

Hieraus ist ersichtlich, dass bei 34—36° eine Aenderung in der Anordnung der Moleküle mit dem Resultat Platz greift, dass der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit geringwerthiger wird, während er mit weiter steigender Temperatur auch wieder wächst. Es steht dies mit der gebräuchlichen Annahme völlig im Zusammenhang. Indessen war ich nicht im Stande mit Hülfe obiger Methode die genaue Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Molekularveränderung eintritt, hoffe aber bald im Stande zu sein die Resultate meiner mit Hülfe eines Dilatometers angestellten Versuche mittheilen zu können.

So viel ich weiss ist Gerlach der einzige Forscher, welcher sich mit diesem Gegenstand beschäftigt hat und zwar nur soweit er seine allgemeinen Experimente über die Ausdehnung von Salzlösungen berührte. Betreffs der obigen Notiz enthalten seine Veröffentlichungen nichts.

386. A. Hölzer: Fehlerquelle beim Polarisiren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. August.)

Die abweichenden Angaben verschiedener Beobachter über das Drehungsvermögen einzelner, nur schwierig ganz rein zu erhaltender Körper weisen darauf hin, dass bis jetzt noch nicht festgestellte Fehlerquellen vorhanden sein müssen, denen diese Verschiedenheiten der Angaben zuzuschreiben sind, denn es ist nicht gut anzunehmen, dass die Verunreinigungen der Substanzen verschiedener Beobachter so stark sein können, dass so erhebliche Unterschiede in der Angabe des Drehungsvermögens dadurch bewirkt werden, wie dies zuweilen vorkommt.

Eine solche Fehlerquelle ist, wie in nachstehenden Tabellen gezeigt wird, die eventuelle Färbung der Lösung. Diese Fehlerquelle kann sich sehr leicht bemerkbar machen. Gerade die Zuckerarten und die alkaloidartigen Verbindungen, die hauptsächlich Untersuchungsobjecte für Polarisation sind, lassen sich oft nur sehr schwierig in so völliger Reinheit herstellen, dass ihre Lösungen wasserklar erscheinen. In vielen Fällen sind die Substanzen noch mit Spuren von Verunreinigungen behaftet, die durch die Elementar-Analyse nicht mehr nachzuweisen sind, die jedoch der Lösung noch eine Färbung, zumeist eine gelbe, zu ertheilen vermögen.

Um den Einfluss solcher Verunreinigungen festzustellen, habe ich auf Vorschlag des Hrn. Prof. Tollens Untersuchungen in der Weise angestellt, dass ich die Drehung einer klaren Zuckerlösung von be-

kanntem Zuckergehalt feststellte, alsdann zu der Flüssigkeit ganz geringe Mengen von intensiv färbenden Substanzen brachte und alsdann die Drehung wieder bestimmte. Zum Färben wurden Pikrinsäure und Tropaeoline von bekannter Zusammensetzung angewandt.

Die Bestimmung der Drehung der Lösungen wurde in einem Wild'schen Apparat ausgeführt. Derselbe wurde durch Herausnehmen des Savart'schen Polariskops in einen vervollkommeneten Mitscherlich'schen Apparat verwandelt. Die Scala erlaubte das Ablesen auf 2 min. In diesem Apparat wurde mit einem 200 mm Rohr bei Tageslicht und Lampenlicht beobachtet. Ausserdem wurde mit demselben Rohr in einem Laurent'schen Apparat bei Na-Licht die Drehung bestimmt. Zur Controle wurde in den meisten Fällen dieselbe Flüssigkeit in einem Rohr von 198.4 mm noch im gewöhnlichen Mitscherlich'schen Apparat bei Tageslicht und Lampenlicht beobachtet.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass bei Bestimmungen mit Anwendung von homogenem Licht die färbenden Beimengungen keinen oder fast keinen Einfluss äussern würden, bei Bestimmungen mit Lampen-, Gas- oder Tageslicht dagegen eventuell einen recht grossen, weil bekanntlich (mit Ausnahme vielleicht vom Soleil, Ventzke, Scheibler'schen Apparat) je nach der Färbung des den Apparat passirenden Lichtes die Auslöschung der polarisirten Strahlen bei etwas verschiedener Stellung des analysirenden (Ocular-) Nicols erfolgt und weil das Licht in der gelbgefärbten Lösung eben auch gelbe Farbe annimmt resp. nur Licht von der speciellen gelben Färbung passirt.

