

Fällen entstehen die zugehörigen Sulfoeyanurate, welche indessen nicht weiter untersucht worden sind. Auf das vor einiger Zeit von mir beschriebene Amidophenylmercaptan ¹⁾ wirkt das Cyanurchlorid direct ein, hier werden jedoch die Verhältnisse durch die Gegenwart der Amidogruppe complicirt, so dass die schön krystallisirte Verbindung, welche in dieser Reaction entsteht, besser einer anderen demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über die Einwirkung von Aminen auf den Sulfoeyanursäuremethylether und das Cyanurchlorid eingefügt wird.

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir ebenso Bedürfniss wie Pflicht, Hrn. Dr. Otto Borgmann für die thatkräftige und verständnisvolle Hülfe zu danken, welche er mir bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche geleistet hat.

436. O. Gubbe: Ueber das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers.

(Eingegangen am 9. August.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.]

Die specifische Rotation des Invertzuckers in wässrigen Lösungen wird, wie die aller optisch activen Substanzen abhängig sein:

- 1) Von dem Wassergehalt der Lösung.
- 2) Von der Temperatur.

Hierzu kann aber noch ein dritter Einfluss hinzutreten, nämlich derjenige der Säure, welche gedient hatte, um die Invertzuckerlösung aus Rohrzucker herzustellen und noch in der Flüssigkeit befindlich ist. Reiner zur Abwägung geeigneter Invertzucker lässt sich nicht beschaffen; ebenso hält es schwer, aus der invertirten Rohrzuckerlösung die Säure quantitativ, sowie ohne Aenderung der Invertzuckermenge, zu entfernen, und man ist daher stets auf die Anwendung säurehaltiger Flüssigkeiten angewiesen.

Versuche über die Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Invertzuckers mit der Concentration der Lösungen sind bisher nicht angestellt worden. Dagegen liegen Angaben vor über den Einfluss der Temperatur, welcher sich, wie schon Mitscherlich im Jahre 1842

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 1223.

bemerkt hatte, in dem Sinne äussert, dass Erwärmung eine erhebliche Abnahme des Rotationsvermögens hervorbringt. Clerget¹⁾ und später Tuchschnid²⁾ haben diese Verminderung bestimmt, aber nur unter Anwendung einer einzigen Flüssigkeit nämlich derjenigen, welche durch Inversion einer Lösung von 16.35 g Rohrzucker zu 100 ccm mit 10 ccm concentrirter Salzsäure entsteht. Aus den Beobachtungen von Tuchschnid ergibt sich, dass eine solche Lösung — dieselbe enthält 17.21 g Invertzucker in 100 ccm — bei 0° die spezifische Drehung $(\alpha)_D = -27.9$ besitzt, und dass diese mit steigender Temperatur nach der Formel:

$$(\alpha)_D^t = - (27.9 - 0.32 t)$$

abnimmt. — Hiernach muss bei $t = 87.2^\circ$ die Linksdrehung Null werden, und bei weiterer Erhöhung der Temperatur in Rechtsdrehung übergehen, was auch durch die Erfahrung bestätigt worden ist.³⁾ — Wieweit die obige Formel auch für Lösungen anderer Concentration noch Anwendung finden kann, ist bis jetzt nicht geprüft worden.

Der Zweck meiner Untersuchungen war demnach die Bestimmung der Abhängigkeit der spezifischen Rotation des Invertzuckers:

- 1) von dem Säuregehalt der Lösungen,
- 2) von der Concentration,
- 3) von der Temperatur.

Zu den Polarisationen stand mir ein, in der Werkstätte von Schmidt & Hänsch angefertigter Laurent'scher Halbschattenapparat zu Gebote, dessen Construction im Wesentlichen mit dem von Landolt (Zeitschr. f. Instrumentenkunde Jahrg. 1883, S. 121) beschriebenen übereinstimmt. Die optischen Theile des für Röhren von 1 Meter Länge eingerichteten Instrumentes sind zum Zwecke unveränderlicher Orientirung in die erhöhten Enden eines grossen Marmorblockes eingelassen. Das doppelte auf Schienen gleitende Röhrenlager des Apparates gestattet es, abwechselnd das mit Flüssigkeit gefüllte Rohr, und ein leeres, zur Einstellung des Nullpunktes, zwischen die optischen Theile zu schalten. Der Theilkreis des Apparates lässt 1 Minute ablesen.

