

triphenylmethan durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das chlorwasserstoffsäure Salz der Base gefällt:

Ber. für $C_{19}H_{15}O(NH_2HCl)$	Gefunden
Cl 11.39	11.37 pCt.

Löst man die abgeschiedene Base in Aether und krystallisirt 2—3 mal aus Aether um, so erhält man dieselbe in schönen farblosen, sternförmig angeordneten Krystallen, vom Schmelzpunkt 155° , während das Amidotriphenylmethan bei 120° schmilzt.

	Berechnet.	Gefunden
C	82.90	82.81 pCt.
H	6.18	6.42 »

Acetyl-*m*-amidotriphenylcarbinol.

Durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid erhält man diese Verbindung als ein nur sehr langsam erstarrendes Oel, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblose bei 164° schmelzende Blättchen von Perlmutterglanz verwandelt werden kann. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{21}H_{19}NO_2$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	79.49	79.28 pCt.
H	5.99	5.98 »

32. H. Landolt: Ueber polaristrobometrisch-chemische Analyse.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Der Zweck vorliegender Arbeit ist, den Methoden der polaristrobometrischen Analyse eine möglichst sichere Rechnungsunterlage zu geben, und dieselben ferner in ein bestimmtes System zu bringen, welches neue Anwendungen voraussehen lässt.

Vorbemerkungen.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens circularpolarisirender Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst sind, kommen bekanntlich folgende Grössen in Betracht:

α der für einen bestimmten Lichtstrahl (gewöhnlich D) und bei einer bestimmten Temperatur (meist 20^0) beobachtete Drehungswinkel der Lösung. (In Kreisgraden und Decimalen derselben ausgedrückt.)

l die Länge der angewandten Röhre. (In Decimetern.)

d das specifische Gewicht der Lösung. (Meist bestimmt bei der Temperatur 20^0 und bezogen auf Wasser von 4^0 .)

p der Procentgehalt, d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung.

q der Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel.

$c = p d$ die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme inactiver Substanz in 100 ccm Lösung.

Die aus diesen Beobachtungen berechnete sogenannte specifische Rotation:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc} = \frac{100\alpha}{lpd} \quad (1)$$

giebt den Drehungswinkel an, welchen eine 1 dm lange Schicht der Lösung erzeugen würde, wenn in 1 ccm derselben 1 g active Substanz enthalten wäre. Der betreffende Werth ändert sich aber nicht nur mit der Wellenlänge des Lichtstrahles und der Temperatur, sondern er hängt in der Regel auch ab von der Beschaffenheit des Lösungsmittels sowie dem Procentgehalt c bzw. der Concentration p . Zur Angabe der Grösse $[\alpha]$ gehört daher stets Ausknnft über diese vier Punkte.

Die Zu- oder Abnahme, welche die specifische Rotation fast aller circularpolarisirender Körper bei wechselnder Zusammensetzung der Lösungen zeigt und die von einer Veränderung der activen Moleküle durch die Flüssigkeit herrühren muss, kann dargestellt werden als abhängig von:

1) dem Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel durch:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 \quad (2)$$

2) dem Procentgehalt an activer Substanz durch:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2 \quad (3)$$

3) der Concentration durch:

$$[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c + \mathfrak{C}c^2 \quad (4)$$

wobei in vielen Fällen das dritte Glied dieser Formeln wegfällt.

Sollen die aus der Untersuchung einer Anzahl Lösungen bestimmten Constanten der Gleichungen (2) oder (3) gegenseitig umgerechnet werden, so hat man: ¹⁾

$$\begin{array}{l|l} a = A + 100B + 10000C & A = a + 100b + 10000c \\ b = -B - 200C & B = -b - 200c \\ c = C & C = c \end{array} \quad (5)$$

Formel (3) kann auch für Concentrationen und Formel (4) für Procentgehalte benutzt werden, wenn man das spezifische Gewicht der Lösung kennt und $p = \frac{c}{d}$ bzw. $c = pd$ setzt.

Sind ferner für eine active Substanz, deren Molekulargewicht M ist. durch Versuche die Constanten der Gleichung:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2$$

bestimmt worden, und es handelt sich darum, diese letzteren so umzurechnen, dass sie für ein Derivat gelten, welchem das Molekulargewicht M_1 zukommt und dessen Formel sein soll:

$$[\alpha]_1 = a_1 + b_1p + c_1p^2,$$

so müssen sämtliche Grössen der ersten Gleichung mit dem Verhältniss $\frac{M}{M_1}$ multiplicirt werden, woraus für die neuen Constanten folgt:

$$a_1 = a \frac{M}{M_1} \quad b_1 = b \left(\frac{M}{M_1}\right)^2 \quad c_1 = c \left(\frac{M}{M_1}\right)^3 \quad (6)$$

Schliesslich ist in Betreff der häufig vorgenommenen Uebertragung von Saccharimetergraden in Drehungswinkel bezogen auf den Strahl D noch Folgendes zu bemerken: Es wird hierzu für alle activen Substanzen gewöhnlich das Verhältniss:

1^o Ventzke (weisses Licht) = 0.3455 Kreisgrade (Natriumlicht) benutzt²⁾, welches ich früher aus der von Schmitz³⁾ für Rohrzucker gegebenen Formel: $[\alpha]_D = 66.541 - 0.008415 \cdot c$ abgeleitet hatte. Durch

¹⁾ Wird in Formel (2) $q = 0$ genommen, so folgt $[\alpha] = A$, d. h. die spezifische Drehung der Substanz ohne Lösungsmittel, und dasselbe resultirt, wenn man in Gleichung (3) $p = 100$ setzt. Somit ist $A = a + 100b + 10000c$.

Die spezifische Rotation bei unendlicher Verdünnung ergibt sich, wenn in Formel (2) $q = 100$ oder in Formel (3) $p = 0$ gesetzt wird. Hiernach ist $a = A + 100B + 10000C$.

Man hat ferner, da $p + q = 100$ ist, die Gleichungen:

$$A + B(100 - p) + C(100 - p)^2 = A + 100B + 10000C + bp + cp^2$$

$$a + b(100 - q) + c(100 - q)^2 = a + 100b + 10000c + Bq + Cq^2$$

woraus die oben angeführten Beziehungen zwischen den Constanten Bb und Cc folgen.

²⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen. S. 162.

³⁾ Diese Berichte 1877, 1414.

directe Vergleichung eines Quarzkeil-Compensation besitzenden Halbschatten-Saccharimeters von Schmidt & Haensch mit zwei Halbschatten-Polaristrobometern nach Laurent'schem und Lippich'schem System hat sich jedoch ergeben, dass erstens der betreffende Werth für Zuckerlösungen etwas höher liegt und zweitens verschiedene active Substanzen merkbar abweichende Zahlen geben. Die letztere Erscheinung wird offenbar durch die ungleiche Rotationsdispersion der Körper bedingt, welche bei der Aufhebung der Drehung des weissen Lichtes durch die Quarzkeile ins Spiel kommt. So ergaben eine Reihe theils von Hrn. Dr. Rathgen, theils von mir mit Lösungen verschiedenen Gehaltes angestellter Versuche die Zahlen:

I Theilstrich Ventzke. (Gaslampe) ==	
Rohrzucker ¹⁾	0.3465 ± 0.0005 Kreisgrade (Na-Flamme)
Milchzucker ²⁾	0.3452 ± 0.0002 » »
Traubenzucker	0.3448 ± 0.0008 » »
Invertzucker	0.3432 ± 0.0007 » »
Cholesterin (in Chloroform)	0.3416 ± 0.0012 » »
Terpentinöl	0.3494 ± 0.0009 » »

Es zeigt sich also, dass jede Substanz eines besonderen Umrechnungsfactors bedarf, welcher erst durch Versuche bestimmt werden muss; ausserdem ändern sich die Zahlen auch noch mit der Concentration in geringem Grade. Man wird daher besser thun, die Apparate mit Quarzkeil-Compensation und Beleuchtung mit weissem Licht überhaupt nicht zur Bestimmung von specifischen Drehungen $[\alpha]_D$ zu verwenden, sondern dafür stets die eigentlichen Polaristrobometer zu gebrauchen.

Was die Concentration betrifft, so ist in manchen Fällen nicht ausser Acht zu lassen, dass dieselbe einen etwas verschiedenen Werth

¹⁾ Aus der von Tollens (diese Berichte 1877, 1403—1884, 1751) gegebenen Formel:

$$(\alpha)_D = 66.386 + 0.015035p - 0.0_3 3986p^2$$

resultirt, wenn $p = 23.680$, d. h. dem Procentgehalt einer Zuckerlösung von der Concentration 26.048 (M. cbm.) und dem spec. Gewicht 1.1 bei 17.5⁰ gesetzt wird:

$$1^0 \text{ Ventzke} = 0.3465 \text{ Kreisgrade (Strahl } D).$$

Die in der Folge angeführte Formel:

$$[\alpha]_D = 66.670 - 0.00095 \cdot c,$$

in welcher die Concentrationen auf wahre Cubikcentimeter sich beziehen, liefert, da $c = 26.408$ (M. ccm) dem Werthe 26.108 (w. ccm) entspricht, die Beziehung:

$$1^0 \text{ Ventzke} = 0.3468 \text{ Kreisgrade (Strahl } D).$$

²⁾ Berechnet aus 17 Versuchen von Schmöger. Diese Berichte 1880, 1925—1927.

annimmt, je nachdem man als Volumeinheit wahre Cubikcentimeter oder sogenannte Mohr'sche benutzt. Zur Ermittlung der specifischen Rotation activer Körper, d. h. bei wissenschaftlichen Untersuchungen sind meist die ersteren zu Grunde gelegt und somit z. B. 100 ccm-Kölbchen angewandt worden, deren Marke durch Einwiegen von 99.72 g Wasser von 20° festgestellt war; man hat ferner die Lösungen bei dieser Temperatur abgemessen, sowie auch die specifischen Gewichte bei 20° bezogen auf Wasser von 4° bestimmt. In der Saccharimetrie haben dagegen 100 ccm-Kölbchen Anwendung gefunden, welche nach dem Vorschlage von Mohr durch Einwiegen von 100 g Wasser von 17.5° geaicht sind, und dieses Volum wird auch bei Herstellung der Normlösung mit 24.048 g Zucker benutzt, deren Ablenkung an der Ventzke'schen Scala 100° betragen soll¹⁾. Will man die Concentration einer Lösung, welche mit Mohr'schen Kölbchen und bei 17.5° dargestellt wurde, umrechnen in diejenige, welche auf wahre Cubikcentimeter und die Temperatur 20° sich bezieht, so muss die erstere durch 0.9977 dividirt werden. Umgekehrt würden die mit Mohr'schen Concentrationen (oder mit p $d_{17.5}^{17.5}$) berechneten specifischen Drehungen mit jenem Factor zu multipliciren sein, wenn man die andere Volumeinheit zu Grunde legen will.

