

probe so, dass der Schwefelwasserstoff in eine alkalische Lösung von Nitroprussidnatrium geleitet wird. Die sich bildenden violetten Wölkchen lassen den Schwefelwasserstoff erkennen.

Bei allen obengenannten Proben ist es nothwendig sich daran zu erinnern, dass auch der Schwefelwasserstoff sämtliche Reaktionen gibt; wir müssen uns daher von dessen Abwesenheit immer überzeugen. Das gilt auch für den Wein, da derselbe, wie bekannt, manchmal Schwefelwasserstoff enthält. Zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs genügt es, das Destillat in alkalische Nitroprussidnatriumlösung zu giessen. Hat indessen die erste Probe mit Jodsäure ein negatives Resultat gegeben, so können wir sicher sein, dass keines von beiden (schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff) zugegen ist.

Budapest, Chemische Staatsversuchsstation, Laboratorium des Königl. Thierarzneiinstitutes.

### 81. Th. Thomsen: Das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze bei verschiedenen Temperaturen.

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer ausführlichen Arbeit über die Aepfelsäure und ihre Salze (Annalen der Chemie Bd. 207, S. 257) zeigt Hr. G. H. Schneider den grossen Einfluss der Concentration auf das optische Drehungsvermögen der genannten Verbindungen und bestätigt die älteren Angaben von Pasteur und Arndtsen über die Rechtsdrehung der Aepfelsäure in concentrirter Lösung. Dieser experimentellen Arbeit ist eine Discussion des von mir vertheidigten Gesetzes der einfachen Beziehungen beigefügt. Es heisst nämlich S. 281:

»Die für die Aepfelsäure und ihre Salze ermittelten specifischen Rotationen bieten nun ein genaues Material dar, um das von Krecke aufgestellte und neuerdings von Th. Thomsen vertheidigte sogenannte Gesetz der multiplen Drehungen zu prüfen. Wenn zwischen dem optischen Rotationsvermögen einer aktiven Substanz und demjenigen ihrer Derivate bestimmte Zahlenbeziehungen obwalten, so ist das Hervortreten solcher wohl am sichersten bei so einfachen Umwandlungen, wie die Ersetzung von einem und zwei Atomen Wasserstoff durch Metalle zu erwarten«, und nachdem der Verfasser die Grenzwerte für sämtliche Verbindungen berechnet hat, gelangt er zu der Conclusion, dass »von dem sogenannten Gesetze der multiplen Drehungs-

verhältnisse bei der Aepfelsäure und ihren Salzen keine Rede sein kann.«

Wenn man für verschiedene Verbindungen das spezifische Drehungsvermögen vergleichen will, muss dieses soweit möglich unter denselben Bedingungen bestimmt sein. Für Körper, deren Drehungsvermögen auf verschiedene Weise mit der Concentration variiert, sind deshalb nur die Grenzwerte zu benutzen (also entweder das sogenannte wahre Drehungsvermögen (A), wo das Lösungsmittel  $q = 0$ , oder das Drehungsvermögen bei unendlicher Verdünnung, wo der Procentgehalt an aktiver Substanz  $p = 0$ ). Einen solchen Weg habe ich, was die übrigen Bedingungen betrifft (Temperatur und Rotationsdispersion), noch nicht eingeschlagen, weil die meisten näher untersuchten Körper nur wenig von der Temperatur abhängig sind und wesentlich dieselbe Rotationsdispersion erweisen. Es ist aber klar, dass Körper, welche in diesen Beziehungen grössere Abweichungen zeigen, mit den übrigen nicht direkt vergleichbar sind und sich deshalb auch nicht zur Prüfung eines allgemeinen Gesetzes direkt anwenden lassen. Eine solche Ausnahme bildet eben die Aepfelsäure und ihre Salze; nach Pasteur soll die Linksdrehung der Aepfelsäure beim Erwärmen vergrößert werden, und dass dieser Einfluss sehr beträchtlich ist, werden meine unten angeführten Versuche zeigen. Dasselbe gilt aber auch von den äpfelsauren Salzen.