Die Natriumlampe, welche als Lichtquelle diente, ist ebenfalls von Landolt⁴⁾ beschrieben worden.

Die Polarisationsröhren waren mit einem Blechmantel umgeben, durch den aus einem grossen Reservoir Wasser von constanter Temperatur abfloss. Für die Mehrzahl der Versuche diente ein inwendig

¹⁾ Clerget, Ann. chim. phys. (3). 26, 201.

²⁾ Tuchschnid, Journ. f. prakt. Chem. (2). 2, 245.

³⁾ Landolt, Diese Berichte XIII (1880), 2334.

⁴⁾ Landolt, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1884, S. 390.

vergoldetes Messingrohr von 4.404 dm Länge (bei 20° C.). Dasselbe war in der Mitte mit einem offenen seitlichen Ansatzrohr versehen, welches der Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung freie Ausdehnung gewährte, und zugleich ein Thermometer in die Zuckerlösung selbst einzuführen gestattete. Letzteres, ein calibrirtes Normalthermometer, an welchem Zehntelgrade abgelesen werden konnten, wurde vor und nach der Polarisation in die Lösung gesenkt, und als Beobachtungstemperatur das Mittel beider Ablesungen genommen. Von 30° ab, ist für den herausragenden Faden die Correction berechnet worden.

Der Zucker, welcher für die Versuche verwendet worden ist, war zuvor aus der Lösung in der Hälfte seines Gewichts Wasser mit starkem Alkohol gefällt und ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden; er besass in 10procentiger Lösung bei 20° C. ein Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = 66.5$.

Die Lösungen wurden in Kölbchen von 100 bis 200 ccm Inhalt bereitet. Die Berechnung ihres Procentgehaltes geschah unter der Voraussetzung, dass das Rohrzuckermolekül bei der Inversion unter Aufnahme eines Moleküls Wasser zerfalle, dass demgemäss aus 19 Theilen Rohrzucker 20 Theile Invertzucker entstehen.

Die specifischen Gewichte der Lösungen sind in enghalsigen Pyknometerfläschchen bestimmt, sämtliche Wägungen auf den luft-leeren Raum reducirt worden.

Gleich bei Beginn der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass vollkommen invertirte Lösungen noch eine allmälige Zunahme in ihren Ablenkungen zeigten, wenn die Inversion bei grösserer Concentration vollzogen und die Lösungen zur Polarisation verdünnt worden waren.

In ein 100 ccm Kölbchen wurden in einem Falle 9.5 g Rohrzucker, entsprechend 10 g Invertzucker gebracht und dazu 3 ccm Wasser und 2 ccm 5procentiger Oxalsäure gegeben, sodass die invertirte Lösung etwa 69 pCt. Invertzucker und auf 100 Theile desselben 1 Theil wasserfreie Oxalsäure enthalten musste. Die Lösung war nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf 60° vollkommen invertirt, wurde dann auf 100 ccm verdünnt und in einem Rohr von 4.404 dm Länge bei 20° C. polarisirt. Es wurden folgende Ablenkungen beobachtet:

Sofort nach der Verdünnung	— 8.10°
Nach 5 Stunden	— 8.33°
Nach 20 Stunden	— 8.41°
Nach 2 Tagen constant	— 8.60°

Eine Zunahme der Drehung, wenn auch in bedeutend geringerem Maasse, wurde gleichfalls bemerkt, wenn Lösungen, welche zur Inversion in der endgültigen Verdünnung ein mehrstündiges Erwärmen er-

fordert hatten, gleich nach der Abkühlung polarisirt wurden. Bei den Lösungen grösseren Säuregehaltes zeigt sich diese Erscheinung nicht mehr.

Da die Zunahme der Linksdrehung, welche ich als Folge der Verdünnung beobachtet hatte, in der bekannten Birotation des einen Bestandtheils des Invertzuckers, der Dextrose, ihren Grund haben konnte, so habe ich auch mit Dextroselösungen Versuche angestellt, und dieser Vermuthung ganz entsprechend, gefunden, dass beim Verdünnen concentrirter Dextroselösungen das specifische Drehungsvermögen ebenso allmählig von dem grösseren der grösseren Concentration zu dem kleineren der geringeren Concentration übergeht, wie bei der Auflösung der Substanz die Birotation verschwindet.

