

»Il me serait impossible de dire maintenant à laquelle de ces deux observations [von 1853 und 1870] il conviendrait d'attribuer le plus de confiance. Je serais plutôt disposé de croire que celle de 1853 faite à la suite de recherches prolongées sur l'acide sulfurique ont porté sur un acide purifié par de très-nombreuses cristallisations et offrant plus de garanties de pureté que celui que j'ai préparé de nouveau en 1870. Mais d'un autre côté ces dernières observations ont été faites avec des appareils installés spécialement dans le but de déterminer les densités à des températures exactes.«

»En tout cas je ne puis pas considérer les résultats de ces observations comme pouvant servir à contrôler celles que vous avez faites en vous entourant des précautions les plus minutieuses et qui me paraissent offrir les plus grandes garanties d'exactitude.«

Hiernach wird wohl der aus Mendelejew's Mittheilung zu folgernde Vorwurf, dass meine Beobachtungen ungenau gewesen seien, überhaupt und im Besonderen, so weit es sich auf Nichtübereinstimmung mit Marignac's Resultaten bezieht, als abgethan angesehen werden können.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

415. B. Tollens: Ueber die Circularpolarisation des Rohrzuckers. III.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Vor circa 8 Jahren haben gleichzeitig Schmitz¹⁾ und ich²⁾ eine Reihe von Bestimmungen der specifischen Drehung des Rohrzuckers in Lösungen verschiedener Concentration ausgeführt, welche Beobachtungen das jetzt allgemein angenommene Resultat ergeben haben, dass der Rohrzucker wie eine Reihe anderer von Landolt untersuchter Stoffe und wie die Dextrose keine unveränderliche specifische Drehung besitzt, dass letztere vielmehr mit zunehmender Concentration abnimmt, so dass sie von $66\frac{1}{2}^{\circ}$ der 10procentigen Lösungen mit zunehmender Concentration durch 66° , $65\frac{1}{2}^{\circ}$ bis zu circa 64° bei 100procentiger Lösung, d. h. wasserfrei gedachtem Zucker sinkt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1414.

²⁾ Diese Berichte X, 1403; XI, 1800.

Ueber die Drehung sehr verdünnter Lösungen verschiedener Substanzen, u. a. des Rohrzuckers, hatte Hesse¹⁾ bereits früher Untersuchungen angestellt, aus welchen hervorgegangen war, dass 1—3 procentige Lösungen des Rohrzuckers eine specifische Drehung von $(\alpha)_D = \text{circa } 68^\circ$ besitzen, dass das Drehungsvermögen dieses Zuckers also bei starker Verdünnung nicht unbedeutend steigt.

Sehr verdünnte Lösungen hatten weder Schmitz noch ich genau untersucht, weil die selbst mit den besten damals bekannten Instrumenten nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler der Drehung der betr. Lösungen bei der Berechnung auf specifisches Drehvermögen einen um so störenderen Einfluss haben, je geringer der Procentgehalt der Lösung ist; so hat z. B. ein Fehler von nur einer Minute bei Untersuchung einer 1procentigen Lösung im 200 mm-Rohr eine Differenz der specifischen Drehung von gegen 50 Minuten zur Folge, und, wie eine Betrachtung der früheren Beobachtungsserien zeigt, ist es weder Schmitz noch mir möglich gewesen, Differenzen von mehreren Minuten auszuschliessen, so dass wir unseren eigenen mit Lösungen von weniger als 8—10 pCt. Gehalt angestellten Beobachtungen keinen Werth beigelegt und einstweilen z. Th. Hesse's Schlussfolgerungen angenommen hatten.