Von den verschiedenen Zusammensetzungen, welche die circularpolarisirenden Lösungen besitzen können, sollen folgende betrachtet werden, und zwar unter Prüfung der Frage, wie weit es möglich ist, aus dem beobachteten Drehungswinkel den Gehalt an activer Substanz abzuleiten.

I.

Lösungen, welche bloss aus einem activen Körper und einer inactiven Flüssigkeit bestehen.

Die Verhältnisse gestalten sich hier auf zweierlei Art, je nachdem die specifische Drehung der Substanz von der Concentration nur in geringem oder andererseits in starkem Grade abhängig ist.

A. Hat die Bestimmung der specifischen Rotation eines Körpers ergeben, dass dieselbe constant bleibt, d. h. die Drehungswinkel sich genau proportional den Concentrationen verhalten, so wird der Gehalt (c oder p) einer unbekanntenen Lösung zufolge Gleichung (1) einfach gefunden werden aus:

$$c = \frac{100 \alpha}{[\alpha]l} \qquad p = \frac{100 \alpha}{[\alpha]ll} \qquad (7)$$

¹⁾ Dies gilt wenigstens für die in der optischen Werkstätte von Schmidt & Haensch in Berlin hergestellten Saccharimeter.

Diese Formel kann aber auch bei den Substanzen Anwendung finden, deren spezifische Drehung keine erhebliche Veränderlichkeit zeigt, indem für viele Zwecke hinreichend genaue Resultate erhalten werden, wenn man für $[\alpha]$ einen mittleren Werth einsetzt. So lässt sich die obige Berechnungsweise bei folgenden Körpern anwenden.

1. Rohrzucker. Die altbekannte Bestimmungsmethode dieser Substanz mittelst der Polarisationsapparate, speciell der optischen Saccharimeter gründet sich auf die Annahme der vollständigen Proportionalität zwischen Drehung und Concentration. Wie aber die Untersuchungen von Schmitz und Tollens dargethan haben, nehmen die Werthe von $[\alpha]$ mit steigendem Gehalt der Lösungen etwas ab, und zwar lässt sich die Verminderung durch die bis $c = 30$ geltenden Formeln ¹⁾:

¹⁾ Die erste dieser Formeln habe ich aus nachstehenden Beobachtungen von Tollens (diese Berichte X, [1877] 1409 — XVII, [1884] 1756) und Schmitz (diese Berichte X, 1414. Zeitschr. des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches 1878, 48) nach der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet:

c	$[\alpha]_D$ Beobacht.	$[\alpha]_D$ Rechnung	δ	Beobachter
4.454	66.671	66.626	- 0.045	T. 1877. No. 2
5.087	66.609	66.620	+ 0.011	S. Lösung No. VII.
10.382	66.574	66.570	- 0.004	S. Lösung No. VI.
10.842	66.532	66.566	+ 0.034	T. 1877. Mittel aus No. 5 u. 6.
18.144	66.488	66.496	+ 0.008	S. Lösung No. V.
18.869	66.466	66.489	+ 0.024	T. 1877. Mittel aus No. 10, 11, 12.
27.594	66.441	66.406	- 0.034	S. Lösung No. IV.
27.711	66.397	66.405	+ 0.009	T. 1884. Lösung No. X.

Die Rechnung ergab:

$$[\alpha]_D = 66.669 - 0.009545 \cdot c$$

wofür aber ohne Nachtheil der oben angeführte einfachere Ausdruck gesetzt werden kann. Die zweite Formel folgt aus der ersten durch Division mit 0.9977.

Schmitz hat als spezifische Gewichte d_4^{20} , Tollens dagegen $d_4^{17.5}$ genommen, welche Abweichung ausser Betracht gelassen werden kann. (S. Th. Thomsen, diese Berichte XIV, 1651.)

Eine früher von Schmitz (a. a. O.) gegebene und oft angewandte Formel lautete:

$$[\alpha]_D = 66.541 - 0.008415 \cdot c$$

Dieselbe schliesst sich aber den Tollens'schen Beobachtungen nicht so gut an wie die neue.

$$[\alpha]_D^{20} = 66.67 - 0.0095 \cdot c \text{ (Wahre ccm. } d_4^{20}\text{)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = 66.82 - 0.0096 \cdot c \text{ (Mohr ccm. } d_{17.5}^{17.5}\text{)}$$

darstellen. Aus denselben folgt:

	für $c = 5$	10	15	20	25	30
(Wahre ccm) $[\alpha]$	66.62	66.58	66.53	66.48	66.43	66.38
(Mohr ccm) $[\alpha]$	66.78	66.73	66.68	66.63	66.58	66.54.

Nimmt man eine Mittelzahl und zwar:

$$[\alpha]_D^{20} = 66.5 \text{ für w. ccm, } [\alpha]_D^{20} = 66.65 \text{ für M. ccm,}$$

so erhält man aus dem beobachteten Drehungswinkel die Concentration durch:

$$c = 1.5038 \frac{\alpha}{l} \text{ für w. ccm, } c = 1.5004 \frac{\alpha}{l} \text{ für M. ccm,}$$

welche Formeln bei den extremen Zuckergehalten 5 und 30 die Abweichungen + 0.01 bezw. - 0.05 vom wahren Werthe liefern.

Will man die Veränderung der specifischen Rotation in Rücksicht ziehen und also noch genauer rechnen, so lässt sich hierzu der von Schmitz ¹⁾ gegebene Ausdruck:

$$c = 0.75063 \alpha + 0.0000766 \alpha^2 \text{ (w. ccm)}$$

anwenden, in welchem α der für eine Schicht von 2 dm beobachtete Drehungswinkel bedeutet.

2. Milchzucker. Die specifische Drehung wässriger Lösungen desselben hat Schmöger ²⁾ bis zu dem Procentgehalte 36 ($c = 41.5$) vollständig constant gefunden, und er giebt für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ den Werth:

$$[\alpha]_D^{20} = 52.53 \text{ (w. ccm } d_4^{20}\text{)}$$

Durch Temperaturerhöhung vermindert sich die Rotation, und zwar nimmt in der Nähe von 20° der obige Werth für je 1° um 0.075 zu oder ab.

Krystallisirter Milchzucker zeigt unmittelbar nach der Auflösung Birotation, welche durch Erwärmen rasch in die constante Drehung übergeführt werden kann. Löst man aber bei 100° entwässerten Zucker in kaltem Wasser, so zeigt die Flüssigkeit anfangs eine niedrigere Rotation als die normale, und geht bei gewöhnlicher Temperatur nach

¹⁾ Zeitschr. des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1879, 950. Mit Hülfe der obigen Formel hat Schmitz bekanntlich ausführliche Tabellen berechnet, sowohl für die Polarisationsapparate mit Kreistheilung als auch die Quarzkeil-Saccharimeter mit Ventzke'scher Skale (a. a. O. 1880, 885).

²⁾ Diese Berichte XIII, 1922.

einigen Stunden, beim Erhitzen sofort in diese über. Schmöger¹⁾, Erdmann²⁾.

3. Maltose. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rechtsdrehend. Meissl³⁾ giebt für die Abhängigkeit der specifischen Drehung vom Procentgehalt wässriger Lösungen und deren Temperatur die Formel:

$$[\alpha]_D^t = 140.375 - 0.01837 \cdot p - 0.095 t \text{ (w. cbcm. } d_4^{17.5}\text{)},$$

welche für $p = 5$ bis 35^0 und $t = 15$ bis 35^0 gilt. Hieraus folgt, wenn $t = 20^0$ genommen wird:

für $p =$	5	10	15	20	25	30	35
$[\alpha]$	$= 138.38$	138.29	138.20	138.11	138.02	137.92	$137.83.$

In Folge der relativ geringen Aenderung dieser Zahlen liefert ein Mittelwerth, z. B.

$$[\alpha]_D^{17.5} = 138.3 \text{ oder } [\alpha]_D^{20} = 138.1,$$

bei Einsetzung in Formel (7) Resultate, deren Fehler selbst bei $p = 30$ noch innerhalb der hundertstel Procente bleibt.