Einfluss der Säuren.

Zur Ermittlung des Einflusses der Säuren auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers sind Lösungen polarisirt worden, welche auf 10 Gewichtstheile Invertzucker 100 Theile Wasser und wechselnde Mengen Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure enthielten.

Zur Bereitung der Lösungen wurde in ein trockenes Kölbchen eine angemessene Quantität Rohrzucker gebracht, dazu eine bestimmte Menge Säure gegeben, und die berechnete, noch fehlende Menge Wasser hinzugefügt.

Die verwendeten Säuren waren stark verdünnt; die Schwefelsäure enthielt 7.92 pCt. Schwefelsäure, die Salzsäure 8.03 pCt. Salzsäure und die Oxalsäure 5 pCt. wasserfreie Säure.

Ich füge diesem, um über die Darstellung der Lösungen keinen Zweifel zu lassen, die auf die Zusammensetzung einer derselben sich beziehenden Zahlen bei.

Die abgewogene Menge Rohrzucker betrug 8.5216 g; im luftleeren Raum: 8.5268 g; die hieraus entstehende Menge Invertzucker ist 8.9756 g. Die zugefügte Menge Salzsäure war 32.6851 g entsprechend 2.6246 Salzsäure. Das absolute Gewicht der Lösung musste demnach betragen: $(8.9756 + 89.756 + 2.6246) \text{ g} = 101.3562 \text{ g}$ und das Gewicht im luftgefüllten Raum: $101.3562 - 0.1013 = 101.2549 \text{ g}$, wobei das specifische Gewicht der Lösung auf 1.05 geschätzt wurde. — Thatsächlich betrug das Gewicht dieser Lösung, reducirt auf den luftleeren Raum, nach der Inversion: 101.3570 g und es war in diesem Falle das Verhältniss von Invertzucker : Wasser : Säure

$$= 10 : 100.001 : 2.924.$$

Die Inversion der Lösungen geschah stets bei der Concentration, in welcher die Polarisation vorgenommen werden sollte.

Neben der Inversion erleidet der Rohrzucker beim Erhitzen seiner Lösungen mit Säuren weitergehende Zersetzungen, welche sich zunächst

vorzugsweise an der leicht veränderlichen Lävulose bethätigen. Man erhält aus diesem Grunde in den meisten Fällen für das Drehungsvermögen des Invertzuckers zu geringe Werthe. Bei dem Verhältniss von Invertzucker zu Wasser, für welches ich den Einfluss der Säuren bestimmt habe, ist dieser Fehler nur unbedeutend, bei grösserer Concentration der Lösung jedoch nicht mehr zu vernachlässigen. Die Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Concentration sind durch diesen Umstand sehr erschwert worden.

Es ist nicht nothwendig, dass sich die Lösung in Folge dieser secundären Zersetzungen des Zuckers färbe; — darauf hat schon Soxhlet¹⁾ hingewiesen, — vielmehr scheint eine theilweise Caramelisirung des Zuckers erst bei einem gewissen Säuregehalte und bei einer bestimmten Concentration der Lösung zu beginnen. Die Lösungen, welche auf 10 Theile Invertzucker 100 Theile Wasser enthielten, blieben selbst bei längerem Erhitzen auf 80° vollkommen farblos, ihr Drehungswinkel sich verminderte, und mit Oxalsäure ist man, unter den Bedingungen, welche ich dabei innegehalten habe, im Stande, eine 70procentige Zuckerlösung ohne merkliche Färbung zu invertiren.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt. Unter *S* ist die auf das Verhältniss 10 Invertzucker zu 100 Wasser berechnete Säuremenge angegeben, unter *T* die Zeit, während der die einzelnen Lösungen zur Inversion der Wärme eines 60grädigen Wasserbades ausgesetzt gewesen sind; *p* ist der Procentgehalt, *d* die Dichte der Lösungen, α die für die Röhrenlänge *l* beobachtete Ablenkung.