Die Zuckerlösung wurde durch Lösen von gewogenen Mengen Candis hergestellt und war nach dem Filtriren wasserklar.

Beim Polarisiren bei Lampenlicht wurde der Apparat nicht auf die breite Fläche des Petroleumflachbrenners, wie dies von Schmitz¹⁾ für das Instrument von Schmidt und Haensch empfohlen wurde und jetzt allgemein üblich ist, gerichtet, sondern gegen die Schärfe der Flamme. Es erleichtert dieses Verfahren das Beobachten ausserordentlich. Richtet man das Instrument auf die Schärfe der Flamme, so zeigt sich in dem, im allgemeinen dunklen Gesichtsfeld, in der Mitte ein scharfbegrenzter heller Streifen, der beim Nullpunkt verschwindet, sich aber, wenn der Polarisator nur um einige Minuten nach rechts oder links gedreht wird, wieder zeigt und somit schärfere Beobachtung zulässt als die Beurtheilung der grösseren Dunkelheit der ganzen Fläche.

Die Resultate der Beobachtungen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt, die einzelnen Zahlen sind Durchschnittswerthe von je

¹⁾ Zeitschrift des Vereins der Rübenzucker-Industrie d. d. R. Jahrg. 1880. Dezember-Heft. S. 1100.

10 Ablesungen, der Nullpunkt wurde immer zuvor durch eine Serie von 5 Beobachtungen festgestellt.

26 g Candis in 100 ccm Lösung zeigten Drehung:

Apparat von	Ungefärbt	Mit Pikrin- säure gefärbt	Mit Safran- surrogat gefärbt
Mitscherlich (Wild) Tageslicht .	38° 46'	39° 29'	34° 53'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	35° 38'	36° 08'	32° 41'
Laurent Na-Licht.	34° 34'	34° 38'	34° 25'

Die Farbe der durch Pikrinsäure gefärbten Zuckerlösung war hellgelb mit leichtem Schein ins Grüne; die mit Safransurrogat, einem Farbstoff, dessen Zusammensetzung mir unbekannt, gefärbte Lösung war hellgelb mit schwachem Schein ins Orangerothe. Es zeigte sich, dass durch Pikrinsäure die Drehung scheinbar vergrößert wird, während der andere Farbstoff scheinbar eine entschiedene Verkleinerung der Drehung sowohl im Tageslicht als im Lampenlicht bewirkt. Im Laurent'schen Apparat bei Nachtlicht zeigten sich keine Unterschiede von Bedeutung.

Eine Lösung, welche 17 g Candis in 100 ccm enthielt, lieferte folgende Zahlen:

17 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Ungefärbt	Mit Pikrin- säure gefärbt	Mit Safran- surrogat gefärbt
Mitscherlich (Wild) Tageslicht .	25° 25'	25° 54'	23° 21'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	23° 13'	23° 18'	21° 14'
Laurent Na-Licht.	22° 40'	22° 38'	22° 29'

Auch hier zeigt sich wie in der ersten Tabelle eine schwache Vergrößerung der Drehung bei der mit Pikrinsäure gefärbten Lösung, während bei der durch Safransurrogat gefärbten Lösung ebenfalls wie oben die Drehung abnimmt. Im Laurent'schen bei Na-Licht auch hier nur ganz unbedeutende Abweichungen.

Ähnliche Resultate lieferte die Beobachtung einer Zuckerlösung, die 6.5 g Candis in 100 ccm enthielt.

6.5 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Ungefärbt	Mit Pikrin- säure gefärbt	Mit Safran- surrogat gefärbt
Mitscherlich Tageslicht (Kleiner Apparat)	10° 14'	10° 00'	undeutlich
Mitscherlich Lampenlicht	8° 54'	8° 54'	8° 6'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht .	10° 8'	undeutlich	7° 23' (undeutlich)
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	8° 50'	9° 15'	7° 57'
Laurent Na-Licht	8° 40'	8° 43'	8° 39'

Aehnliche Resultate lieferten die Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Farbstoffe, die als Tropäolinorange in den Handel kommen, fast sämtliche bewirkten eine scheinbare Verkleinerung der Drehung beim Polarisiren bei Tageslicht und Lampenlicht, einige mehr andere weniger. Im Laurent'schen Apparat zeigten sämtliche nur geringe Abweichungen. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