Seit jener Zeit sind nun die Apparate bedeutend verbessert worden, dem damals fast allgemein in Gebrauch befindlichen, auch von Hesse benutzten Wildt'schen Apparate, welcher übrigens gegen den ursprünglichen Mitscherlich'schen Apparat einen großen Fortschritt bildet, sind die Halbschattenapparate, und hier besonders der Laurent'sche, gefolgt, und in neuester Zeit ist, als den letzteren übertreffend, der Lippich'sche Apparat empfohlen²⁾ und auch an dem Landolt'schen³⁾ neuen Apparate (s. u.) angebracht.

Der Laurent'sche Apparat schien allen Ansprüchen an Genauigkeit der Ablesung zu genügen, indem bei unmittelbar nach einander wiederholten Ablesungen mit derselben Lösung die Differenzen auf wenige Minuten gesunken sind, so dass, wie man denken sollte, das Mittel von 5—10 Ablesungen der Wahrheit auf 1—2 Minuten nahe sein musste.

Leider hat sich aber weiter gezeigt, dass bei nach einiger Zeit wiederholten Beobachtungen die Resultate von den früher erhaltenen zuweilen um 5 Minuten abweichen, ja dass sogar die Nullpunkte bei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, S. 89, 189.

²⁾ Lotos, Jahrb. für Naturwissenschaften. Neue Folge, 2. Bd., S. 45. Prag 1882.

³⁾ Zeitschr. d. Ver. für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1873, S. 703.

zu verschiedenen Zeiten wiederholten Ablesungen ähnliche Schwankungen ergeben. ¹⁾

Wie das Arbeiten mit dem Apparate zeigt, und wie Landolt²⁾ näher nachgewiesen hat, beruhen die Schwankungen besonders auf kleinen Verschiedenheiten in der Stellung und der Natur der Natriumflamme, welche bald die rechte, bald die linke Hälfte des Beobachtungsfeldes mehr beleuchtet, also etwas heller erscheinen lässt.

Dieser störende Umstand ist nun bei dem nach Landolt's Angaben von Schmidt und Haensch construirten Apparat (s. o.) auf vortreffliche Weise dadurch vermieden worden, dass man an dem Apparate mit Hilfe des das leere und das gefüllte Rohr tragenden Schlittens momentan eine Auswechselung der Röhren vornehmen kann, während welcher Zeit die Flamme keine nennenswerthe Aenderung zeigt. Ferner ist der Lippich'sche Polarisator statt des Laurent'schen daran befindlich.

Mit diesem bis 500 mm lange Röhren tragenden Apparate konnte man hoffen, die Genauigkeit der Beobachtungen so zu steigern, dass auch die für die specifischen Drehungen sehr verdünnter Lösungen erhaltenen Zahlen eine gewisse Verlässlichkeit besitzen.

Beim Arbeiten mit diesem Apparate befriedigten mich zuerst die erhaltenen Gesichtsfelder nicht, denn auch bei guter Beleuchtung durch den Müncke'schen Brenner³⁾ zeigte sich eine gewisse Differenz der Nüance der beiden Hälften, welche in der Gleichheitsstellung blieb, so dass es mir nicht möglich war, zur Gewissheit über die wirklich erreichte Einstellung zu kommen. Dieser störende Umstand verminderte sich etwas, als ich kleine Verbesserungen, wie Schwärzung der freien Langseite des feststehenden halben Prismas, Veränderung einiger Blenden und der Beleuchtungslinse anbringen liess, sie blieb aber trotz stets vorgelegter Chromatplatte bestehen⁴⁾ und ich sah, dass ich nicht weiter als mit den früheren Apparaten kommen würde (s. Serien II und III der Tabelle I). Hierauf befestigte ich den Laurent'schen Polarisator meines kleineren Apparates statt des Lippich'schen an dem neuen Apparate und erhielt ein, was die Farbennüance betrifft, tadellooses, jedoch etwas kleines Bild, und als dem Apparat ein seiner Grösse entsprechender Laurent'scher Polarisator von Schmidt und

¹⁾ Landolt, Ann. Chem. Pharm. 197, S. 297; s. a. Tollens, diese Berichte XI, 1804.