I. Inversion mit Schwefelsäure.

S	p	d_4^{20}	p. d. = c	α für $l = 4.404$ bei 20° C.	$(\alpha)_D^{20}$ gefunden	$(\alpha)_D^{20}$ berechnet	Differenz	T
0.1008	9.0816	1.0350	9.3995	-8.267	-19.971	-19.999	+0.028	St. 10
0.4706	9.0518	1.0372	9.3885	-8.290	-20.050	-20.062	+0.012	3 $\frac{1}{2}$
1.0022	9.0086	1.0405	9.3735	-8.320	-20.155	-20.152	-0.003	Min. 100
1.4035	8.9773	1.0428	9.3616	-8.352	-20.258	-20.220	-0.038	80
2.0520	8.9279	1.0462	9.3404	-8.371	-20.350	-20.330	-0.020	40
4.7318	8.7158	1.0609	9.2466	-8.457	-20.768	-20.785	+0.017	15

¹⁾ Soxhlet, Journ. f. pract. Chem. (2) 21, 235.

II. Inversion mit Salzsäure.

S	p	d_4^{20}	p. d. = c	α für 1 = 4.404 bei 20° C.	$(\alpha)_D^{20}$ gefunden	$(\alpha)_D^{20}$ berechnet	Differenz	T
0.0907	9.0833	1.0348	9.3994	-8.272	-19.983	-20.024	+0.041	St. 7 $\frac{1}{2}$
0.4757	9.0422	1.0364	9.3713	-8.310	-20.135	-20.150	+0.015	2
0.9793	9.0107	1.0385	9.3576	-8.380	-20.334	-20.314	-0.020	Min. 50
2.3681	8.8990	1.0445	9.2950	-8.481	-20.718	-20.767	+0.049	20
2.9242	8.8554	1.0470	9.2716	-8.520	-20.866	-20.949	+0.083	15
5.0218	8.6953	1.0553	9.1761	-8.640	-21.380			8

III. Inversion mit Oxalsäure.

S	p	d_4^{20}	p. d. = c	α für 1 = 4.404 bei 20° C.	α_D^{20}	T
0.1333	9.0796	1.0348	9.3956	-8.266	-19.978	St. 10
1.1297	8.9987	1.0392	9.3489	-8.241	-20.011	3 $\frac{1}{2}$
2.2617	8.9086	1.0440	9.3006	-8.197	-19.997	Min. 100
4.2938	8.7491	1.0520	9.2040	-8.107	-20.000	60

Es geht hieraus hervor, dass Schwefelsäure und Salzsäure das spezifische Drehungsvermögen des Invertzuckers erhöhen, und zwar ist dieser Einfluss innerhalb der Grenzen, auf welche die Versuche sich erstrecken, der Menge der Säuren annähernd proportional, und ausdrückbar durch die Formeln:

1) Für Schwefelsäure: $S = 0$ bis 5.

$$(\alpha)_D^{20} = - (19.983 + 0.16979 \cdot S).$$

2) Für Salzsäure: $S = 0$ bis 3.

$$(\alpha)_D^{20} = - (19.995 + 0.32621 \cdot S).$$

Die Gegenwart freier Oxalsäure verändert dagegen, wie aus der letzten Versuchsreihe zu schliessen ist, das Drehungsvermögen des Invertzuckers nicht, und es wurde deshalb für die folgenden Versuche diese Säure benutzt.

Einfluss des Wassers.

Die Lösungen, welche zur Bestimmung des Einflusses des Wassers auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers untersucht worden sind, enthielten auf 100 Theile Invertzucker ungefähr einen Theil wasserfreie Oxalsäure.

Die Zeiten, während der die Lösungen zur Inversionen auf 60° zu erhitzen waren, sind durch besondere Versuche ermittelt worden, und in der Tabelle IV unter T angeführt.

Die Polarisationen sind bei zwei nahe an 20° gelegenen Temperaturen ausgeführt, und unter der Voraussetzung, dass in diesem Zwischenraum die Verminderung der Drehung der Zunahme der Temperatur proportional sei, die Ablenkungen bei 20° berechnet worden.

Die Tabelle IV enthält die unmittelbaren Ergebnisse der Versuche. Unter q ist darin der Wassergehalt der Lösungen angegeben.

IV.