13 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Ungefärbt	Mit Orange I ¹⁾ weingelb gefärbt	Mit Orange II ²⁾ weingelb gefärbt
Mitscherlich Tageslicht (kleiner Apparat)		17° 54'	17° 18'
Mitscherlich Lampenlicht		16° 18'	16° 00'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht	20° 21'	17° 48'	17° 3'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	17° 30'	16° 27'	16° 10'
Laurent Na-Licht	17° 3'	17° 7'	17° 14'

¹⁾ Orange I. Metadioxyazobenzolsulfosaures Natrium, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

²⁾ Orange II. Phenylamidoazobenzolsulfosaures Kali, $\text{KSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

13 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Un- gefärbt	Mit ¹⁾ Orange III ge- färbt. Farbe gelb mit Schein ins Rothe	Mit ²⁾ Orange IV ge- färbt. Farbe gelb mit Schein ins Rothe	Mit ³⁾ Orange V gefärbt. Farbe rothgelb
Mitscherlich (kleiner Apparat) Tageslicht	—	undeutlich	16° 30'	14° 30'
Mitscherlich Lampen- licht	—	15° 06'	16° 00'	14° 00'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht	20° 50'	17° 01' (undeutlich)	17° 18'	undeutlich
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht	17° 54'	15° 20'	16° 43'	14° 42'
Laurent Na-Licht . . .	16° 58'	17° 09'	17° 14'	undeutlich

13 g Candis in 100 ccm Lösung.

Apparat von	Un- gefärbt	Mit ⁴⁾ Orange VI ge- färbt. Farbe hellgelb mit Schein ins Grüne	Mit ⁵⁾ Orange VII gefärbt. Farbe hellgelb
Mitscherlich (kleiner Apparat) Tageslicht	—	18° 18'	17° 18'
Mitscherlich Lampenlicht	—	16° 48'	16° 24'
Mitscherlich (Wild) Tageslicht . .	21° 37'	18° 49'	17° 24'
Mitscherlich (Wild) Lampenlicht .	17° 58'	17° 07'	17° 03'
Laurent Na-Licht	17° 18'	17° 17'	17° 06'

Zieht man ein Resultat aus vorstehenden Beobachtungen, so ist es erstens die Constanz der Ablesungen im Laurent'schen Apparat und zweitens die Verschiedenheit der Ablesungen im Mitscherlich'schen Apparat. Die ersten Zahlen bewegen sich in Grenzen, die trotz der Anwendung von gefärbten, die Beobachtung erschwerenden Lösungen ziemlich eng geblieben sind. Anders ist es bei den Beobachtungen im Mitscherlich'schen Apparat. Dieser zeigt grosse Differenzen, je nachdem die Lichtquelle eine andere und die Lösung eine andere ist.

¹⁾ Oxynaphthylazophenylsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH} (\alpha)$.

²⁾ Oxynaphthylazophenylsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH} (\beta)$.

³⁾ Oxynaphthylazonaphtolsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5\text{OHN} : \text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

⁴⁾ Oxyazobenzolsulfosaures Natron, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

⁵⁾ Sulfobenzolazodimethylanilin, $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Bei derselben Lösung kommen, je nachdem die Lösung farblos, mit Pikrinsäure, mit Safransurrogat, Tropaeolin u. s. w. gefärbt gewesen ist, Differenzen bis zu 4° , also von 20—24 pCt. der beobachteten Drehung, vor. Dies ist erklärlich, da die Nüance der gefärbten Lösung eine recht verschiedene, bald mehr ins rothe, bald mehr ins grünliche streifende ist, somit auch die Wellenlänge des resultirenden Lichtes je nachdem eine ganz andere ist und natürlich auch das Kennzeichen, worauf eingestellt wird, d. h. die Uebergangsfarbe, oder die aus roth und blau gemengte Erscheinung, welche der Auslöschung des hellsten Theiles entspricht, bei verschiedenen Winkeldrehungen des Ocularnicols entstehen muss.

Es geht aus den Tabellen hervor, dass Bestimmungen über das Drehungsvermögen von Substanzen, die mit gefärbten Lösungen bei Tageslicht oder Lampenlicht ausgeführt worden sind, keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können. Es ist möglich, dass viele Farbstoffe weniger Einfluss haben als die untersuchten, da man jedoch die Natur der färbenden Verunreinigungen, auf die ich oben hingewiesen, in den meisten Fällen nicht kennt, so ist es nothwendig, bei allen gefärbten Lösungen einen Apparat mit Lichtquelle zu wählen, der auch bei gefärbten Lösungen die richtigen Zahlen liefert. Beim Apparat, von Laurent ist dies der Fall, wie sich einige andere Apparate verhalten, will ich noch untersuchen.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass sich schon jetzt aus den Tabellen eine Erklärung über die Verschiedenheit der Angaben über das Verhältniss von $\alpha D : \alpha j$ geben lässt. Landolt¹⁾ giebt in seinem bekannten Werke zwei Zahlen von de Montgolfier und von Weiss für dieses Verhältniss an.