²⁾ Zeitschr. d. Ver. für die deutsche Rübenzucker-Industrie 1883, S. 704.

³⁾ Zeitschr. d. Ver. für die deutsche Rübenzucker-Industrie 1883, S. 708.

⁴⁾ Worauf das Auftreten dieser geringen Farbenreste beruht, weiss ich nicht, es ist zu hoffen, dass letztere beseitigt werden, damit die übrigen Vortheile des neuen Polarisators zur Geltung kommen können.

Haensch eingesetzt war, erwies er sich als ein wirklich vorzügliches Instrument.

Besonders nachdem man einige Einstellungen gemacht hat, verliert man vollständig den Eindruck von Differenzen der Nüance und sieht völlige Gleichheit der Gesichtsfelder, und zwar bei empfindlicher Stellung des polarisirenden Nicols und nicht gar zu starker Drehung sowohl bei vorgelegter als auch bei fortgedrehter Chromatplatte.

Den zu dieser Arbeit nöthigen Zucker habe ich neu durch zweimaliges Umkrystallisiren von Hutzucker mittelst Lösen in Wasser und Zusatz von Alkohol hergestellt; er wurde mit Alkohol gewaschen, nach dem Absaugen bei gewöhnlicher Temperatur und unmittelbar vor dem Abwägen einige Stunden bei 60—70° getrocknet.

Die Ablesungen wurden stets zu je 5 in beiden Stellungen des Analysators ausgeführt, und zwar sowohl bei gefülltem als auch bei leerem Rohre; von solchen Serien wurden besonders bei verdünnten Lösungen stets mehrere ausgeführt.

Es sei erlaubt, eine der Serien als Beispiel in extenso hier mitzutheilen.

I. Leeres Rohr.	II. Gefülltes Rohr.
359.98 ⁰	353.20 ⁰
360.01 ⁰	353.18 ⁰
360.02 ⁰	353.18 ⁰
360.01 ⁰	353.17 ⁰
360.01 ⁰	353.19 ⁰
IV. 180.01 ⁰	III. 173.19 ⁰
180.01 ⁰	173.20 ⁰
180.00 ⁰	173.19 ⁰
180.00 ⁰	173.17 ⁰
180.00 ⁰	173.17 ⁰
Durchschnitte und Differenzen.	
Leeres Rohr . 360.006 ⁰	180.004 ⁰
Gefülltes Rohr 353.184 ⁰	173.184 ⁰
6.822 ⁰	6.820 ⁰
Mittel: 6.821 ⁰ .	

Ich glaube nicht, dass man augenblicklich eine grössere Genauigkeit erreichen kann.

In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate sämmtlicher von mir ausgeführter Beobachtungen niedergelegt, und zwar Beobachtungen mit 1—2procentigen, bis 10procentigen Lösungen, und ferner auch die Resultate der Untersuchung einer 35procentigen und einer 67procentigen Lösung:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Reihenfolge der Aus- führung der Unter- suchungen	Zucker P	Lösung P + q	Procent- gehalt der Lösung	Spec. Gewicht d_{20}^4	Ablenkung α	Spec. Drehung (α) D	Mittel von (α) D Länge des Rohres	Spec. Gewicht auf Wasser von 20° berechnet	Bemerkungen
VII.	0.6736	60.8910	1.1062	1.00261	3.700°	66.734°	66.341°	1.00433	Alle Serien, bei welchen keine Bemerkung, sind mit Landolt- Laurent's-Apparat ausgeführt.
	—	—	—	—	3.707°	66.860°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	3.681°	66.393°	—	—	
	—	—	—	—	3.666°	66.121°	—	—	
	—	—	—	—	3.646°	66.761°	—	—	
	—	—	—	—	3.669°	66.176°	—	—	
IX.	0.9965	59.4261	1.6767	1.00462	5.567°	66.090°	66.499°	1.00636	Landolt- Lippich's- Apparat mit kleinem Laurent-Polari- sator.
	—	—	—	—	5.587°	66.343°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	5.616°	66.688°	—	—	
	—	—	—	—	5.638°	66.950°	—	—	
	—	—	—	—	5.594°	66.427°	—	—	
	—	—	—	—	5.600°	66.498°	—	—	
IV.	1.1885	59.8134	1.9870	1.00593	6.596°	66.013°	66.276° ¹⁾	1.00767	Landolt- Lippich's- Apparat mit kleinem Laurent-Polari- sator.
	—	—	—	—	6.600°	66.053°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	6.588°	65.933°	—	—	
	—	—	—	—	6.599°	66.043°	—	—	
	—	—	—	—	6.641°	66.463°	—	—	
	—	—	—	—	6.616°	66.214°	—	—	
VIII.	1.2726	62.2749	2.0455	1.00609	6.821°	66.367°	66.429°	1.00783	—
	—	—	—	—	6.824°	66.396°	(499.9 mm)	—	
	—	—	—	—	6.837°	66.523°	—	—	