No.	p	d_4^{20}	c	q	α	$(\alpha)_D^{20}$	T
1	9.082	1.0346	9.3965	90.825	(1 = 4.404) — 3.250	—19.983	st. 18
2	19.960	1.0812	21.581	79.823	—19.364	—20.437	8
3	29.896	1.1266	33.681	69.791	—30.941	—20.360	4 $\frac{1}{2}$
4	35.814	1.1552	41.372	63.806	(1 = 2.0016) —17.459	—21.083	4
5	40.544	1.1788	47.793	59.041	—20.512	—31.442	3 $\frac{1}{2}$
6	44.655	1.1999	53.581	54.871	—23.046	—21.488	3 $\frac{1}{4}$
7	47.530	1.2156	57.778	51.893	—25.066	—21.674	3
8	55.181	1.2570	69.362	44.159	—30.343	—21.855	2 $\frac{1}{2}$
9	59.435	1.2798	76.065	39.955	—33.527	—22.021	2 $\frac{1}{4}$
10	67.984	1.3294	90.377	31.318	—40.050	—22.140	2

Ein Versuch, die gewonnenen Resultate graphisch darzustellen, zeigt, dass dieselben von p = 40 an Unregelmässigkeiten zeigen, und das ist die Folge der mit steigender Concentration in beträchtlichem Grade sich mehrenden secundären Zersetzungen. Ich habe nun für eine Reihe von Lösungen den Betrag der Verminderung, welche ihr Drehungswinkel dadurch erlitten hatte, in folgender Weise bestimmt.

Die Lösungen wurden auf die Concentration der Lösung 1 (9.4) verdünnt und nach dem Constantwerden der Drehung polarisirt. Der Betrag, um welchen das aus dieser verdünnten Lösung ermittelte Drehungsvermögen des Invertzuckers kleiner war als 19,983, wurde dann dem, für die grössere Concentration direct gefundenen Drehungsvermögen addirt. Die Lösung 10 z. B., welche bei 68 Procent Invert-

zucker ein Drehungsvermögen von -22.140 gehabt hatte, gab, auf die Concentration 9.4 verdünnt, das Drehungsvermögen -19.608 . Der Betrag der Verminderung, welche das Drehungsvermögen des Invertzuckers durch secundäre Zersetzungen erlitten hatte, war demnach $19.983 - 19.608 = 0.375$ Grad, und das corrigirte Drehungsvermögen der 68 procentigen Lösung betrug: $-(22.140 + 0.375) = -22.515$ Grad. Auf diese Weise sind die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werthe von $(\alpha)_D^{20}$ erhalten worden.

V.

No.	p	q	$(\alpha)_D^{20}$ corrigirt	α_D^{20} berechnet	Differenz
1	9.082	90.825	-19.983	-19.985	$+0.002$
4	35.814	63.806	-21.315	-21.354	$+0.041$
6	44.655	54.871	-21.762	-21.736	-0.036
8	55.181	44.159	-22.215	-22.146	-0.069
10	67.984	31.318	-22.515	-22.572	$+0.057$

Diese Werthe von q und $(\alpha)_D$ haben zur Berechnung der Gleichung

$$(\alpha)_D^{20} = -23.305 + 0.01648 \cdot q + 0.000221 \cdot q^2$$

(nach der Methode der kleinsten Quadrate) gedient, welche gilt, wenn in der Flüssigkeit auf je 100 Theile Invertzucker noch 1 Th. Oxalsäure vorhanden ist. Bei Ersetzung der letzteren durch Wasser, also für eine reine Invertzuckerlösung von dem Wassergehalt $100-p$ ergiebt sich die Formel:

$$(A) \quad (\alpha)_D^{20} = -23.305 + 0.01612 \cdot q + 0.00022391 \cdot q^2.$$

Ausserdem habe ich, unmittelbar aus den Daten der Tabelle IV für die Beziehung des Drehungsvermögens zur Concentration (c) ohne Berücksichtigung der secundären Veränderungen, welche die Substanz erleidet, die Gleichung:

$$(B) \quad (\alpha)_D^{20} = -(19.657 + 0.03611 \cdot c)$$

berechnet, welche für die Concentrationen von 0 bis 35 anwendbar ist.

Einfluss der Temperatur.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens des Invertzuckers von der Temperatur sind drei Lösungen polarisirt worden. Dieselben enthielten, wie die vorigen auf 100 Theile Invertzucker 1 Theil Oxalsäure. Die Polarisation der Lösungen geschah erst, nachdem die Temperatur schon 20 bis 30 Minuten constant war.