4. Raffinose (Melitose). $C_{13}H_{22}O_{16} + 5 H_2O$. Rechtsdrehend. Für die specifische Rotation wässriger Lösungen fanden: a) Scheibler⁴⁾ mittels des Quarzkeilsaccharimeters $[\alpha]_D^{17.5} = 103.9$ bis 104.0 für $c = 5$ bis 16 . b) Tollens⁵⁾ mittels Halbschattenapparat und Natriumlicht $[\alpha]_D^{20} = 104.44$ und 104.0 für $c = 10$. c) Rischbiet und Tollens⁶⁾ $[\alpha]_D^{20} = 102.41; 103.17; 104.39; 104.9$ für $c = 10$. d) v. Lippmann⁷⁾ $[\alpha]_D = 104.96$ für $p = 2.67$. e) Endlich berechnet Tollens⁸⁾ aus Angaben von Loiseau $[\alpha]_D = 105.7$ und von Ritthausen $[\alpha]_D = 104.0$.

Aus allen diesen Angaben geht hervor, dass die specifische Drehung jedenfalls sehr wenig von der Concentration abhängig ist und für dieselbe im Mittel gesetzt werden kann:

$$[\alpha]_D^{20} = 104.5.$$

¹⁾ Diese Berichte XX, 1915, 2130.

²⁾ Diese Berichte XX, 2180.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. (2), 25, 114.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1779.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 2616. — Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1885, 1035.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 169. — Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1886, 214.

⁷⁾ Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1886, 133.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 170.

In Alkohol von 75 pCt. gelöst zeigt nach Scheibler die Raffinose gleiche Drehung wie in Wasser.

5. Dextrose. Für die Veränderlichkeit der spezifischen Rotation des Dextroseanhydrids mit dem Procentgehalt der Lösungen ist von Tollens¹⁾ die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 52.50 + 0.0188 \cdot p + 0.00052 \cdot p^2 \quad (\text{w. ebcm. } d_4^{20})$$

gegeben worden, woraus folgt für:

$$\begin{array}{cccccc} p = & 5 & 10 & 15 & 20 & 25 & 30 \\ [\alpha] = & 52.61 & 52.74 & 52.90 & 53.08 & 53.29 & 53.53. \end{array}$$

Bei Lösungen bis zu 20 g in 100 ebcm kann constant

$$[\alpha]_D^{20} = 53.0$$

gesetzt werden. Für grössere Concentrationen liefert eine von mir neu berechnete Formel:

$$p = 0.948 \cdot \alpha - 0.0032 \cdot \alpha^2$$

in welcher α den Drehungswinkel für 2 dm Rohrlänge bezeichnet, genauere Resultate.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2238. — Die ursprüngliche Formel von Tollens lautet:

$$[\alpha]_D^{20} = 52.50 + 0.018796 \cdot p + 0.0005168 \cdot p^2$$

und zwar ist dieselbe aus Beobachtungen mit p bis zu 82 pCt. abgeleitet worden; für Lösungen unter 30 pCt. genügt der obige einfachere Ausdruck.

Für Dextrosehydrat ergibt sich durch Umrechnung nach Formel (6), wobei $\frac{M}{M_1} = \frac{180}{198} = 0.90909$ ist:

$$[\alpha]_D^{20} = 47.73 + 0.015534 \cdot p + 0.0003883 \cdot p^2.$$

²⁾ Dieselbe schliesst sich beispielsweise einigen Beobachtungen von Tollens (diese Berichte IX, 1535 und XVII, 2236) in folgender Weise an:

α für 2 dm	p berechnet	p angewandt	δ
19.94	17.63 pCt.	17.60 pCt.	+ 0.03
21.38	18.81 »	18.62 »	+ 0.19
38.46	31.73 »	31.61 »	+ 0.12
52.155	40.74 »	40.74 »	0.00
57.43	43.89 »	43.99 »	— 0.10
65.09	48.16 »	48.87 »	— 0.71

Löst man feste Dextrose in Wasser, so zeigt bekanntlich die Flüssigkeit anfangs Birotation, welche durch Erwärmen oder 24stündiges Stehen zu zerstören ist.

6. Lävulose. Die Linksdrehung wässriger Lösungen vermehrt sich bei Zunahme der Concentration und ferner wird sie mit steigender Temperatur kleiner. Die einzig zuverlässigen Versuche sind die von Herzfeld¹⁾ und Winter²⁾ angestellten, zu welchen krystallisirte aus Inulin gewonnene Lävulose gedient hatte. Aus denselben folgt, dass die Abhängigkeit der specifischen Rotation von dem Procentgehalte bei der Temperatur 20° durch³⁾:

$$[\alpha]_D^{20} = -69.53 - 0.0935 \cdot p \text{ (w. cem. } d_4^{20}\text{)}$$

ausgedrückt werden kann, wonach man hat:

für $p =$	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]_D^{20} =$	-70.00	-70.47	-70.93	-71.40	-71.87	-72.34.

Ueber den Einfluss der Wärme auf das Drehungsvermögen der Lävuloselösungen liegen Versuche von Herzfeld⁴⁾ vor, nach welchen zwischen 20° und 40° für eine Temperaturzunahme von 1° die Werthe von $[\alpha]_D^{20}$ sich um je 0.5 verkleinern, und zwar gilt diese Zahl ziemlich gleichmässig für alle Procentgehalte zwischen 10 und 40.

Nach Winter⁵⁾ besitzt die Lävulose gelöst in absolutem Alkohol eine viel niedrigere specifische Drehung, nämlich

$$[\alpha]_D^{20} = -47.0 \text{ für } p = 7.78.$$

7. Invertzucker. Die specifische Drehung des aus Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säuren dargestellten Invertzuckers zeigt eine grosse Veränderlichkeit, und zwar ist dieselbe beeinflusst durch:

a) Die Concentration. Hierüber hat Gubbe⁶⁾ Versuche mit Flüssigkeiten angestellt, welche durch mehrstündiges Erhitzen von

1) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1884, 445 und 1886, 114.

2) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 797.

3) Herzfeld hatte die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -77.81 + 0.0935 \cdot q$$

gegeben, woraus durch Umrechnung auf p und Berücksichtigung der neueren Versuche von Winter, welche für $p = 20$ zu dem Werthe $[\alpha]_D^{20} = -71.4$ führten, der oben angegebene Ausdruck sich ableitet.

4) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1884, 444.

5) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 807.

6) Diese Berichte 1885, 2207. Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1884, 1345.

Rohrzuckerlösungen mit Oxalsäure auf 60° erhalten worden waren, und die auf je 100 Th. Invertzucker 1 Th. jener Säure enthielten. Bei der Temperatur 20° wurde für die Abhängigkeit vom Procentgehalt an Wasser gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = -23.305 + 0.01648 \cdot q + 0.000221 \cdot q^2 \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20}),$$

welche Formel bezogen auf p übergeht in:

$$[\alpha]_D^{20} = -19.447 - 0.06068 \cdot p + 0.000221 \cdot p^2.$$

Dieser Ausdruck gilt bis $p = 68$ pCt. Für schwächere Lösungen hat Gubbe mit Zugrundelegung der Concentration c die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -19.657 - 0.0361 \cdot c \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20})$$

aufgestellt, deren Gültigkeit bis $c = 35$ geht. Nach derselben ist:

für $c =$ 5 10 15 20 25 30

$$[\alpha]_D^{20} = -19.84 \quad -20.02 \quad -20.20 \quad -20.38 \quad -20.56 \quad -20.74.$$

b) Die Temperatur. Die spezifische Drehung nimmt mit steigender Temperatur stark ab, und zwar nach Tuchschnid¹⁾ zwischen 5 und 35° für je 1° um 0.32, wenn $c = 17.21$. Gubbe giebt die genaueren Ausdrücke:

für $t = 0$ bis 30°

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0.3041(t - 20) + 0.00165(t - 20)^2,$$

für $t = 20$ bis 100°

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0.3246(t - 20) - 0.00021(t - 20)^2.$$

c) Die Art, sowie die Menge der zur Inversion angewandten und noch in der Flüssigkeit befindlichen Säure. Wie Gubbe fand, ändert die Oxalsäure die spezifische Drehung nicht, wohl aber bringen Salzsäure und Schwefelsäure eine Erhöhung derselben hervor. Diese letztere beträgt bei 9procentigen Invertzuckerlösungen für je 1 g darin befindlicher Salzsäure 0.362, für 1 g Schwefelsäure 0.170. (Geltend bis zu 3 g HCl und 5 g H₂SO₄.) Diese Werthe scheinen sich aber bei höheren Concentrationen sehr zu vermindern, jedoch liegen genaue Versuche hierüber nicht vor.

d) Von der Dauer und Höhe der Erhitzung während der Inversion. Bei dem bekannten Clerget'schen Verfahren werden die Rohrzuckerlösungen mit 5 Volumprocent concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.188 = 38 pCt. HCl) 15 Minuten lang auf 67—70° erwärmt und dann

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 2, 235.

rasch abgekühlt (Creydt¹). Erhitzt man länger oder höher, so vermindert sich die Rotation in Folge beginnender Zersetzung.

e) Ferner erleidet der Invertzucker eine Veränderung des Rotationsvermögens, wenn reine säurefreie Lösungen im Vacuum bis zur Syrupdicke abgedampft werden, und zwar zufolge partieller Bildung von Entwässerungsproducten (rechtsdrehendem Lävulosan?). Nach dem Wiederauflösen kann sich Rechtsdrehung zeigen oder eine viel schwächere Linksdrehung als die normale. Die letztere wird aber hervorgerufen durch Zusatz von Salzsäure und mehrstündiges Stehenlassen in der Kälte oder kurzes Erwärmen auf 67—70°. Degener²), Herzfeld³).

f) Endlich ist daran zu erinnern, dass bekanntlich die Invertzuckerlösungen durch Zusatz anderer Stoffe, wie Alkohol, Bleiessig oder Kalk eine sehr bedeutende Verminderung ihres Rotationsvermögens und sogar Uebergang in Rechtsdrehung erfahren.