¹⁾ Die Serien 1—4 sind bei einer Stellung des Laurent'schen Polarisators ausgeführt, zu den Serien 5, 6, 7 ist der Polarisator stets etwas um seine Achse gedreht worden, ich habe deshalb aus 1—4 das Mittel und aus diesem mit 5, 6, 7 das Generalmittel berechnet.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Reihenfolge d. Ausführung der Untersuchungen	Zucker P	Lösung p + q	Procentgehalt der Lösung	Spec. Gewicht d_{20}^4	Ablenkung α	Spec. Drehung $(\alpha) D$	Mittel von $(\alpha) D$ Länge des Rohres	Spec. Gew. auf Wasser von 20° berechnet	Bemerkungen
VI.	1.8261	60.0279	3.04209	1.01006	10.189° 10.160° 10.155°	66.334° 66.146° 66.113°	66.198° (499.9 mm)	1.01181	
II.	2.8379	56.9288	4.9850	1.01787	16.838° 16.860° 16.867°	66.383° 66.470° 66.498°	66.450° (499.9 mm)	1.01964	Landolt-Lippich's grosser Apparat.
III.	4.1377	60.4687	6.8427	1.02515	23.358° 23.299° 23.282°	66.610° 66.443° 66.394°	66.482° (499.9 mm)	1.02696	
V.	5.4875	60.4071	9.0014	1.03408	30.930° 30.917°	66.472° 66.445°	66.458° (499.9 mm)	1.03591	
I.	7.9900	80.7370	9.8963	1.03777	13.65°	66.454°	66.454° (200 mm)	1.03959	Laurent's kleiner Apparat.
X.	24.0780	69.0473	34.8717	1.15088	106.516° (399.8 mm) 53.239° 53.271° (199.86 mm)	66.885° — 66.873° 66.413°	66.397°	1.15304	
XI.	40.0460	59.3678	67.4507	1.33202	176.63° (100 + 199.86 mm) 117.720° 117.640° (199.86 mm) 58.910° 58.854° 58.840° (100 mm)	65.557° — 65.554° 65.510° — 65.564° 65.503° 65.487°	65.529°	1.33470	

In Col. 1 findet sich die Reihenfolge, in welcher die Lösungen bereitet und untersucht sind.

In Col. 6 die Mittelzahlen der angestellten Serien mit je 20 Ableisungen (10 mit leerem, 10 mit gefülltem Rohr).

In Col. 7 die aus den vorhergehenden Daten berechneten specifischen Drehungen.

In Col. 8 die Generalmittel der letzteren, nebst der Länge des angewandten Rohres.

In Col. 9 das auf Wasser von 20° ohne Berücksichtigung des Gewichts der Luft berechnete specifische Gewicht der Lösungen.