In den folgenden Tabellen ist unter t die Temperatur der Polarisation angegeben, unter d_t^t und l_t die derselben entsprechende Dichte der Lösung und Röhrenlänge.

VI.

$$\text{Lösung I: } \begin{cases} p = 9.082. \\ p \cdot d = c \text{ bei } 20^\circ \text{ C.} = 9.3965. \end{cases}$$

t	d_t^t	l_t	α_D	$(\alpha)_D^t$ gefunden	$(\alpha)_D^t$ berechnet	Differenz
4.35°	1.0379	4.4027	-9.860	-23.758	-24.349	+0.591
10.70	1.0368	4.4032	-9.333	-22.510	-22.681	+0.171
20.15	1.0346	4.4040	-8.250	-19.936	-19.947	+0.011
29.85	1.0318	4.4048	-6.950	-16.837	-16.818	-0.019
40.08	1.0276	4.4057	-5.586	-13.585	-13.562	-0.023
49.18	1.0236	4.4064	-4.371	-10.670	-10.702	+0.032
60.03	1.0181	4.4073	-3.3003	- 7.371	- 7.338	-0.033
76.94	1.0081	4.4088	-0.9863	- 2.443	- 2.193	-0.250
89.01	0.9997	4.4098	+0.320	+ 0.799	+ 1.405	-0.606

VII.

$$\text{Lösung II: } \begin{cases} p = 19.960. \\ p \cdot d = c \text{ bei } 20^\circ \text{ C.} = 21.581. \end{cases}$$

t	d_t^t	l_t	α_D	(α) gefunden	$(\alpha)_D^t$ berechnet	Differenz
3.80	1.0856	4.4027	-23.931	-25.084	-24.928	- 0.156
11.55	1.0840	4.4033	-21.848	-22.932	-22.887	-0.045
20.10	1.0812	4.4040	-19.362	-20.372	-20.404	+0.032
29.69	1.0779	4.4048	-16.417	-17.323	-17.310	-0.013
40.21	1.0740	4.4057	-13.157	-13.931	-13.961	+0.030
50.41	1.0691	4.4065	-10.034	-10.671	-10.759	+0.088
61.21	1.0633	4.4074	- 6.994	- 7.477	- 7.415	-0.062
72.30	1.0566	4.4084	- 3.760	- 4.044	- 4.033	-0.011
86.93	1.0469	4.4096	+ 0.182	+ 0.197	+ 0.349	-0.152

VIII.

Lösung III: $\begin{cases} p = 29.896. \\ p \cdot d = c \text{ bei } 20^\circ \text{ C.} = 33.681. \end{cases}$

t	d_t^t	l_t	α_D	$(\alpha)_D^t$ gefunden	$(\alpha)_D^t$ berechnet	Differenz
12.30	1.1297	4.4033	-34.433	-23.154	-23.116	-0.038
20.00	1.1266	4.4040	-30.941	-20.860	-20.873	+0.013
29.75	1.1225	4.4048	-26.169	-17.703	-17.728	+0.025
40.30	1.1174	4.4057	-21.163	-14.379	-14.370	-0.009
51.20	1.1112	4.4066	-15.993	-10.925	-10.949	+0.024

Die Verbindung der Punkte, welche man erhält, indem man für jede der drei Lösungen die Temperaturen als Abscissen und die bezüglichen Drehungsvermögen als Ordinaten aufträgt, führt zu Curven, welche im Allgemeinen parallel mit einander verlaufen, wenn man von den über 60 und unter 10° angestellten Beobachtungen absieht. Für jede dieser Curven sind (zum Theil wieder nach der Methode der kleinsten Quadrate) zwei Gleichungen berechnet worden, von denen die eine für $t = 20$ bis 100° die andere für $t = 0$ bis 30° gültig ist. Für die Rechnung sind nur die Beobachtungen von 10 bis 60° verwendet worden. Die Constanten der Gleichungen sind die folgenden:

1. $t = 0$ bis 30°.

