

# Über die durch inactive Substanzen bewirkte Änderung der Rotation der Weinsäure und über Anwendung des Polaristrobometers bei der Analyse inactiver Substanzen

von

Prof. Richard Pribram.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1888.)

In einer Mittheilung der Resultate meiner Untersuchungen über den Einfluss der Gegenwart inactiver Substanzen auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers<sup>1</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass die Änderung der Rotation der Glycose durch inactive Moleküle, welche sich sowohl im Sinne einer Erhöhung, als einer Verminderung der Drehung äussern kann, auf die Bildung, beziehungsweise den Zerfall von Krystallmolekülen in der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Diese Erklärung scheint jedoch, wie ich bereits erwähnte, nur bei dem Traubenzucker und vielleicht noch bei jenen Substanzen zulässig zu sein, welche wie der Traubenzucker Birotation zeigen. Versuche mit anderen activen Substanzen deuten darauf hin, dass bei diesen die Rotationsänderung durch andere Ursachen bedingt sein dürfte.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Drehungsvermögen der Weinsäure durch verschiedene inactive Substanzen verändert wird, machen dieselbe für einschlägige Untersuchungen besonders geeignet und dieses ist der Grund, warum ich vor Allem

---

<sup>1</sup> Pribram, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. XCVII, Abth. II. b. April 1888.

der Weinsäure meine Aufmerksamkeit zuwandte und zu erforschen suchte, ob zwischen deren Rotationsänderung und den dieselbe hervorrufenden inactiven Substanzen irgend welche gesetzmässige Beziehungen sich auffinden lassen und eventuell ob dieselben eine Erklärung des ganzen Vorganges ermöglichen.

Im Folgenden möchte ich zunächst über einige Versuche berichten, welche ich von Herrn Wender in meinem Laboratorium mit Aceton, sowie mit verschiedenen Alkoholen, Säuren und Estern durchführen liess. Der zu den Versuchen verwendete Apparat war derselbe, welchen ich bereits bei meinen Untersuchungen über den Traubenzucker benützt habe, nämlich ein mit Lippich'schem Polarisator versehener Halbschattenapparat, dessen Theilkreis  $0.01^\circ$  und dessen Nonius  $0.001^\circ$  ablesen liess.

Die Versuchstemperatur war in allen Fällen  $20^\circ \text{C}$ . Die Länge des Flüssigkeitsrohres betrug  $2 \text{ dm}$ . Die Versuche beziehen sich auf Natriumlicht. Druck auf die Verschlussplatten des Polarisationsrohres wurde selbstverständlich sorgfältig vermieden.

Bezüglich aller übrigen Details verweise ich, um überflüssige Wiederholungen zu vermeiden, auf meine bereits erwähnte Abhandlung und bemerke nur noch, dass die Herstellung der Lösungen in derselben Weise erfolgte, wie ich dies für den Traubenzucker angegeben habe, dass also für jede Versuchsreihe stets dieselbe Weinsäuremenge in Anwendung kam, während das Verhältniss der vorhandenen inactiven Substanzen wechselte.

Als Beispiel der bei der Feststellung der Drehungswinkel erreichten Genauigkeit theile ich in Nachstehendem eine Beobachtungsreihe vollständig mit:

Leeres Rohr				Gefülltes Rohr				Erhaltener Drehungswinkel
Halbkreis I		Halbkreis II		Halbkreis I		Halbkreis II		
Scala A	Scala B	Scala A	Scala B	Scala A	Scala B	Scala A	Scala B	
5·050	5·025	5·085	5·015	2·375	2·395	2·385	2·365	2·6512
5·045	5·020	5·000	4·985	2·355	2·375	2·365	2·345	2·6525
5·020	4·995	5·045	5·020	2·335	2·350	2·375	2·355	2·6662
5·025	5·000	5·015	4·990	2·360	2·385	2·365	2·345	2·6437
5·025	5·000	5·000	4·985	2·355	2·375	2·380	2·360	2·6350
5·045	5·020	5·020	4·995	2·350	2·370	2·365	2·345	2·6625
Mittel 5·085	5·010	5·019	4·998	2·355	2·375	2·372	2·352	2·6518
Mittel 5·0225		5·0087		2·3650		2·3625		