8. Galactose (Lactose). Rechtsdrehend. Für die Abhängigkeit der spezifischen Rotation wässriger Lösungen von deren Procentgehalt und Temperatur hat Meissl⁴) gefunden:

$$[\alpha]_D^t = 83.883 + 0.0785 \cdot p - 0.209 t \text{ (w. ccm. } d_4^{17.5}\text{)},$$

welcher Ausdruck für $p = 5$ bis 35, und $t = 10$ bis 30° gilt.

Rindell⁵) giebt die Formel:

$$[\alpha]_D^t = 83.037 + 0.199 \cdot p - (0.276 - 0.0025 \cdot p) t \text{ (M. ccm.?)},$$

geltend für $p = 11$ bis 20 und $t = 4$ bis 40°. Aus derselben folgt z. B. für $p = 15$ und $t = 20$ der Werth 81.25, während die Formel von Meissl 80.88 oder bezogen auf Mohr'sche ccm 81.07 giebt.

Frisch gelöste Galactose zeigt Birotation, welche bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 6 Stunden in die normale Drehung übergeht.

B. Zeigt sich das Drehungsvermögen einer Substanz in solchem Grade von der Concentration abhängig, dass die einfache Formel: $c = \frac{100 \alpha}{[\alpha] l}$ nicht mehr anwendbar ist, so müssen andere Rechenverfahren eingeschlagen werden. In allen denjenigen Fällen, in welchen die Veränderlichkeit der spezifischen Rotation sich durch eine lineare Gleichung ausdrückt und also die dritten Glieder der Formeln (3) und

¹) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 158.

²) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1886, 344.

³) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 908.

⁴) Journ. f. prakt. Chem. [2] 22, 97.

⁵) Scheibler, Neue Zeitschr. für Zuckerindustrie 4, 170.

(4) nicht auftreten, kann man den Gehalt einer Lösung finden, indem man setzt:

$$a + bp = \frac{100\alpha}{ldp} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c = \frac{100\alpha}{lc},$$

woraus folgt:

$$p = -\frac{a}{2b} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2b}\right)^2 + \frac{100}{b} \cdot \frac{\alpha}{ld}} \quad (8a)$$

$$c = -\frac{\mathfrak{A}}{2\mathfrak{B}} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathfrak{A}}{2\mathfrak{B}}\right)^2 + \frac{100}{\mathfrak{B}} \cdot \frac{\alpha}{l}} \quad (8b)$$

Diese für die Rechnung unbequemen Ausdrücke wird man nur dann anwenden, wenn für die active Substanz bloß die Formeln (3) oder (4) gegeben sind. Kann man auf die Beobachtungen selbst zurückgehen, so ist es einfacher, aus denselben die Constanten einer Gleichung von der Form:

$$p = a_1 \frac{\alpha}{l} + b_1 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 \quad (9a)$$

$$c = \mathfrak{A}_1 \frac{\alpha}{l} + \mathfrak{B}_1 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 \quad (9b)$$

abzuleiten, also p oder c direct als Function des Drehungswinkels darzustellen. Diese letzteren Gleichungen lassen sich auch dann anwenden, wenn die Aenderung der specifischen Rotation des Körpers einer Curve entspricht und also die Formeln (3) und (4) dreigliedrig auftreten.

Als Beispiel wähle ich zunächst eine Reihe Mischungen von Nicotin und Alkohol, deren Rotationsvermögen früher von mir bestimmt worden war¹⁾. Die mit steigendem Alkoholgehalt q rasch abnehmende specifische Drehung liess sich durch die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -160.83 + 0.2224 \cdot q$$

ausdrücken, und diese geht zunächst durch Umrechnung auf p (Procentgehalt an Nicotin) über in:

$$[\alpha]_D^{20} = -138.59 - 0.2224 \cdot p \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20}),$$

woraus durch Einsetzung der Constanten in die Gleichung (8a) folgt:

$$p = +311.58 - \sqrt{97082.5 - 449.64 \cdot \frac{\alpha}{ld}}$$

Andererseits ergibt sich bei Anwendung der Gleichung (9b) aus den nachstehenden Beobachtungen die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Formel:

$$c = 0.704 \frac{\alpha}{l} - 0.000525 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2.$$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 320.

Wie folgende Tabelle zeigt, lassen diese beiden Ausdrücke den Nicotiningehalt der Lösungen mit Genauigkeit finden.

Beob. Drehung α für $l = 1 \text{ dm}$	d_4^{20}	Wirkl. Proc.-Ge- halt an Nicotin	p gefunden	δ	Wirkliche Con- centration	c gefunden	δ
17.47	0.8251	14.96	14.93	-0.03	12.34	12.14	-0.20
37.35	0.8554	30.03	30.06	+0.03	25.68	25.56	-0.12
59.54	0.8875	45.08	45.14	+0.06	40.01	40.06	+0.05
83.69	0.9200	59.93	59.88	-0.05	55.14	55.24	+0.10
110.70	0.9536	74.93	74.79	-0.14	71.46	71.51	+0.05
141.27	0.9884	90.09	90.10	+0.01	89.05	88.99	-0.06

Möglicherweise ist diese Art der Nicotinbestimmung auf Tabak anwendbar.

In gleicher Weise kann polaristrobometrisch die Menge von Campher in alkoholischen Lösungen desselben bestimmt werden. Wie sich aus früher von mir angestellten Versuchen ¹⁾ berechnen lässt, ist die starke Zunahme, welche die spezifische Drehung dieser Substanz mit steigender Concentration erfährt, durch:

$$[\alpha]_D^{20} = 41.982 + 0.11824 \cdot c \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20})$$

darstellbar, und hieraus folgt bei Zugrundelegung der Formel (8b):

$$c = -177.53 + \sqrt{31516.45 + 845.74 \cdot \frac{\alpha}{l}} \quad (\text{I})$$

Ferner ergibt sich aus den directen Beobachtungen für die Constanten der Gleichung (9b):

$$c = 2.3614 \frac{\alpha}{l} - 0.01158 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 \quad (\text{II})$$

Diese beiden Formeln liefern folgende Abweichungen vom wirklichen Gehalt:

Beobachtet α für $l = 2.198 \text{ dm}$	Wirkliche Con- centration	Gefunden c Formel I	δ	Gefunden c Formel II	δ
7.38	7.84	7.83	-0.01	7.80	-0.04
11.84	12.34	12.40	+0.06	12.39	+0.05
25.01	25.35	25.30	-0.05	25.37	+0.02
44.81	43.44	43.28	-0.16	43.34	-0.10
50.63	48.17	48.30	+0.13	48.24	+0.07

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 333.

Statt der obigen Art der Gehaltsberechnung lässt sich auch ein successives Näherungsverfahren anwenden, darin bestehend, dass man zuerst in $c = \frac{100 \alpha}{[\alpha] l}$ einen ungefähren Werth für $[\alpha]$ einsetzt, mittels des erhaltenen c aus $[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c$ die Grösse $[\alpha]$ neu berechnet, dieselbe sodann wieder in die erste Formel einführt, und dies so lange wiederholt, bis c endlich constant wird. Nach drei- bis fünfmaliger Wiederholung dieser Operationen ist das Ziel erreicht.

II.

Lösungen einer activen Substanz in zwei inactiven Flüssigkeiten.

Die spezifische Drehung fast aller activer Körper wird bekanntlich durch verschiedene Lösungsmittel in ungleicher Weise verändert. Drückt man die Einzelwirkungen zweier Flüssigkeiten durch:

$$[\alpha] = A + Bq$$

und

$$[\alpha]_1 = A + B_1q$$

aus, wobei die Constante A , welche die spezifische Rotation der reinen activen Substanz bezeichnet, übereinstimmend sein muss, so liesse sich, wenn q und q_1 die Gewichtsmengen der beiden Flüssigkeiten in 100 Theilen Lösung bezeichnen, die Gleichung:

$$[\alpha]_m = A + Bq + B_1q_1 \quad (10)$$

aufstellen. Dieselbe würde voraussetzen, dass jedes Lösungsmittel in der Mischung auf gleiche Weise wirkt wie für sich allein. Dies ist jedoch in der Regel nicht zu erwarten, da wie auch aus den Dichteverhältnissen (Contractionerscheinungen) von Flüssigkeitsgemengen hervorgeht, eine physikalische Aenderung der Moleküle stattfindet und dadurch eine neue Art ihres Einflusses auf die active Substanz entsteht. Sind diese Wirkungen nur schwach, so wird wenigstens der Werth von $[\alpha]_m$ zwischen $[\alpha]$ und $[\alpha]_1$, liegen und sich dann mehr oder weniger annähernd durch die obige Formel berechnen lassen. Dagegen kann aber auch die Erscheinung auftreten, dass die Mischung eine ganz andere und zwar höhere spezifische Drehung erzeugt, als die einzelnen Flüssigkeiten, wo dann bei einem gewissen Mengenverhältniss derselben ein Maximum sich zeigen muss.

Das erstere Verhalten ist z. B. bei Narcotin beobachtet worden, für welches Hesse ¹⁾ unter Anwendung nahezu gleicher Concentrationen ($c = 0.74$ bis 2) fand:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 192.