Nach de Montgolfier verhält sich $\alpha D : \alpha j = 1 : 1,129$, nach Weiss verhält sich $\alpha D : \alpha j = 1 : 1,034$. Nach meinen Beobachtungen ergibt sich $\alpha D : \alpha j$ bei Tageslicht = $1 : 1,16010$ und $\alpha D : \alpha j$ bei Lampenlicht = $1 : 1,03239$. Diese Zahlen sind Durchschnittswerthe von je 120 Beobachtungen. Es zeigt sich, dass de Montgolfier bei Tageslicht, Weiss bei Lampenlicht beobachtet hat. Weiss²⁾ giebt in der Originalarbeit dies auch an, er hat bei Gasbeleuchtung polarisirt, de Montgolfier³⁾ giebt die benutzte Lichtquelle nicht an.

Mit der von Weiss angegebenen Zahl stimmt meine Zahl gut überein.

Weiss: $1 : 1.03317$. Eigene Beobachtung $1 : 1.03239$.

Mit der de Montgolfier'schen Zahl dagegen weniger.

de Montgolfier $1 : 1.1286$. Eigene Beobachtung $1 : 1.1601$.

¹⁾ Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. S. 43.

²⁾ Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Jahrg. 1874, III. Abth., S. 157.

³⁾ Bull. soc. chim., 22, 489.

Ich glaube, dass es nicht möglich sein wird, ein festes Verhältniss zwischen αD und αj (bei Tageslicht beobachtet) aufzustellen, da es mir bei der Arbeit mehrfach aufgefallen ist, dass sich Differenzen einstellen, wenn die Beleuchtung sich leicht ändert. So scheint es nicht gleichgültig zu sein, ob der Apparat gegen den klaren Himmel oder gegen stark bewölkten Himmel oder gegen eine in einiger Entfernung befindliche Ziegelwand gerichtet ist. Die eintretenden Differenzen sind nur gering aber doch bemerkbar; auch hierauf will ich bei weiteren Arbeiten besondere Aufmerksamkeit verwenden.

Göttingen, Agric.-chem. Laboratorium.

387. W. Spring und E. Legros: Ueber Aetherunterschweiflensäuren und über einige organische Bisulfide.

(Eingegangen am 7. August.)

Wir haben heute unsere schon früher begonnenen Untersuchungen¹⁾ über Aetherunterschweiflensäuren vollendet und erlauben uns die Resultate, zu welchen wir gekommen sind, kurz hier mitzutheilen.

Bunte²⁾ und der eine von uns³⁾ stellten 1874 das äthylunterschweiflensäure Natrium dar; im Laufe des vorgehenden Jahres erhielten wir das methylunterschweiflensäure Natrium als gut krystallisiertes Salz durch Digeriren gleicher Moleküle Jodmethyls und unterschweiflensäuren Natriums am Rückflusskühler. Dies waren die beiden einzigen zusammengesetzten Aether der Unterschweiflensäure, die bis heute bekannt waren. Es ist uns jetzt gelungen, drei neue Glieder dieser homologen Reihe darzustellen, und zwar das orthopropyl-, das primäre isobutyl- und das amylnunterschweiflensäure Natrium. Folgende Tabelle drückt die Resultate der Analysen dieser Körper aus:

	$3 C_3 H_7 S_2 O_3 Na, 5 H_2 O$		$C_4 H_9 S_2 O_3 Na, H_2 O$		$C_5 H_{11} S_2 O_3 Na, 2 H_2 O$	
	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.
C	17.53	17.30	22.68	22.85	24.50	24.78
H	5.06	4.97	5.20	5.23	6.23	6.20
S	30.70	30.76	30.79	30.47	—	26.44
Na	11.12	11.06	11.08	10.95	9.48	9.50
O	—	35.91	—	30.50	—	33.08
		100.00		100.00		100.00

¹⁾ Diese Berichte XV, 946.

²⁾ Diese Berichte VII, 646.

³⁾ Diese Berichte VII, 1162.