innerhalb der Beobachtungsfehler liegen und nur bei den genauesten Bestimmungen überhaupt zu bemerken und zu berücksichtigen sind“, denn ein Fehler von 0.16° auf 66.667° (oder 0.24° auf 100°) ist, wenn es sich um verdünnte Lösungen von z. B. 12 pCt. Zucker handelt, mit den gewöhnlichen Apparaten kaum sicher zu constatiren und ändert das Resultat nur um 0.029 pCt.

Sollten weitere Beobachtungen, die von mir gefundenen Resultate, welche mit dem von Landolt erhaltenen übereinstimmen, bestätigen, so könnte man, wenn man der geringen Abweichung Rechnung tragen will, die in alkoholischer Lösung gefundenen Zahlen um 0.24 pCt. ihres Werthes erniedrigen, um die üblichen Tabellen für wässrige Lösungen von Rohrzucker benutzen zu können.

Dass in Lösungen, welche concentrirter oder verdünnter sind als die von mir untersuchten 10procentigen Lösungen grössere Abweichungen als die von mir gefundenen vorkommen, ist nicht wahrscheinlich, denn J. Seyferth ¹⁾, welcher wohl die grösste Reihe von Lösungen in dieser Hinsicht untersuchte, hat für schwächere und für viel concentrirtere Lösungen in Spiritus verschiedenster Concentration Gleichheit der Polarisation gefunden, was wohl nicht der Fall gewesen wäre, wenn erhebliche Differenzen vorkämen.

Zum Theil gleichzeitig mit den Untersuchungen, über welche oben berichtet wurde, zum Theil nachher habe ich die Drehung von Lösungen von Zucker in einigen anderen Flüssigkeiten bestimmt, um etwaige Differenzen zu constatiren, welche nach den Untersuchungen von Landolt ²⁾ am Campher, Nicotin u. s. w., welche in verschiedenen Mitteln gelöst, verschiedene specifische Drehungen zeigen, auch beim Rohrzucker vorkommen konnten.

Wie ich in meiner oben citirten Abhandlung schon als Anmerkung angegeben, habe ich bei procentisch fast gleich concentrirten methylalkoholischen Lösungen von Rohrzucker stärkere Drehungen gefunden als bei wässrigen oder äthylalkoholischen Lösungen, da ich

¹⁾ Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, 3. Bd., 1879, S. 130.

²⁾ Diese Berichte IX, 901, 914.

jedoch die Versuche mit nur einer Sorte Methylalkohol des Handels ausgeführt hatte, die Resultate nur im Allgemeinen angedeutet.

Die gleichzeitig mit der Tabelle I erhaltenen und an diese sich anschliessenden Zahlen waren folgende:

Tabelle IV.

Abge- wogene Menge Zucker	Lösungsmittel	Volum der Lösung	Ablenkung am Laurent'schen Apparate	Spec. Drehung (α) _D
13.024 g	{ 19 ccm. Wasser Methylalkohol bis zur Marke	50.13 ccm	34° 49.7'	67.028°
13.024 g	do.	50.13 ccm	34° 49.9'	67.034°
3.256 g	{ 20 ccm Wasser Methylalkohol bis zur Marke	50.13 ccm	8° 44.7'	67.321°
6.514 g	do.	50.13 ccm	17° 29'	67.274°
3.256 g	{ 5½ ccm Wasser Methylalkohol bis zur Marke	50.13 ccm	8° 44.8'	67.333

Auf Grund dieser Versuche glaubte ich höhere Drehung in methylalkoholischer Lösung annehmen zu können, reservierte mir jedoch weitere Bestätigung mit sicher reinem Materiale. Ich habe dies jetzt ausgeführt und noch stärkere Drehung als damals constatirt. Mir diente hierzu zuerst der von Kahlbaum als puriss. abgegebene Methylalkohol, nachher ein besonders reines Präparat derselben Herkunft, welches mit Jod und Kali gar keine Jodformreaktion gab ¹⁾. Alle Präparate waren natürlich optisch inactiv.

Zugleich prüfte ich die Drehung von in Aceton gelöstem Zucker ²⁾ und führe die Resultate in folgender Tabelle V mit auf. Das Aceton war reinstes aus der Verbindung mit Natriumbisulfit abgeschiedenes von Kahlbaum.

¹⁾ s. Lieben Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, S. 377.

²⁾ Auch von in Isopropylalkohol (und etwas Wasser) gelöstem Rohrzucker habe ich die spezifische Drehung bestimmt, jedoch keine nennenswerthe Differenz gegenüber der wässrigen Lösung erhalten. Ob in dieser Flüssigkeit, welche van t'Hoff'schen asymmetrischen Kohlenstoff enthält, gelöster Zucker, wie es scheint, eine in 10procentiger Lösung etwas geringere Zahl für (α)_D zeigt, müssen weitere Versuche lehren.

Tabelle V.

Zucker g	Lösungs- mittel	Gewicht der Lösung g	Annähern- des Ver- hältniss von Methyl- alkohol resp. Aceton zu Wasser	Beob- achtete Drehung bei 20° C.	Spec. Gewicht der Lösung bei 20° gegen Wasser von 4°	Specifiche Drehung (α) 10 _D
2.9999	6 ccm Wasser 21 g Methyl- alkohol	30.2688	3½ : 1	12° 13.2'	0.89739	68.696°
3.0070	do.	30.4271	3½ : 1	12° 9.5'	0.89649	68.777°
3.0122	6.9603 g Wasser 19.9820 g Me- thylalkohol	29.9545	3 : 1	12° 27.3'	0.90527	68.410°
3.0098	7 ccm Wasser 20 g Aceton	29.9336	3 : 1	12° 26.7'	0.91720	67.473°
3.0025	7.9741 g Wasser 20.3086 g Aceton	31.2852	3 : 1	11° 53.5'	0.92030	67.32°

Es zeigt sich also, dass in Aethyl- und in Methylalkohol, sowie in Aceton gelöster Zucker stärkere spezifische Drehung zeigt als in Wasser gelöster Zucker, dass somit ganz Aehnliches stattfindet wie bei den von Landolt untersuchten Lösungen von Campher u. s. w. in verschiedenen Flüssigkeiten.

Als Mittel meiner neueren Beobachtungen ergaben sich folgende Zahlen für die spezifische Drehung des Zuckers in annähernd 10procentigen Lösungen:

Lösungen in	Specifiche Drehung (α) 10 _D
Wasser	66.667°
Aethylalkohol (und Wasser) . . .	66.827°
Methylalkohol (und Wasser) . . .	68.628°
Aceton (und Wasser)	67.396°

Göttingen, December 1880.