Lösung in Alkohol von 97 Vol.-pCt.	$[\alpha]_D = -185.0,$
Lösung in Chloroform	» $-207.4,$
Lösung in einer Mischung aus 1 Vol.-Th. } Alkohol und 2 Vol.-Th. Chloroform }	» $-191.5.$

Ueber Erhöhung der specifischen Rotation bei Anwendung gemischter Lösungsmittel liegen folgende Angaben vor:

Cinchonidin giebt nach Hesse¹⁾ bei der Concentration $c = 2$:

gelöst in Alkohol von 97 Vol.-pCt.	$[\alpha]_D = -106.9$
» » Chloroform	» -83.9
» » Alkohol-Chloroform (1:2) »	» $-108.9.$

Für wasserfreies Cinchonidin-nitrat und chlorhydrat erhielt Oudemans²⁾ die Zahlen:

Lösungsmittel:	Nitrat $c = 1.855$	Chlorhydrat $c = 1.722$
Wasser	$[\alpha]_D = -99.9$	-99.9
Absoluter Alkohol	» -103.2	-104.6
80 G pCt. Alkohol + 20 G pCt. Wasser	» -127.0	-128.7
89 » » » + 11 » » »	» -119.0	$-119.6.$

Chinidinchlorhydrat zeigt nach Oudemans bei der Concentration 1.89 an wasserfreiem Salz:

gelöst in Wasser	$[\alpha]_D = +190.8$
» » absol. Alkohol	» 199.4
» » Alkohol von 90.5 g pCt.	» 213.0

Bei Lösungen von Chininchlorhydrat (mit $2H_2O$) in Gemengen von Alkohol und Wasser hat Hesse³⁾ die Aenderung der specifischen Drehung mit der Zusammensetzung der Flüssigkeit verfolgt, und zwar unter Anwendung der constanten Concentration $c = 2$. Aus den nachstehenden Angaben, bei welchen q den Alkoholgehalt der Lösungsmittel nach Volumprocenten bezeichnet, ergibt sich, dass für $q = 60$ das Maximum der Drehung eintritt:

$q =$	0	20	40	50	60	70	80	85	90	97
$[\alpha]_D =$	-138.8	166.6	182.8	187.5	187.8	182.3	174.8	168.3	160.8	143.9

Ferner hat Oudemans⁴⁾ folgende Beobachtungen über die specifische Rotation des Cinchonius in Mischungen aus Chloroform und Alkohol mitgetheilt:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 219.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 49, 50.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 210.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 71.

	1	2	3	4	5	6
Chloroform	100.00	99.66	98.74	94.48	86.95	82.26
Alkohol . .	0.00	0.34	1.26	5.52	13.05	17.74
$[\alpha]_D = \dots +$	212.0	216.3	226.4	236.6	237.0	234.7
	7	8	9	10	11	
Chloroform	65.00	44.29	27.54	17.02	0.00	
Alkohol . .	35.00	55.71	72.46	82.96	100.00	
$[\alpha]_D = \dots$	229.5	226.6	227.6	227.8	228.0	

Hier tritt wieder ein Maximum auf, welches wie durch graphische Interpolation gefunden wurde, bei der Mischung mit 10 pCt. Alkohol liegt. Ferner zeigt sich, dass man in einer alkoholischen Lösung von Cinchonin ungefähr die Hälfte des Alkohols durch Chloroform ersetzen kann, ohne dass dadurch eine erhebliche Aenderung der specifischen Drehung erfolgt, während, wenn umgekehrt in einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur $\frac{1}{300}$ des letzteren durch Alkohol ersetzt wird, dadurch schon eine Erhöhung um 4^0 eintritt.

In solchen Fällen wie den obigen ist daher die Bestimmung eines activen Körpers, welcher in einer wechselnd zusammengesetzten Mischung zweier Flüssigkeiten gelöst ist, nicht ausführbar.

Besitzt dagegen das gemischte Lösungsmittel eine constante Zusammensetzung, so verhält sich dasselbe wie eine homogene Flüssigkeit, und nachdem man seine Wirkung auf das Drehungsvermögen einer Substanz festgestellt hat, ist dann selbstverständlich auch die optische Analyse möglich. So wurde von Hesse vielfach ein Gemenge von 1 Vol.-Th. Alkohol von 97 Vol.-pCt. und 2 Vol.-Th. Chloroform zur Lösung von Alkaloiden benutzt.

Von Körpern, bei denen bestimmt nachgewiesen ist, dass ihr Drehungsvermögen durch gemischte Lösungsmittel fast gar nicht verändert wird, lässt sich bloss der Rohrzucker nennen. Nach Seyfferth¹⁾ soll seine specifische Rotation in verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser völlig constant bleiben, während dagegen Tollens²⁾ findet, dass Alkohol eine kleine Vermehrung bewirkt; ebenso auch Methylalkohol und Aceton in etwas stärkerem Maasse. Bei Anwendung 10 procentiger Lösungen von Zucker in Gemengen von etwa 3 Vol. Th. dieser Flüssigkeiten und 1 Vol. Th. Wasser erhielt Tollens folgende Zahlen:

Wenn für Wasser	$[\alpha]_D =$	66.667
so ist für: Aethylalkohol und Wasser	»	66.827
» » » Aceton und Wasser . . .	»	67.396
» » » Methylalkohol und Wasser	»	68.628.

¹⁾ Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie III. 130.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2297.

Die eben besprochenen Verhältnisse werden nun auch auftreten, wenn Lösungen activer Körper vorliegen, welche nur eine einzige Flüssigkeit, aber daneben noch eine gelöste inactive Substanz oder deren mehrere enthalten. Es können dann die letzteren selbst bei Ausschluss irgend welcher chemischer Wirkungen doch das Drehungsvermögen der activen Verbindung ändern, und ob dies soweit stattfindet, dass hierdurch die optische Analyse wesentlich gestört wird, muss in jedem Einzelfalle durch Vorversuche entschieden werden.

III.

Lösungen zweier activer Substanzen in einer inactiven Flüssigkeit.

Unter diesen Verhältnissen wird erstens Einwirkung des Lösungsmittels auf die spezifische Rotation der beiden activen Körper stattfinden und zweitens können sich die letzteren auch unter einander beeinflussen.

Eine quantitative Bestimmung der zwei Substanzen ist nur dann möglich, wenn die bezeichneten Wirkungen so schwach sind, dass sie ausser Betracht fallen und daher die spezifischen Drehungen innerhalb der auftretenden Concentrationsgrenzen als constant betrachtet werden können. Diese Voraussetzung soll in der Folge stets gemacht werden.

Die Art der Analyse ist verschieden, je nachdem das Gesamtgewicht der beiden Körper bekannt ist oder nicht.

A. Es soll eine feste, nur aus zwei activen Bestandtheilen zusammengesetzte Substanz vorliegen. Man wägt von derselben g Gramme ab, löst zu 100 ccm, bestimmt in einer Röhre von l dm Länge den Drehungswinkel α , und berechnet hieraus die spezifische Drehung $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot g}$. Enthält das Gemenge x Procente des einen Bestandtheils, dessen spezifische Rotation $[\alpha]_x$ sein soll und $y = 100 - x$ Procente des anderen Bestandtheils mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_y$, so ist:

$$[\alpha]_x \cdot x + [\alpha]_y (100 - x) = 100 [\alpha],$$

woraus folgt:

$$x = 100 \frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y} \quad (11)$$

$$y = 100 - x = 100 \frac{[\alpha]_x - [\alpha]}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}$$

Als Beispiel wähle ich einige Mischungen von Rohrzucker und Raffinose, für welche Creydt¹⁾ folgende Ablenkungen am Ventzke-

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 153.

sehen Saccharimeter und daraus durch Multiplication mit 0.3465^1) berechnete Drehungswinkel α_D gefunden hat:

	In 100 ccm gelöst 20 g einer Mischung von		Beobachtete Ablenkung für die Rohrlänge $l = 2$ dm		Specifiche Drehung der Mischung [α]
	Rohrzucker	Raffinose	Ventzke'sche Grade	Kreisgrade α_D	
I.	16 g	4 g	+ 85.45	+ 29.608	+ 74.02
II.	17 »	3 »	83.45	28.915	72.29
III.	18 »	2 »	81.13	28.112	70.28
IV.	19 »	1 »	79.00	27.374	68.43

Nimmt man folgende spezifische Drehungen als constant an:

$$\text{Rohrzucker } [\alpha]_D = + 66.5 = [\alpha]_z$$

$$\text{Raffinose } [\alpha]_D = + 104.5 = [\alpha]_v$$

so resultirt für den Procentgehalt an Rohrzucker in:

Mischung	I	II	III	IV
	80.21	84.76	90.05	94.92 pCt.
statt	80	85	90	95 »
Diff.:	+ 0.21	- 0.24	+ 0.05	- 0.08.

Wollte man die Rechnung mit Ventzke'schen Graden durchführen, so müssten die angegebenen spezifischen Drehungen für Rohrzucker und Raffinose durch 0.3465 dividirt werden.

Wenn die spezifischen Rotationen der betreffenden Körper sich nicht als constant ansehen lassen, aber ihre Aenderung durch die Formel $[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c$ bekannt ist, so berechnet man aus dieser Werthe, welche den auftretenden Concentrationen möglichst nahe liegen, und setzt dieselben dann in Gleichung (11) ein. Auf solche Weise hat Hesse ²⁾ die Analyse von Gemengen verschiedener Alkaloide und ihrer Salze ausgeführt, worüber folgendes Beispiel erwähnt werden mag.

Eine Mischung von Chininsulfat ($C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$) und Conchininsulfat ($C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$) zeigte, nachdem 4 g [derselben in Wasser zu 100 ccm gelöst worden waren, die spezifische Rotation $[\alpha]_D = - 71.87$.

¹⁾ Für Raffinose wurde derselbe Umrechnungsfactor angenommen wie für Rohrzucker.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 148.

Für die einzelnen Salze hatte sich folgende Abhängigkeit ihrer specifischen Drehung von der Concentration in wässrigen Lösungen ergeben:

$$\text{Chininsulfat} \quad [\alpha]_D = -164.85 + 0.31 \cdot c$$

$$\text{Conchininsulfat} \quad [\alpha]_D = +212.0 - 0.8 \cdot c.$$

Nimmt man an, dass die beiden Bestandtheile zu gleichen Theilen vorhanden sind, für jeden also $c=2$ ist, so ergibt sich der Procentgehalt des Gemisches an Chininsulfat nach Formel (11) zu:

$$\frac{-71.87 - 210.4}{-164.23 - 210.4} \cdot 100 = 75.3$$

statt 75.0 pCt., welche wirklich vorhanden waren.

Arbeitet man nur mit schwachen Concentrationen, so hat die Unsicherheit, welche bezüglich des anzuwendenden Werthes von c herrscht, einen geringen Einfluss, und wie die Versuche Hesse's zeigen, lassen sich nach dieser Methode in manchen Fällen befriedigende Resultate erhalten. Auch Oudemans¹⁾, sowie Rozsnyay²⁾ haben dieselbe zur Analyse von Gemengen verschiedener China-Alkaloide mit Erfolg benutzt.

B. Das Gesamtgewicht der beiden activen Körper soll nicht bekannt sein, und man hat entweder die Anzahl Gramme derselben in 100 cbcm Lösung, oder ihre Procentmengen in einer festen Substanz, welche noch andere Bestandtheile (Wasser) enthält, zu ermitteln.

Die optische Analyse lässt sich unter diesen Verhältnissen oft so ausführen, dass man zunächst den Ablenkungswinkel der ursprünglichen Lösung bestimmt, sodann durch Einwirkung von Reagentien eine chemische Umwandlung des einen oder auch beider Bestandtheile in neue active Substanzen bewirkt, und hierauf nochmals das Drehungsvermögen der Flüssigkeit ermittelt. Dieses Verfahren ist zuerst von Clerget³⁾ zur Analyse der Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker angewandt und mit dem Namen Inversionsmethode bezeichnet worden.

Die beiden auftretenden Fälle sind folgende:

a) Bei der chemischen Reaction geht blos einer der beiden Körper in eine neue active Verbindung über, der andere bleibt unverändert.

¹⁾ Liebig's Ann. 182, 63, 65.

²⁾ M. Rozsnyay, Studien über die qualitative und quantitative chemische Analyse der China-Alkaloide mit Hilfe des Mikroskops und Polarisators. Arad 1878.

³⁾ Ann. chim. phys. (3) 26, 175. — 1849.

Bezeichnen:

- c_1 und c_u die zu suchenden Concentrationen der beiden Körper,
 $[\alpha]_1$ und $[\alpha]_u$ ihre specifischen Drehungen,
 $[\alpha]_{uu}$ die specifische Rotation des Umwandlungsproductes,
 k die aus der chemischen Reactionsgleichung berechnete
 Menge des Derivates, welche aus 1 Gew.-Th. der ver-
 änderlichen Substanz entsteht,
 α der beobachtete Drehungswinkel der ursprünglichen
 Lösung,
 α_1 der Drehungswinkel nach Ausführung der Inversion,
 l die Länge der angewandten Röhre in Decimetern,

so gelten für die Verhältnisse vor und nach der Inversion, wenn man die Grössen $[\alpha]_{uu}$ und k auf den Bestandtheil mit der specifischen Drehung $[\alpha]_1$ bezieht, die zwei Gleichungen:

$$[\alpha]_1 c_1 + [\alpha]_u c_u = \frac{100 \cdot \alpha}{l(c_1 + c_u)} \cdot (c_1 + c_u),$$

$$[\alpha]_{uu} k c_1 + [\alpha]_u c_u = \frac{100 \cdot \alpha_1}{l(k c_1 + c_u)} \cdot (k c_1 + c_u),$$

woraus sich ergibt:

$$c_1 = \frac{100 (\alpha = \alpha_1)}{l \{ [\alpha]_1 - [\alpha]_{uu} k \}} \quad (12)$$

$$c_u = \frac{100 \{ [\alpha]_1 \alpha_1 - [\alpha]_{uu} k \alpha \}}{l [\alpha]_{uu} \{ [\alpha]_1 - [\alpha]_{uu} k \}}$$

Die Rechnung kann auch auf folgende Weise geführt werden: Man leitet aus der specifischen Drehung jeder Substanz mittels der Formel: $\alpha = \frac{[\alpha] l c}{100}$ den Drehungswinkel ab, welcher einer Lösung von der Concentration 1 in einer Röhre von gegebener Länge (2 dm) zukommt. Bezeichnen nun:

φ_1 und φ_u die so gefundenen Drehungswinkel der beiden Körper,

ϱ den Drehungswinkel des Umwandlungsproductes,

so hat man, wenn für die anderen Grössen die früher gebrauchten Zeichen beibehalten und alle Ablenkungen auf gleiche Rohrlänge bezogen werden, die Bedingungen:

$$\begin{aligned} \text{vor der Inversion} \quad \varphi_1 c_1 + \varphi_u c_u &= \alpha \\ \text{nach der Inversion} \quad \varrho k c_1 + \varphi_u c_u &= \alpha_1, \end{aligned}$$

welche zu den Formeln führen:

$$c_1 = \frac{\alpha - \alpha_1}{\varphi_1 - \varrho k} \quad (13)$$

$$c_u = \frac{\varphi_1 \alpha_1 - \varrho k \alpha}{\varphi_u (\varphi_1 - \varrho k)} \quad \text{oder} \quad = \frac{\alpha - \varphi_1 c_1}{\varphi_u}$$

Sind die specifischen Drehungen der betreffenden Substanz, und demnach auch die Winkel $\varphi_1, \varphi_2, \varphi$ nicht constant, so hat man erst mit Hülfe mittlerer Werthe die Concentrationen c_1 und c_2 annähernd zu bestimmen, und sodann die aus den zugehörigen Formeln $[\alpha] = \mathcal{A} + \mathcal{B}c$ gewonnenen Zahlen abermals in die obigen Gleichungen einzusetzen.

Wenn die specifische Rotation des Umwandlungsproductes sich nicht angeben lässt, indem das letztere vielleicht ein Gemenge verschiedener Körper ist, so muss durch Vorversuche ermittelt werden, welcher Drehungswinkel einer bestimmten Quantität der ursprünglichen Substanz nach Vollendung der chemischen Reaction entspricht. Dieser Winkel berechnet auf die Concentration von 1 g in 100 ccm drückt dann das in den Formeln (13) enthaltene Product ρk aus, und ist an dessen Stelle in die Gleichungen einzuführen. Würde derselbe wenig constant sein, so müsste er für verschiedene Concentrationen des ursprünglichen activen Körpers bestimmt werden.

Bezüglich der praktischen Ausführung ist noch zu bemerken, dass da bei der chemischen Behandlung durch das zugesetzte Reagens die Flüssigkeitsmenge und dadurch die Concentration der Körper sich ändert, man nach beendigter Reaction die Lösung auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen hat. Es dürfte dann aber zweckmässig sein, auch den Theil der Flüssigkeit, welcher zu der ersten Polarisation dient, auf die nämliche Verdünnung zu bringen, damit bei beiden Beobachtungen die Concentrationen möglichst gleich bleiben.

Das wichtigste Beispiel für den vorliegenden Fall bietet die Clerget'sche Methode zur Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker. Dieselbe besteht bekanntlich darin, dass man, nachdem der Drehungswinkel α der ursprünglichen Lösung ermittelt worden ist, 50 ccm derselben in einem 50/55 oder auch 100 ccm Kölbchen mit 5 ccm concentrirter Salzsäure 15 Minuten auf 67—70° erwärmt, wobei aller Rohrzucker in Invertzucker übergeht, und nach der Abkühlung nochmals die Ablenkung α_1 beobachtet. Die letztere ist selbstverständlich entsprechend der vorgenommenen Verdünnung zu vergrössern. Die Temperatur ist bei beiden Polarisationen, besonders aber der zweiten, zu berücksichtigen; am besten hält man die Flüssigkeit in den Beobachtungsröhren auf 20°, da hierfür die specifischen Drehungen am genauesten bekannt sind. Unter der Voraussetzung, dass zu den Versuchen ein Polaristrobometer mit Natriumlicht und eine Röhre von 2 dm Länge angewandt worden ist, können nun in die Formeln (12) oder (13) folgende Grössen eingesetzt werden:

$[\alpha]_1 = + 66.5$ als spec. Rot. $[\alpha]_D$ des Rohrzuckers, woraus sich ergibt:

$\varphi = + 1.33$ für den Drehungswinkel, welchen 1 gr Zucker in 100 ccm im 2 dm Rohr erzeugt,

$[\alpha]_{D,20} = -20.0$ als mittlere spec. Rot. $[\alpha]_{D,20}$ des Invertzuckers in verdünnten Lösungen bei 20° . Daraus folgt:

$\varphi_{D,20} = -0.4$ für den Drehungswinkel von 1 g im 2 dm Rohr,

$k = 1.0526$ d. h. die Anzahl Gramme Invertzucker, welche 1 g Rohrzucker nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6$ liefert.

$[\alpha]_{D,20}$ ist unter den gegebenen Verhältnissen $= [\alpha]_{D,20}$ und: $\varphi = \varphi_{D,20}$.

Endlich geht die Differenz $\alpha - \alpha_1$ in die Summe S der beiden Winkelablesungen über, wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Flüssigkeit vor der Inversion rechtsdrehend, nach derselben linksdrehend sich verhält.

Mit diesen Constanten resultiren zur Berechnung der Anzahl Gramme Rohrzucker $c_1 = r$ und Invertzucker $c_2 = i$ in 100 cem der ursprünglichen Lösung die Formeln:

$$r = \frac{\alpha - \alpha_1}{1.75} = 0.5714 S = \frac{4 S}{7}$$

$$i = -0.6015 \cdot \alpha - 1.9 \cdot \alpha_1 = \frac{\alpha - 1.33 r}{-0.4}$$

Vorausgesetzt, dass man über das Drehungsvermögen des in der Mischung vorhandenen Invertzuckers sicher ist, können nach dieser Methode ganz befriedigende Resultate erhalten werden. Zur Prüfung derselben hat Hr. Dr. Rathgen in meinem Laboratorium folgende Versuche ausgeführt, bei welchen die Herstellung der Gemenge in der Weise geschah, dass man in ein 100 cem Kölbchen erst eine gewisse Quantität Rohrzucker einwog, diese durch Behandlung mit Salzsäure invertirte, sodann nach Neutralisation mit Natriumcarbonat eine gewogene Menge Rohrzucker zugab, und schliesslich bis zur Marke verdünnte. Die Polarisationen wurden mittelst eines Lippichschen Halbschattenapparates bei der Temperatur 20° vorgenommen.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, giebt die obige Formel für den Invertzucker stets ein etwas zu hohes Resultat. Man erhält besseren Anschluss an die Beobachtungen, wenn man dieselbe ersetzt durch den wenig abweichenden Ausdruck:

$$i = -0.6005 \alpha - 1.8729 \alpha_1,$$

welchem folgende Differenzen von den wahren Werthen entsprechen:

Lösung No.	1	2	3	4	5	6
δ	-0.15	-0.07	+0.09	+0.08	-0.13	+0.30
Lösung No.	7	8	9	10		
δ	-0.13	+0.11	+0.34	+0.22.		

Für den Rohrzuckergehalt giebt dagegen die einfache Formel
 $r = \frac{4S}{7}$ vollständig sichere Resultate.

No.	Angewandt in 100 ccm Lösung		Beobachtete Drehungswinkel für $l = 2$ dm		Ge- funden Rohr- zucker	δ	Ge- funden Invert- zucker	δ
	Rohr- zucker g	Invert- zucker g	Ur- sprüng- liche Lösung α	Nach der In- version α_1				
1	20.44	1.02	+ 26.62	— 9.00	20.35	— 0.09	1.09	+ 0.07
2	19.00	1.05	24.75	— 8.46	18.98	— 0.02	1.19	+ 0.14
3	17.99	1.99	23.05	— 8.50	18.03	+ 0.04	2.28	+ 0.29
4	18.41	2.29	23.50	— 8.50	18.46	+ 0.05	2.68	+ 0.39
5	17.90	2.24	22.69	— 8.40	17.77	— 0.13	2.31	+ 0.07
6	17.55	2.19	22.30	— 8.48	17.59	+ 0.04	2.70	+ 0.51
7	15.79	3.78	19.38	— 8.16	15.73	— 0.06	3.85	+ 0.07
8	15.47	4.30	18.74	— 8.36	15.49	+ 0.02	4.61	+ 0.31
9	13.99	6.00	16.02	— 8.52	14.02	+ 0.03	6.55	+ 0.55
10	13.98	6.19	16.03	— 8.56	14.05	+ 0.07	6.62	+ 0.43

Wendet man bei dem Inversionsverfahren ein Quarzkeil-Saccharimeter mit Soleil'scher oder Ventzke'scher Scale an, so ist folgendes zu bemerken: Nach den ursprünglichen Versuchen von Clerget soll, wenn in dem Soleil'schen Instrumente eine aus 16.35 g Rohrzucker in 100 ccm hergestellte Invertzuckerlösung bei 0° beobachtet wird, Linksablenkung von 44 Theilstrichen eintreten, und diese für jeden Grad Temperaturerhöhung um $\frac{1}{2}$ Theilstrich sich vermindern. Darauf gründete Clerget seine bekannte Formel:

$$R = \frac{100S}{144 - \frac{1}{2}t}$$

welche die Procente Rohrzucker in der Trockensubstanz angiebt, wenn von der letzteren 16.35 g (nach neueren Angaben 16.192 g) für das Soleil'sche oder 26.048 g für das Ventzke'sche Saccharimeter angewandt werden. Bei der Temperatur 20° müssten somit die Normallösungen nach der Inversion — 34° polarisiren. Neuere Versuche haben aber gezeigt, dass diese Zahl entschieden zu hoch ist, denn es

fanden dafür Creydt ¹⁾: — 32.22; 31.65; 31.95. Dr. Rathgen unter Anwendung verschiedener Lösungen desselben Zuckers: = 32.5; 32.1; 32.8; 33.0; 32.45; 33.2. Das Mittel dieser Beobachtungen ist: — 32.4, und behält man die Aenderung um $\frac{1}{2}$ Theilstrich für 1^o Temperatur bei, was nach den Versuchen von Tuchschnid ²⁾ und Gubbe ³⁾ bei nicht zu grossen Abweichungen von 20^o zulässig ist, so ergibt sich als berichtigte Clerget'sche Formel:

$$R = \frac{100 S}{142.4 - \frac{1}{2}t}$$

Bei der Untersuchung technischer Producte wie Rohrzucker oder Melassen bietet jedoch das Inversionsverfahren stets eine gewisse Unsicherheit, da man die Natur des vorhandenen Invertzuckers nicht kennt⁴⁾, derselbe aber wie früher erwähnt, bedeutende Verschiedenheiten in seinem Drehungsvermögen besitzen kann. Hierdurch wird möglicherweise die directe Polarisation mit Fehlern behaftet, während die zweite richtig ausfallen muss, da nach der Behandlung mit Salzsäure der Invertzucker seine normale Rotation annimmt.

Wenn eine Lösung neben Rohrzucker und Invertzucker noch andere rechts oder links drehende Substanzen enthält, und dieselben der Art sind, dass sie bei der Behandlung mit Salzsäure optisch unverändert bleiben, so wird dadurch das Clerget'sche Verfahren nicht gestört. Casamajor ⁵⁾. Denn bezeichnet:

- D* die ursprüngliche Polarisation der Mischung,
- D*₁ die Drehung nach der Inversion,
- + *R* den Drehungsantheil des Rohrzuckers,
- *J* » » » ursprünglich vorhandenen Invertzuckers,
- + *G* den Drehungsantheil der rechts activen Nebenbestandtheile,
- *H* » » » links » »
- *i* » » » des aus dem Rohrzucker bei der Inversion entstandenen Invertzuckers,

so hat man:

$$\text{vor der Inversion: } D = +R - J + G - H,$$

$$\text{nach der Inversion: } D_1 = -i - J + G - H,$$

und die Differenz ist daher:

$$D - D_1 = R + i,$$

d. h. nach der Bezeichnungsweise in Gleichung (13): $\alpha - \alpha_1 = (\varphi_1 c_1)$

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1887, 159.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 2, 235.

³⁾ Siehe oben Invertzucker.

⁴⁾ Siehe Degener (Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 1886, 347) und Herzfeld (ebendasselbst 1887, 911).

⁵⁾ Chem. News 45, 150).

— ($\rho k c_1$), wo in dem vorliegenden Falle das letzte Glied wegen Linksdrehung negativ ist und daher in die Gleichung positiv eingeht.

Eine weitere Anwendung hat das Inversionsverfahren zur Analyse von Gemengen aus Rohrzucker und Dextrin erfahren. Wie Reichardt und Bittmann¹⁾ fanden, wird der letztere Körper beim Erwärmen mit Salzsäure nicht verändert und es lässt sich daher der Gehalt an beiden Stoffen auf dem bisherigen Wege ermitteln. Dasselbe muss auch der Fall sein bei Mischungen von Rohrzucker und Traubenzucker. Zieht man ferner noch andere chemische Reactionen zu Hülfe, so ist damit eine weitere Ausdehnung der Methode möglich.

b) Bei der chemischen Behandlung werden beide Körper in neue active Verbindungen übergeführt.

Sind folgende Grössen entweder aus den gegebenen specifischen Drehungen berechnet, oder wo diese fehlen, durch Versuche bestimmt worden:

φ_1 der Drehungswinkel, welchen 1 g des Körpers *A*, gelöst zu 100 ccm in einer Röhre von *l* dm Länge hervorbringt,

ϱ_1 der Winkel, welchen 1 g des Körpers *A* erzeugt, nachdem er die chemische Umwandlung erfahren hat,

φ_{II} und ϱ_{II} die nämlichen Winkel in Bezug auf den anderen Körper *B*,

und bedeuten c_1 und c_{II} die entsprechenden unbekanntenen Concentrationen der Substanzen *A* und *B*, so müssen für den Ablenkungswinkel der Mischung vor der Inversion α und für denjenigen nach der Inversion α_1 , unter Voraussetzung stets gleicher Röhrenlänge die Bedingungsgleichungen gelten:

$$\begin{aligned}\varphi_1 c_1 + \varphi_{II} c_{II} &= \alpha \\ \varrho_1 c_1 + \varrho_{II} c_{II} &= \alpha_1,\end{aligned}$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned}c_1 &= \frac{\varrho_{II} \alpha - \varphi_{II} \alpha_1}{\varrho_{II} \varphi_1 - \varrho_1 \varphi_{II}} \\ c_{II} &= \frac{\varrho_1 \alpha - \varphi_1 \alpha_1}{\varrho_1 \varphi_{II} - \varrho_{II} \varphi_1}\end{aligned}$$

Ein Fall dieser Art ist von Creydt²⁾ behandelt worden, nämlich die Analyse der Mischungen von Rohrzucker und Raffinose. Behandelt man mit Salzsäure, so geht der Rohrzucker in Invertzucker, die Raffinose aber nach den Versuchen von Hädicke und Tollens³⁾ in ein rechtsdrehendes Gemenge von Galactose und Lävulose

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1882, 769, 777.