Beim Vergleichen der Zahlen der vorstehenden Tabelle sieht man sofort, dass selbst diejenigen der verdünntesten Lösungen eine für die angegebenen Verhältnisse genügende Uebereinstimmung zeigen, ferner aber auch, dass die verdünnten Lösungen keine stärkere Drehung besitzen als die 10 procentigen, denn es sind resp. 66.198—66.499^o für 1—5procentige Lösungen gefunden gegen 66.454 bis 66.482^o der 10procentigen Lösungen, somit ist eher eine kleine Verminderung der Drehung constatirt als eine Vermehrung.

Hieraus glaube ich den bestimmten Schluss ziehen zu dürfen, dass die specifische Drehung von Rohrzuckerlösungen von grosser Verdünnung demselben Gesetze folgen wie solche von grösserer Concentration, und dass demzufolge nur ein Ausdruck für die specifische Drehung des Rohrzuckers in jeder Concentration existirt.

In der That ergibt sich auch für diese verdünnten Lösungen eine so gute Uebereinstimmung mit der aus den Beobachtungen, welche ich früher mit concentrirten Lösungen angestellt habe, berechneten Formel II ¹⁾:

$$(\alpha)D = 66.386 + 0.015035 P - 0.0003986 P_2,$$

wie nur erwartet werden kann, und zu dieser Formel passen ebenfalls wieder die jetzt von mir mit concentrirten Lösungen erhaltenen Resultate, wie die folgende Tabelle II zeigt:

¹⁾ Diese Berichte X, 1410.

Tabelle II.

Reihenfolge der Untersuchungen	Procentgehalt P	$[\alpha]D$ gefunden	$[\alpha]D$ berechnet	Differenz
VII.	1.1062	66.341 ⁰	66.402 ⁰	— 0.061 ⁰
IX.	1.6767	66.499	66.410	+ 0.089
IV.	1.9870	66.276	66.414	— 0.148
VIII.	2.0435	66.429	66.415	+ 0.014
VI.	3.0421	66.198	66.428	— 0.229
II.	4.9850	66.450	66.451	— 0.001
III.	6.8427	66.482	66.470	+ 0.012
V.	9.0014	66.458	66.489	— 0.031
I.	9.8963	66.454	66.496	— 0.042
X.	34.8717	66.397	66.426	— 0.029
XI.	67.4507	65.529	65.587	— 0.058

Folglich kann man einstweilen meine Formel II (oder auch die wenig davon abweichende Formel von Schmitz) für alle Concentrationen der Rohrzuckerlösungen annehmen, hiernach ist die spezifische Drehung oder $[\alpha]D$, wenn $P = 0$ oder $q = 100$ ist, d. h. in unendlicher Verdünnung 66.386^0 , wenn $P = 10$, ist $[\alpha]D = 66.496^0$, wenn $P = 18.8598$, erreicht sie den höchsten Betrag, nämlich 66.528^0 , um bei $P = 37.7196$ auf 66.386^0 zurück und bei $P = 100$ auf 63.903^0 (nach Schmitz 64.156^0) zu sinken. Will man das eigenthümliche Vermindern von $[\alpha]D$ unterhalb 10—18 pCt. nicht zulassen, so mag man 66.5 als Ausdruck für $[\alpha]D$ unterhalb 18 pCt. annehmen. Die hiermit etwa zu begehenden Fehler liegen innerhalb der Versuchsfehler der meisten Apparate.

Eine ganz ähnliche Versuchsreihe wie die soeben beschriebene habe ich mit Dextrose angestellt; ich denke, die ausführlichen Resultate in kurzer Zeit mitzutheilen, und begnüge mich heute mit der Angabe, dass auch bei der Dextrose für sehr verdünnte Lösungen dasselbe Gesetz gilt wie für concentrirtere, und dass die spezifische Drehung mit fortschreitender Verdünnung nicht zunimmt, sondern vielmehr sich noch etwas vermindert.

Göttingen, im Juli 1884.