Lösung I: $(\alpha)_D^t = -24.894 + 0.1965 \cdot t + 0.0024598 \cdot t^2$

» II: $(\alpha)_D^t = -26.153 + 0.2671 \cdot t + 0.001021 \cdot t^2$

» III: $(\alpha)_D^t = -26.454 + 0.25003 \cdot t + 0.0014827 \cdot t^2$

2. $t = 20$ bis 100°.

Lösung I: $(\alpha)_D^t = -26.576 + 0.33338 \cdot t - 0.00021937 \cdot t^2$

» II: $(\alpha)_D^t = -27.178 + 0.34433 \cdot t - 0.00036517 \cdot t^2$

» III: $(\alpha)_D^t = -27.252 + 0.32142 \cdot t - 0.00004693 \cdot t^2$

Aus alledem ist zu schliessen, dass der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers von dem Wassergehalt der Lösung unabhängig ist, dass in der Gleichung:

$$(\alpha)_D^t = a + bt + ct^2$$

allein a Function des Wassergehaltes ist, b und c dagegen für alle Concentrationen denselben Werth haben. Ich habe demzufolge aus den für die drei Concentrationen berechneten Werthen der Constanten

b und c die Mittel genommen und so die folgenden Gleichungen erhalten.

1. $t = 0$ bis 30° .

$$(\alpha)_D^t = f(q) + 0.2379 \cdot t + 0.001654 \cdot t^2.$$

2. $t = 20$ bis 100° .

$$(\alpha)_D^t = f(q) + 0.33306 \cdot t - 0.0002105 \cdot t^2.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass $f(q)$ für 0° bestimmt worden sei. Da nun aber das Drehungsvermögen in seiner Abhängigkeit von der Concentration der Lösung bei 20° untersucht worden ist, so waren die beiden Gleichungen dementsprechend zu transformiren. Das Resultat dieser Operation ist:

$$(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + (b + 40c)(t - 20) + c(t - 20)^2.$$

Mit eingesetzten Zahlenwerthen:

(C) Für $t = 0$ bis 30° .

$$(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + 0.30406(t - 20) + 0.001654(t - 20)^2.$$

(D) Für $t = 20$ bis 100° .

$$(\alpha)_D^t = f(q)_{20} + 0.32464(t - 20) - 0.0002105(t - 20)^2.$$

Durch Combination dieser Gleichungen mit derjenigen, welche für $f(q)$ gegeben worden ist (A), lässt sich für jede Concentration und für jede Temperatur das Drehungsvermögen des Invertzuckers ermitteln. — Für die Berechnung der Werthe, welche in den Tabellen V, VI und VII den beobachteten gegenübergestellt sind, ist ausser den Gleichungen C und D die Gleichung B:

$$(\alpha)_{10}^t = -(19.657 + 0.03611 \cdot c)$$

benutzt worden.

Für das spezifische Drehungsvermögen des wasserfreien Invertzuckers ergibt sich:

1. Zwischen 0 und 30° .

$$(\alpha)_D^t = + 23.305 + 0.30406(t - 20) + 0.001654(t - 20)^2.$$

2. Zwischen 20 und 100° .

$$(\alpha)_D^t = - 23.305 + 0.32464(t - 20) - 0.0002105(t - 20)^2.$$

In Bezug auf die bekannte Clerget'sche Methode der Bestimmung des Rohrzuckers führen die obigen Resultate zu folgenden Bemerkungen:

Es ist schon lange bekannt, dass die Clerget'sche Methode nicht in allen Fällen genaue Resultate liefert. Die Ursachen dieses Mangels sind folgende: Die Methode vernachlässigt die Abhängigkeit des Drehungsvermögens des Rohrzuckers und des Invertzuckers von der Con-

centration¹⁾, sie setzt voraus, dass die neben Rohrzucker vorhandenen Substanzen auf das Drehungsvermögen desselben, wie auch auf das des Invertzuckers ohne Einfluss seien, dass ferner das invertirende Mittel weder das Drehungsvermögen des Invertzuckers, noch das der übrigen optisch activen Substanzen modificire. Dass von diesen Voraussetzungen in der That keine erfüllt ist, hat sich aus den zahlreichen Untersuchungen ergeben, welche im Laufe der Zeit über diesen Gegenstand angestellt worden sind. Die Inversionsmethode wird daher immer nur bei der Untersuchung verhältnissmässig reiner Producte zur Anwendung kommen können.