²⁾ Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 164.

³⁾ Ebendaselbst 1887, 17.

lose über. Der Rechnung lassen sich nachstehende Zahlen zu Grunde legen, welche auf $l = 2$ dm, $t = 20^\circ$ und den Strahl D sich beziehen:

$\varphi_1 = +1.33^\circ$ als Drehungswinkel für 1 g Rohrzucker, abgeleitet aus $[\alpha]_D = 66.5^\circ$.

$\varrho_1 = -0.425^\circ$ als Winkel, welcher 1 g Rohrzucker entspricht, wenn er in Invertzucker übergegangen ist; berechnet aus der specifischen Rotation des Invertzuckers bei der Concentration $c = 15$, wo $[\alpha]_D = -20.2$ ist und dem Verhältnisse 1.0526 g Invertzucker = 1 g Rohrzucker.

$\varphi_{11} = +2.09^\circ$ als Rotationswinkel für 1 g Raffinose, abgeleitet aus $[\alpha]_D = +104.5$.

$\varrho_{11} = +1.06^\circ$ als Winkel für 1 g invertirter Raffinose, berechnet aus φ_{11} , nach der Angabe von Creydt, dass die Polarisationen der Raffinose vor und nach der Inversion sich wie 100 : 50.7 verhalten.

Mit Anwendung dieser Grössen ergeben sich aus den Gleichungen (14) für die Anzahl Gramme der beiden Körper in 100 ccm die Formeln:

$$\text{Rohrzucker } c_1 = \frac{1.06 \alpha - 2.09 \alpha_1}{2.298}$$

$$\text{Raffinose } c_{11} = \frac{0.425 \alpha + 1.33 \alpha_1}{2.298}$$

Bei den von Creydt ausgeführten Versuchen wurde die Inversion durch 15 Minuten langes Erwärmen von 50 ccm der Lösungen mit 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.188 (38 pCt. HCl) bewirkt und nach Verdünnung auf 100 ccm die Ablenkung mittelst eines Ventzke'schen Saccharimeters bei 20° bestimmt. Zur Umrechnung auf Kreisgrade habe ich für die nicht invertirte Flüssigkeit den Factor für Rohrzucker 0.3465, und für die invertirte einen mittleren für Zuckerarten geltenden Werth, nämlich 0.345 genommen. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, liefert die optische Analyse ein sehr befriedigendes Resultat.

Beobachtungen.

Gelöst zu 100 ccm		Ablenkung im 2 dm Rohr			
		vor der Inversion		nach der Inversion	
Rohrzucker	Raffinose	Grade Ventzke	Kreisgrade α	Grade Ventzke	Kreisgrade α_1
16 g	4 g	+ 85.45	+ 29.608	- 7.72	- 2.663
17 g	3 g	+ 83.45	+ 28.915	- 11.68	- 4.030
18 g	2 g	+ 81.13	+ 28.112	- 16.05	- 5.537
19 g	1 g	+ 79.00	+ 27.374	- 20.64	- 7.121

Rechnung.

Gefunden in 100 ccm Lösung				In 100 Th. Trocken- substanz		Creydt's Formel		Angewandte Procente	
Rohr- zucker	δ	Raffi- nose	δ	Rohr- zucker	Raffi- nose	Rohr- zucker	Raffi- nose	Rohr- zucker	Raffi- nose
16.08	+ 0.08	3.93	— 0.07	80.40	19.65	80.38	19.69	80	20
17.00	0.00	3.01	+ 0.01	85.00	15.05	85.06	15.04	85	15
18.00	0.00	1.99	— 0.01	90.00	9.95	90.05	9.94	90	10
19.10	+ 0.10	0.94	— 0.06	95.50	4.70	95.58	4.66	95	5

Creydt hat die Rechnung in Bezug auf das Ventzke'sche Saccharimeter und in etwas anderer Weise als oben durchgeführt. Er gelangt, wenn A die Polarisation der ursprünglichen Lösung, C die Summe der Polarisationen vor und nach der Inversion in Ventzke'schen Theilstrichen bedeutet, zu den Formeln:

$$\text{Rohrzucker } Z = \frac{C - 0.493 A}{0.827}$$

$$\text{Raffinose } R = \frac{A - Z}{1.57}$$

welche den Gehalt in 100 Th. Trockensubstanz angeben, im Falle 26.048 g der letzteren zu 100 ccm gelöst worden sind.

IV.

Anwendung des Polaristrobometers zur Analyse nicht activer Substanzen.

Gewisse active Körper, wie Weinsäure, Apfelsäure, Asparaginsäure, Invertzucker, die meisten Alkaloide, Santonin, Campher u. A. zeigen bekanntlich die Eigenschaft, dass ihr Rotationsvermögen sich oft in bedeutendem Grade ändert, wenn zu dem Lösungsmittel noch eine andere inactive Substanz zugesetzt wird. Hierauf lässt sich eine Bestimmungsmethode dieser letzteren Stoffe gründen, welche beispielsweise folgende Anwendungen finden kann:

1. Zur Ermittlung des Gehaltes einer Lösung. Hierfür ist es nöthig Vorversuche in der Art auszuführen, dass man erst eine Reihe verschieden concentrirter Lösungen der inactiven Substanz herstellt, in jeder derselben eine gleiche Quantität des activen Körpers zu dem

nämlichen Volum auflöst, und die Ablenkungen der verschiedenen Mischungen bestimmt. Hat man daraus eine Formel berechnet, welche den Gehalt an inactiver Substanz als Function des Drehungswinkels ausdrückt, so werden sich unbekannte Lösungen analysiren lassen, wenn man in dieselben die gegebene Menge des activen Stoffes einträgt und die Flüssigkeit im Polarisationsapparate prüft.

Als Beispiel kann ich vorläufig nur die Bestimmung der Borsäure in wässerigen Lösungen erwähnen, welche sich mit Hilfe von Weinsäure ausführen lässt, deren Drehungsvermögen bei steigendem Zusatz der ersteren Säure in erheblichem Grade zunimmt. Es wurden stets 20 g getrocknete Weinsäure in Borsäurelösungen verschiedenen Gehaltes zu 100 ccm gelöst, und die Ablenkung der Flüssigkeiten in einer Röhre von 4 dm bei der Temperatur 20° bestimmt. Hierzu diente ein Halbschatten-Polaristrobometer nach Laurent'schem System. Aus den Versuchen ergab sich, dass wenn C die Anzahl Gramme Borsäure in 1 Liter Lösung derselben, und α den nach Zusatz von Weinsäure gefundenen Drehungswinkel der Flüssigkeit darstellt, die Beziehung beider durch die einfache Formel:

$$C = 1.4 \cdot \alpha - 14.4$$

ausdrückbar ist.

Beobachtet α_D^{20} für $l = 4$ dm	C Angewandt	C Gefunden	δ
10.0°	0 gr	—	
11.65	2	1.9	— 0.1
13.03	4	3.8	— 0.2
14.57	6	6.0	0.0
16.18	8	8.2	+ 0.2
19.10	12	12.3	+ 0.3
21.81	16	16.1	+ 0.1
24.29	20	19.6	— 0.4

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich, gaben diese vorläufigen Versuche kein ungünstiges Resultat, und es würde sich daher dieses Verfahren vielleicht zur raschen Bestimmung der Borsäure in den Soffionenwassern anwenden lassen, da diese nur noch geringe Mengen anderer Bestandtheile enthalten, welche auf die Drehung der Weinsäure einwirken können. Man hätte bloß 20 g Weinsäure in ein

100 cem-Kölbchen zu bringen, darin mittels des betreffenden Wassers zu lösen und im 4 dm-Rohr zu polarisiren.

Mit Hülfe der Weinsäure oder der löslichen Tartrate muss sich ferner die arsenige und antimonige Säure, sowie zufolge der Beobachtungen von Gernez¹⁾ auch die Molybdän- und Wolframsäure und deren Salze bestimmen lassen, da alle diese Körper das Drehungsvermögen bedeutend erhöhen. Auf gleiche Weise sollen nach Gernez Formamid, Acetamid und Harnstoff wirken. Noch empfindlicher als die Weinsäure verhält sich die Apfelsäure und vielleicht die Asparaginsäure gegen solche Substanzen. — Vermittelst Invertzucker könnte der Gehalt der Lösungen von Bleiessig und möglicherweise noch mancher anderer Metallsalze ermittelt werden u. s. w.

2. Gemenge aus zwei festen inactiven Körpern werden sich analysiren lassen, wenn man zuvor die Wirkung einer Anzahl Mischungen von bekannter Zusammensetzung auf die Rotation einer activen Substanz bestimmt, und zwar unter Anwendung stets gleicher Quantitäten der letztern sowie des nämlichen Lösungsmittels. Dabei sind selbstverständlich um so günstigere Resultate zu erwarten, je verschiedener der Einfluss der Einzelbestandtheile ist. So kann auf diese Weise vielleicht mit Hülfe neutraler Tartrate oder Malate die Analyse von Gemengen aus Chlorkalium und Chlornatrium oder anderer Salze ermöglicht werden.

3. In gleicher Weise wird in gewissen Fällen die Analyse einer Mischung aus zwei inactiven Flüssigkeiten ausführbar sein, vorausgesetzt, dass die Aenderung der specifischen Rotation des zugesetzten activen Körpers regelmässig verläuft. Nach den in Abschnitt II mitgetheilten Versuchen von Oudemans lässt sich z. B. das Cinchonin benutzen, um kleine Mengen von Alkohol in Chloroform quantitativ zu ermitteln.

Ueber die Brauchbarkeit dieser Methoden zu bestimmten Zwecken müssen weitere Versuche entscheiden.

¹⁾ Compt. rend. 104, 783.