Dass die älteren Versuche des Herrn Schneider (über Aepfelsäure und äpfelsaures Natron) nicht ganz genau sind, geht schon aus einer graphischen Darstellung der Dichtebestimmungen hervor. Da so aber über Aepfelsäure zwölf Versuche vorliegen, habe ich aus diesen — doch mit Ausschluss des Versuchs No. 5, weil hier die Zahlen in der citirten Abhandlung andere sind als die früher in diesen Berichten XIII, 621 angeführten — nach der Methode der kleinsten Quadrate die Formel

$$p = 242.13 (d \div 1) \div 115.59 (d \div 1)^2$$

berechnet, wo  $p$  den Procentgehalt und  $d$  das spezifische Gewicht  $d_{40}^{20}$  der wässerigen Lösung bezeichnen. Nach dieser Formel ist in den untenstehenden Versuchen die Concentration der Aepfelsäurelösungen bestimmt worden.

Das Drehungsvermögen wurde bei  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  und  $30^{\circ}$  C. und bei verschiedenen Concentrationen untersucht, und die Resultate sind aus den untenstehenden Tabellen ersichtlich.

Aepfelsäure ( $\text{H}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ ).  $(\alpha)_D$ 

	t = 10° C.	t = 20° C.	t = 30° C.	$(\alpha)_D^{10^\circ} - (\alpha)_D^{30^\circ}$
p = 64.00	+ 4.10°	+ 2.72°	+ 1.99°	2.11°
53.75	+ 2.52	+ 1.73	+ 0.94	1.58
40.44	+ 1.31	+ 0.54	+ 0.12	1.43
28.67	+ 0.33	+ 0.35	+ 0.83	1.16
21.65	+ 0.44	+ 0.90	+ 1.43	0.99

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das spezifische Drehungsvermögen der Aepfelsäure ausübt. Die Erwärmung bewirkt ebenso wie die Verdünnung eine vergrösserte Linksdrehung oder eine verminderte Rechtsdrehung, und Lösungen mit 28—40 pCt. Aepfelsäure sind bei 10° C. rechtsdrehend, bei 30° C. linksdrehend. Ferner sieht man aus der letzten Verticalreihe, dass der Einfluss der Temperatur mit der Concentration steigt. Eine »wahre Rotationsconstante« (bei  $q = 0$ ) ist demnach auf diese Weise nicht zu finden, und die von Herrn Schneider berechneten Werthe von  $(A)_D$  sind nur für die Temperatur 20° C gültig, also ohne wesentliche Bedeutung. Mit steigender Verdünnung wird der Einfluss der Temperatur immer geringer, doch ist es bei dem schwachen Drehungsvermögen der Aepfelsäure sehr schwierig zu entscheiden, ob die Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung zusammenfallen oder nicht. Bestimmter wird diese Frage in den folgenden Versuchen über äpfelsaure Alkalien beantwortet.

Aepfelsaures Kali ( $\text{K}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ ).  $(\alpha)_D$ 

	t = 10° C.	t = 20° C.	t = 30° C.	$(\alpha)_D^{10^\circ} - (\alpha)_D^{30^\circ}$
p = 33.86	+ 4.48°	+ 5.22°	+ 5.85°	1.37°
23.25	+ 5.18	+ 5.90	+ 6.57	1.39
16.29	+ 5.62	+ 6.35	+ 7.09	1.47

Aepfelsaures Natron ( $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ ).  $(\alpha)_D$ 

	t = 10° C.	t = 20° C.	t = 30° C.	$(\alpha)_D^{10^\circ} - (\alpha)_D^{30^\circ}$
p = 42.75	+ 0.88°	+ 0.89°	+ 2.04°	2.42°
28.60	+ 3.41	+ 4.52	+ 5.58	2.17
19.51	+ 5.30	+ 6.36	+ 7.41	2.11
14.46	+ 5.98	+ 7.07	+ 7.96	1.98

Das Drehungsvermögen der äpfelsauren Alkalien ist somit ebenso wie dasjenige der Aepfelsäure von der Temperatur sehr abhängig, und zwar gehen die durch Erwärmung bewirkten Aenderungen des Drehungsvermögens hier wie dort von rechts nach links. Die in der letzten Verticalreihe aufgeführten Differenzen nehmen aber hier mit steigender Verdünnung entweder gar nicht oder nur sehr wenig ab und geben jedenfalls keine Andeutung eines Zusammenfallens der Werthe bei  $p = 0$  oder  $q = 0$ . Eine ausschliesslich auf Beobachtungen bei  $20^{\circ}$  C. gestützte Prüfung des Gesetzes der einfachen Beziehungen wird also wahrscheinlich hier ganz erfolglos sein.

Dass übrigens eine recht befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten meiner bei  $20^{\circ}$  C. angestellten Versuche und den aus den Schneider'schen Formeln berechneten Werthen stattfindet, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	p	Gefunden	Berechnet	Differenz
Aepfelsäure . . . . .	64.00	+ 2.72 <sup>0</sup>	+ 2.67 <sup>0</sup>	+ 0.05 <sup>0</sup>
»	53.75	+ 1.73	+ 1.75	÷ 0.02
»	40.44	+ 0.54	+ 0.56	÷ 0.02
»	28.67	÷ 0.35	÷ 0.50	+ 0.15
»	21.65	÷ 0.90	÷ 1.13	+ 0.23
Aepfelsaures Kali . . .	33.86	÷ 5.22	÷ 5.06	÷ 0.16
»	23.25	÷ 5.90	÷ 5.90	0.00
»	16.29	÷ 6.35	÷ 6.38	+ 0.03
Aepfelsaures Natron . .	42.75	÷ 0.89	÷ 1.14	+ 0.25
»	28.60	÷ 4.52	÷ 4.35	÷ 0.17
»	19.51	÷ 6.36	÷ 6.24	÷ 0.12
»	14.46	÷ 7.07	÷ 7.23	÷ 0.16

Bekanntlich zeigt die Weinsäure, deren Drehungsvermögen ebenso wie dasjenige der Aepfelsäure von der Temperatur in hohem Grade beeinflusst wird, grosse Anomalien in der Rotationsdispersion. Die Aepfelsäure ist in dieser Beziehung nur wenig untersucht worden, doch existirt eine Angabe von Arndtsen<sup>1)</sup>, welcher für eine concentrirte

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. (III.) Bd. 54, S. 417 (1858).

(rechtsdrehende) Aepfelsäurelösung die folgenden Drehungswinkel bei einer Röhrenlänge von 250 ccm fand:

C	D	E	F
+ 0.35 <sup>o</sup>	0.71 <sup>o</sup>	1.54 <sup>o</sup>	1.62 <sup>o</sup>

Die Dispersion geht also hier zwar in der gewöhnlichen Richtung, ist aber weit grösser als die für Rohrzucker und Quarz gefundene, woraus ebenso wie aus dem oben Entwickelten hervorgeht, dass die von Herrn Schneider zur Prüfung des Gesetzes der einfachen Beziehungen angewandten Grössen dazu ganz ungenügend sind. Die Aepfelsäure und ihre Salze bieten überhaupt bei der optischen Untersuchung so viele Schwierigkeiten dar, dass sie sich nicht ohne sehr weitläufige Untersuchungen zur Prüfung des genannten Gesetzes benutzen lassen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 19. Februar 1882.

## 82. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxyulfide.

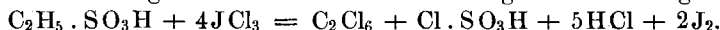
(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch diese Arbeit suchten wir folgenden Punkt zu erörtern: ist es möglich, experimentell nachzuweisen, wie tief die Gegenwart eines bestimmten Atoms, oder einer bestimmten Atomgruppe im Molekül, dieses Molekül beeinflussen kann? Es schien uns, dass ein näheres Studium über den gegenseitigen Einfluss des Chlors und der Sulfongruppen bei den Fettkörpern uns zur Lösung jener Frage führen könnte.

Die ersten Resultate zu welchen wir gelangt sind, sind der Belgischen Akademie<sup>1)</sup> mitgetheilt worden; wir glauben uns damit begnügen zu dürfen, die beobachteten Thatsachen hier nur kurz zusammen zu fassen; das nähere, was Einzelheiten der Experimente und theoretische Beobachtungen anbelangt, findet man in unserer Originalarbeit.

1. Reine Aethylsulfonsäure,  $C_2H_5 \cdot SO_3H$ , widersteht der Einwirkung des Chlors; es lässt sich kein Wasserstoffatom der Aethylgruppe durch Chlor substituiren. Die Sulfogruppe verbreitet also ihren Einfluss auf das ganze Molekül.

2. Trichlorjod, in solchen Quantitäten gebraucht, dass sämtliche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden können, reagirt bei siebenstündigem Erhitzen auf 150<sup>o</sup> nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Bulletins de l'Académie de Belgique; III. Série, t. II, Déc. 1881.