Ich gebe in dem Folgenden einen Weg, bei der indirecten Bestimmung des Rohrzuckers den Einfluss der Concentration zu eliminiren.

Ich nehme an, die Polarisation vor und nach der Inversion sei bei derselben Temperatur (20° C.) und derselben Schichtendicke (2 dm) ausgeführt, und die Inversion ohne Aenderung des Volumens der Flüssigkeit mit Oxalsäure vollzogen worden.

Zwischen den Differenzen der Ablenkungen vor und nach der Inversion (D) und den in dem gleichen Volumen (100 ccm) gelösten Rohrzuckermengen (z) besteht nicht die einfache Beziehung der Proportionalität

$$D = A \cdot z \text{ } ^2)$$

wie bei der Clerget'schen Methode angenommen wird, sondern wegen der Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Concentration der Lösung ist vielmehr:

$$D = az + bz^2.$$

Zur Bestimmung der Constanten a und b für den Laurent'schen Apparat benutze ich die von Schmitz³⁾ für das Drehungsvermögen des Rohrzuckers gegebene Gleichung:

$$(\alpha)_{20}^{\circ} = 66.541 - 0.008415 \cdot c$$

und die von mir für den Invertzucker berechnete ($c = 0$ bis 35):

$$(\alpha)_{20}^{\circ} = -(19.657 + 0.03611 \cdot c).$$

Hiernach bringen 19 g Rohrzucker, in 100 ccm gelöst, in einer Schicht von 2 dm bei 20° die Ablenkung + 25.221° hervor, und die

¹⁾ Dieser Umstand kommt in Betracht, trotzdem durch Verdünnung der Lösung das Drehungsvermögen des Rohrzuckers und des Invertzuckers in demselben Sinne verändert wird.

²⁾ Nach Clerget ist für den Soleil'schen Apparat bei 20° C. $A = \frac{134}{16.35}$
In Wahrheit ist $A = f(z)$ und zwar, da nur die geringen Concentrationen in Betracht kommen, ist: $A = a + bz$, dann wird: $D = (a + bz)z$.

³⁾ Schmitz, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs 28, 65.

entsprechende Invertzuckerlösung der Concentration 20 bewirkt unter denselben Bedingungen der Polarisation die Ablenkung -8.152 . Wir erhalten also für

$$z' = 19; D' = 25.221 + 8.152 = 33.373^0$$

und in derselben Weise für

$$z'' = 9.5; D'' = 12.625 + 4.004 = 16.629$$

und haben dann zur Bestimmung von a und b die beiden Gleichungen:

$$D' = az' + bz'^2$$

$$D'' = az'' + bz''^2.$$

Die Rechnung ergibt:

$$D = 1.7444 \cdot z + 0.00063706 \cdot z^2.$$

Ist nun die Differenz der Ablenkungen Δ beobachtet worden, so ist die in 100 ccm gelöste Rohrzuckermenge:

$$\begin{aligned} z &= -\frac{a}{2b} + \sqrt{\frac{\Delta}{b} + \left(\frac{a}{2b}\right)^2} \\ &= -1369.10 + \sqrt{\frac{\Delta}{0.00063706} + 1369.1^2}. \end{aligned}$$

Löst man immer ein bestimmtes Normalgewicht (z. B. 19 g) des zu untersuchenden Zuckers in 100 ccm, so kann man auch direct die Rohrzuckermenge in Procenten (x) des Normalgewichts ermitteln. Da

$$z = \frac{19}{100} \cdot x$$

ist, erhält man:

$$D = \frac{19}{100} \cdot a \cdot x + \left(\frac{19}{100}\right)^2 \cdot b \cdot x^2$$

$$D = 0.33143 \cdot x + 0.000023 \cdot x^2.$$

Ist wieder Δ die beobachtete Differenz der Ablenkungen vor und nach der Inversion, so ist:

$$x = -7205.0 + \sqrt{\frac{\Delta \cdot 1000000}{23} + 7205^2}.$$

Für $\Delta = 16.6865$ (das ist die Hälfte der 100 pCt. bezeichnenden Drehungsverminderung) berechnet sich aus der letzten Formel

$$x = 50.17 \text{ pCt.}$$

Berlin, Laboratorium der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule.