

nitrit charakterisirt wurde. Der Vorgang ist aber nicht glatt, da als Destillationsrückstand vom Aethylnitrit eine geringe Menge eines gegen  $150^{\circ}$  siedenden, dickflüssigen Liquidums hinterblieb, welches ebenfalls die Eigenschaften einer Nitrosoverbindung zeigte, Fehling'sche Lösung aber nicht mehr reducirte.

Ich beabsichtige noch einige weitere Versuche über die Einwirkung von Halogenalkylen und -alkylenen auf Natrium- und Bleidiformylhydrazin anzustellen.

#### 427. E. Rimbach: Ueber das Verhältniss der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht.

(Eingegangen am 6. August.)

Zur Umrechnung der Saccharimeterangaben in Kreisgrade, bezogen auf Natriumlicht, verfährt man gewöhnlich so, dass man  $1^{\circ}$  Ventzke gleichsetzt einem Hundertstel der Drehung, die eine Rohrzuckerlösung von der Concentration des »Normalgewichtes« (26.048 g) im Polaristrobometer in Winkelgraden bei Natriumlicht liefern würde. Entnimmt man den letzteren Werth der von Schmitz<sup>1)</sup> für die Abhängigkeit der Drehung des Rohrzuckers von der Concentration gegebenen Formel, so findet man das Verhältniss  $1^{\circ}$  Ventzke = 0.3455 Kreisgraden ( $\text{D}$ ), benutzt man die Tollens'schen<sup>2)</sup> Beobachtungen über den gleichen Gegenstand, so erhält man die Zahl 0.3465.

Directe Versuche über dieses Verhältniss liegen, mit Ausnahme einiger Messungen von Landolt und Rathgen<sup>3)</sup>, die für Rohrzuckerlösung die Zahl 0.3465 ergaben, nicht vor. Diese Versuche sind jedoch angestellt durch Vergleichung der betreffenden Lösungen in einem Halbschattensaccharimeter einerseits, in zwei Polaristrobometern nach Laurent und Lippich andererseits, und es ist nicht möglich zu beurtheilen, ob und welchen Einfluss die unvermeidlichen Constructionsfehler der einzelnen Apparate auf die endgültige Feststellung der fraglichen Zahl ausgeübt haben. Diese Unsicherheit möglichst zu eliminiren bot sich Gelegenheit durch Benutzung eines Polarisationsinstrumentes, das die H. H. Schmidt & Haensch in Berlin zum ersten Male in dieser Art construirt und mir freundlichst zur Verfügung gestellt hatten. Der Apparat vereinigte in sich die Einrichtung eines Polaristrobometers mit der eines Saccharimeters. Als Polarisator besass er die Lippich'sche Combination, als Analysator ein Glan-Thompson'sches Prisma, dessen Drehung an einem Theilkreise bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1420.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 1411; 17, 1757.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 194.

auf eine Minute abgelesen werden konnte, ausserdem befand sich an dem Instrument die einfache Quarzkeilcompensation nach Schmidt & Haensch mit Ventzke'scher Zuckerscala. Je nachdem man den Kreis oder die Quarzkeilcompensation auf den betreffenden Nullpunkt einstellte und festklemmte, konnte man den Apparat als Saccharimeter oder Polaristrobometer verwenden und es ist ersichtlich, dass der Einfluss etwaiger Constructionsfehler der optischen Theile des Apparates, da dieselben in gleicher Richtung auf beide Ablesungen wirken werden, bei dieser Anordnung für die Feststellung des in Frage kommenden Verhältnisses fast ganz in Wegfall kommt.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Drehung der betreffenden Lösungen sofort nach einander auf beide Arten bestimmt wurde, während man durch einen die Röhren umgebenden Wasserbadmantel ihre Temperatur bis auf  $0.1^{\circ}$  C. constant erhielt. Als Lichtquelle für die Kreistheilung diente Natriumlicht, für die Saccharimetertheilung gewöhnliche Gas- und Petroleumbrenner, die übrigens stets gleiches Resultat lieferten, und Auer'sches Gasglühlicht, letzteres mit und ohne Hinzufügung eines gesättigte Kaliumbichromatlösung enthaltenden Absorptionstrogenes von 1.5 cm Lumen. Zuweilen wurde der Controle halber auch das Saccharimeter mit Natriumlicht abgelesen. Die angeführten Zahlen sind Mittel aus je 10 Ablesungen der Drehung und des Nullpunktes; da die Abweichungen der Einzelablesungen vom Mittel bei der Kreistheilung 1.5 Minuten, bei der Saccharimeterscala 0.05 Scalentheile nicht überstiegen, so darf der wahrscheinliche Fehler des Resultats auf höchstens  $\pm 0.01$  Kreisgrade beziehungsweise 0.02 Scalentheile angenommen werden. Die directen Ablesungen am Kreise sind auf decimale Gradtheilung umgerechnet.

Rohrzucker in Wasser	Kreisgrade = K Na-Licht	Saccharimetergrade = S			$\frac{K}{S}$
		Auer'sches Licht mit Chromat	Gas- oder Petroleum- licht	Na-Licht	
c = 5	6.638	19.40	19.38	—	0.3423
c = 10	13.163	38.33	38.24	—	0.3438
c = 15	19.950	57.81	57.81	—	0.3451
c = 20	26.495	76.96	76.93	76.96	0.3443
c = 25	a) 33.173	96.41	96.34	—	0.3442
	b) 33.172				

Die Saccharimeterablesungen mit gewöhnlichem Gaslicht und durch Chromatvorlage gereinigtem Auer'schen Licht weichen kaum von einander ab; der mit dem Mittel beider Ablesungen berechnete Quotient  $\frac{K}{S}$  ändert sich stetig, wenn auch nicht sehr bedeutend, mit der Con-

centration der Zuckerlösung. Vernachlässigt man diese Aenderung, so ergibt sich als Mittel sämmtlicher Quotienten die Zahl 0.34394, also ein nicht unerheblich niedrigerer Werth, als der bisher zur Umrechnung verwendete.

Das Zusammenfallen der Saccharimeterablesungen für gewöhnliches Gas- und Auer'sches Licht hört jedoch auf, sobald man unterlässt, das letztere durch Kaliumbichromat zu reinigen; wie nachfolgende Beobachtungen an Glycoselösungen zeigen, können alsdann für dasselbe Differenzen bis zu + 0.3 Scalentheilen eintreten, jedenfalls veranlasst durch die spectroscopisch leicht wahrnehmbare stärkere Beimengung brechbarer Strahlen zum Auer'schen Lichte.

Kreisgrade = K		Saccharimetergrade = S			
Glycose in Wasser	Na-Licht	Auer'sches Licht ohne Chromat	$\frac{K}{S}$	Gas- oder Petroleum- licht	$\frac{K}{S}$
c = 10	10.535	30.50	0.3454	30.32	0.3474
c = 15	15.741	46.11	0.3414	45.80	0.3437
c = 25	26.147	76.65	0.3411	76.42	0.3421

Der Quotient  $\frac{K}{S}$  ändert sich auch hier stetig mit der Concentration; zieht man, hiervon absehend, das Mittel aus den für gewöhnliches Gaslicht berechneten Zahlen, so erhält man für Glycose den Werth 0.3444, nur unbedeutend höher als der Mittelwerth für Rohrucker.

In viel stärkerem Grade, wie nachfolgende Messungen darthun, zeigen sich endlich Differenzen in den Angaben des Saccharimeters, also auch in den gesuchten Quotienten, wenn zu der Verschiedenheit der Lichtquelle eine vom Quarz abweichende Rotationsdispersion der untersuchten activen Körper hinzukommt.

	Kreisgrade = K		Saccharimetergrade = S				
	Na-Licht	Auer'sches Licht mit Chromat	$\frac{K}{S}$	Gas- oder Petroleum- licht	$\frac{K}{S}$	Na-Licht	$\frac{K}{S}$
Santonin in Chloroform. c = 2.6 . .	8.803	25.45	0.3459	25.41	0.3464	25.46	0.3458
Campher in Alkohol. c = 30. . .	26.510	76.77	0.3453	76.06	0.3485	76.92	0.3446

Die Differenzen steigen hier an bis zu 0.9 Scalentheilen; dem homogenen Natriumlicht kommt das durch Chromat gereinigte Auer'sche Gasglühlicht in seinen Angaben am nächsten.

Die Versuche wurden nicht weiter ausgedehnt, da für jeden in der Rotationsdispersion vom Quarz merklich abweichenden Körper von vorneherein auf einen anderen Umrechnungsfactor gerechnet werden muss und man in solchen Fällen auf die Verwendung eines Saccharimeters besser verzichtet; für den Rohr- und Traubenzucker wird bei Bestimmungen, die nicht allzu weit gehende Ansprüche auf Genauigkeit erheben, der Mittelwerth

$$1^{\circ} \text{ Ventzke} = 0.344 \text{ Kreisgrade}$$

(Gas- oder Auer'sches Licht mit Chromat)                      (Natriumlicht)

wohl in allen Fällen genügen.

Berlin, II. chem. Institut der Universität.

#### 428. St. von Laszczyński: Ueber die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in organischen Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 6. August.)

Gegenüber den zahlreich vorhandenen Untersuchungen über die Löslichkeit anorganischer Salze in Wasser finden sich nur wenige Angaben über das entsprechende Verhalten derselben gegen Flüssigkeiten organischer Natur. Hauptsächlich sind es Alkohole der Fettreihe<sup>1)</sup>, die in Bezug auf ihr Lösungsvermögen untersucht sind, hieran reihen sich einzelne mit Glycerin<sup>2)</sup>, Aceton<sup>3)</sup> und Jodmethylen<sup>4)</sup> ausgeführte Bestimmungen. Allerdings stellt sich der weiteren Ausdehnung solcher Untersuchungen die Schwer- oder Unlöslichkeit zahlreicher Salze in organischen Flüssigkeiten hindernd in den Weg; dazu kommt noch, dass manche Salze mit dem anzuwendenden Lösungsmittel sich zersetzen.

Nach einer Reihe vorläufiger Versuche erschienen folgende organische Lösungsmittel als die geeignetsten: Aethyläther, Aethylacetat, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Anilin, Pyridin. Einen mit dem Lösungsmittel und überschüssigem fein geriebenem Salz beschickten Halbliterkolben erhielt man längere Zeit in einem Wasserbad auf der gewünschten Temperatur; ein Rückflusskühler sorgte für constante Zusammensetzung der Flüssigkeit; eine heberartig wirkende Vorrichtung, die zugleich etwa aufgeschlemmte Salztheile zurückhielt, liess die

<sup>1)</sup> Dumas und Péligot, Ann. Chim. Phys. 58, 5; Simon, Journ. für prakt. Chem. 20, 371; Timofejew, Compt. rend. 112, 1223; Étard, Compt. rend. 114, 112; Lobry de Bruyn, Zeitschr. für phys. Chem. 10, 782.

<sup>2)</sup> Klever, Bull. soc. chim. 18, 372.

<sup>3)</sup> Krug und Mac Elwy, Chem. Centralbl. 1892, II, 157.

<sup>4)</sup> Retgers, Zeitschr. für anorg. Chem. 3, 252.