Somit ergibt sich für den Ablenkungswinkel in:

$$\alpha_D = 2 \cdot 6575$$

Halbkreis I                      Halbkreis II

$$2 \cdot 6462$$

Also im Mittel  $\alpha_D = 2 \cdot 6518$

Ferner berechnet sich:

1. Der mittlere Fehler einer Bestimmung . . . . . =  $\pm 0.0074$
2. Der mittlere Fehler des Resultates . . . . . =  $\pm 0.0034$
3. Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung =  $\pm 0.00495$
4. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates . . . =  $\pm 0.00229$

Die zu den Versuchen benützten Präparate sind zumeist dieselben, welche ich bei meinen Untersuchungen über die spezifische Zähigkeit in Anwendung gezogen habe und deren Darstellung und Reinigung seinerzeit ausführlicher beschrieben worden ist.<sup>1</sup> Einige neu hinzugekommene Substanzen stammen aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Sie wurden vor der Verwendung auf ihre Reinheit geprüft und rein befunden.

### I. Versuche mit Aceton.

Aceton, welches bekanntlich erhebliche Mengen von Weinsäure aufnimmt, vermag, wie bereits Landolt<sup>2</sup> gefunden hat, die Drehung der Weinsäure bedeutend herabzudrücken. Bei Anwendung einer mit Hilfe von schwach wasserhaltigem Aceton dargestellten Lösung, welche 21.5% Weinsäure enthielt, erhielt Landolt im 2 dm Rohre die Drehung +0.51 bei der Temperatur 20°. „Als vollständig entwässertes Aceton angewandt wurde, sank der Ablenkungswinkel bei einer Lösung mit 18.4% Weinsäure auf +0.26°. Dieser Werth erhöhte sich sofort wieder auf +0.5°, wenn nur ein Tropfen und auf +1.4°, als mehrere Tropfen Wasser zugesetzt wurden. Unter Benützung eines Gemenges von wasserfreiem Aceton und Äther gelang es Landolt, eine links drehende Weinsäurelösung herzustellen. Dieselbe enthielt 8.37% Säure und gab im Laurent'schen Polarisationsapparate bei der Temperatur 20° eine Ablenkung von -0.16 für 2 dm.“

Die nachfolgend angeführten Versuche sind mit Weinsäurelösungen von drei verschiedenen Concentrationen und für jede

<sup>1</sup> Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. LXXVIII, II. Abth. (1878), ib. LXXX., II. Abth. (1879), ib. LXXXIV., II. Abth. (1881).

<sup>2</sup> Landolt, Berichte der d. chem. Gesellsch. XIII, 2332.

Reihe von wechselndem Gehalt an Aceton und Wasser angestellt. Das Aceton war aus der Natriumbisulfid-  
verbindung gewonnen und vollkommen rein.

Erste Reihe.

1·9464 g Weinsäure ent- halten in	gemischt mit		100 cm <sup>3</sup> Lö- sung enthal- ten Wein- säure = c	100 cm <sup>3</sup> Lö- sung enthal- ten Aceton in cm <sup>3</sup>	Beobachteter Drehungs- winkel $\alpha_D^{20}$ für $l = 2 \text{ dm}$	$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l \cdot c}$
20 cm <sup>3</sup> Weinsäurelösung		+20 cm <sup>3</sup> Wasser	4·8662	0	1·402	14·405
20 "	+ 4 cm <sup>3</sup> Aceton	+16 "	"	10	1·246	12·803
20 "	+ 8 "	+12 "	"	20	1·090	11·200
20 "	+12 "	+ 8 "	"	30	0·972	9·987
20 "	+16 "	+ 4 "	"	40	0·800	8·220
20 "	+20 "	+ 0 "	"	50	0·634	6·514
16 "	+24 "	+ 0 "	"	60	0·543	5·579
10 "	+30 "	+ 0 "	"	75	0·357	3·668

Wie man sieht, nimmt die Drehung mit steigendem Procentgehalt an Aceton erheblich ab. Bezeichnet  $\alpha_D$   
den direct abgelesenen Drehungswinkel der Flüssigkeit und  $x$  den Procentgehalt an Aceton, so lässt sich die  
durch letzteres bewirkte Verminderung der Rotation durch folgende Formel ausdrücken:

$$\alpha_D = 1 \cdot 402 - 0 \cdot 0145 x$$

Zweite Reihe.

3·7556 g Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procent-gehalt an Weinsäure = c	Procent-gehalt an Aceton	Beobachteter Drehungswinkel $\alpha_D^{20}$ für $l = 2 dm$	$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{l \cdot c}$
20 cm <sup>3</sup> Weinsäurelösung	+ 20 cm <sup>3</sup> Wasser	9·389	0	2·582	13·757
20 "	+ 18 "	"	5	2·483	13·929
20 "	+ 16 "	"	10	2·310	12·308
20 "	+ 12 "	"	20	2·052	10·933
20 "	+ 8 "	"	30	1·806	9·628
20 "	+ 4 "	"	50	1·176	6·966

Die Zahlen führen hier zu der Formel:

$$\alpha_D = 2·582 - 0·027 x.$$

Dritte Reihe.

20 cm <sup>3</sup> Weinsäurelösung	+ 4 cm <sup>3</sup> Aceton	+ 20 cm <sup>3</sup> Wasser	Procent-gehalt an Weinsäure = c	Procent-gehalt an Aceton	Beobachteter Drehungswinkel $\alpha_D^{20}$ für $l = 2 dm$	$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{l \cdot c}$
20 "	+ 4 "	+ 16 "	18·786	0	4·674	12·440
20 "	+ 8 "	+ 12 "	"	10	4·154	11·056
20 "	+ 12 "	+ 8 "	"	20	3·749	9·978
20 "	+ 16 "	+ 4 "	"	30	3·210	8·544
20 "	+ 20 "	+ 0 "	"	40	2·799	7·450
20 "	"	"	"	50	2·208	5·877

Die erhaltenen Werthe führen zu der Formel:

$$\alpha_D = 4·674 - 0·0483 x.$$

Berechnet man mit Hilfe dieser drei Formeln die Werthe für  $\alpha_D$ , so ergeben sich für die beobachteten und die berechneten Drehungswinkel in den drei verschiedenen Versuchsreihen folgende Differenzen:

## Erste Reihe.

$c = 4.8662 \text{ g}$  Weinsäure.

Procente an Aceton	$\alpha_D^{20}$ beobachtet	$\alpha_D^{20}$ berechnet	Differenz
0	1.402	1.402	0
10	1.246	1.257	-0.011
20	1.090	1.112	-0.022
30	0.972	0.967	+0.005
40	0.800	0.822	-0.022
50	0.634	0.677	-0.043
60	0.543	0.532	+0.011
75	0.357	0.315	+0.042

## Zweite Reihe.

$c = 9.389 \text{ g}$  Weinsäure.

Procente an Aceton	$\alpha_D^{20}$ beobachtet	$\alpha_D^{20}$ berechnet	Differenz
0	2.582	2.582	0
5	2.483	2.447	+0.036
10	2.310	2.312	-0.002
20	2.052	2.042	+0.010
30	1.806	1.772	+0.024
50	1.176	1.232	-0.056

## Dritte Reihe.

 $c = 18.786 \text{ g Weinsäure.}$ 

Procente an Aceton	$\alpha_D^{20}$ beobachtet	$\alpha_D^{20}$ berechnet	Differenz
0	4.674	4.674	0
10	4.154	4.191	-0.037
20	3.749	3.708	+0.041
30	3.210	3.225	-0.015
40	2.799	2.742	+0.057
50	2.208	2.259	-0.051

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, eine im Hinblick auf die oben angegebene Empfindlichkeit des benützten Instrumentes befriedigende und man wird somit in der Lage sein, durch Umkehrung der Formel einen Schluss auf den Procentgehalt an Aceton aus dem beobachteten Drehungswinkel zu ziehen.

Bei einem Versuch, bei welchem die Weinsäure in reinem vollkommen wasserfreiem Aceton gelöst wurde, gelang es, die Drehung derselben so gut wie vollständig aufzuheben. Die erhaltenen Drehungswinkel waren:

Für eine Lösung von 5 g Weinsäure in 100 cm<sup>3</sup> Wasser. . 1.402°  
 " " " " 5 g " " 100 cm<sup>3</sup> Aceton . . 0.009°

## II. Versuche mit Alkoholen.

Nach Biot<sup>1</sup> büsst die Weinsäure, wenn sie in Alkohol oder Holzgeist gelöst wird, ihr Drehungsvermögen fast vollständig ein. Bei Wiederholung dieser Versuche mit Methylalkohol erhielt Landolt<sup>2</sup> folgende Ablenkungen für den Strahl  $D$ .

Weinsäure in 100 cm <sup>3</sup> Lösung	$\alpha_D$ für 2.2 dm
I 15.4	+0.47
II 7.7	+0.37

<sup>1</sup> Biot, Mém. de l'Acad. XV 240 (1838).

<sup>2</sup> Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII 2332.

Beim Stehen nahm der Drehungswinkel zu, wie Landolt erwähnt, infolge von sich bildendem Ester, welcher stärker activ ist als die freie Säure.

Die nachfolgend angeführten Versuche erstrecken sich auf Lösungen, welche 10% Weinsäure und wechselnde Mengen von Wasser und verschiedenen Alkoholen enthielten.

1. Methylalkohol.

4 g Weinsäure enthalten in	gemischt mit		Procentgehalt an Weinsäure = c	Procentgehalt an CH <sub>4</sub> O	Beobachteter Drehungswinkel $\alpha_D^{20}$ für $l = 2 \text{ dm}$
20 cm <sup>3</sup> Weinsäurelösung	+ 20 cm <sup>3</sup> Wasser		10	0	2·624
20 " "	+ 16 " "	+ 4 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> O	"	10	2·540
20 " "	+ 12 " "	"	"	20	2·431
20 " "	+ 8 " "	"	"	30	2·320
20 " "	+ 4 " "	"	"	40	2·133
20 " "	+ 0 " "	"	"	50	1·971

2. Äthylalkohol.

4 g Weinsäure enthalten in	gemischt mit		Procentgehalt an Weinsäure = c	Procentgehalt an C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Beobachteter Drehungswinkel $\alpha_D^{20}$ für $l = 2 \text{ dm}$
20 cm <sup>3</sup> Weinsäurelösung	+ 20 cm <sup>3</sup> Wasser		10	0	2·624
20 " "	+ 16 " "	+ 4 cm <sup>3</sup> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	"	10	2·452
20 " "	+ 12 " "	"	"	20	2·303
20 " "	+ 8 " "	"	"	30	2·063
20 " "	+ 4 " "	"	"	40	1·742
20 " "	+ 0 " "	"	"	50	1·471

3. *n*-Propylalkohol.

4 g Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure = <i>c</i>	Procentgehalt an Aceton	Beobachteter Drehungswinkel $\alpha_D^{20}$ für $l = 2 \text{ dm}$
20 <i>cm</i> <sup>3</sup> Weinsäurelösung		10	0	2.624
20 "	+ 4 <i>cm</i> <sup>3</sup> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	"	10	2.379
20 "	+ 8 "	"	20	2.020
20 "	+ 12 "	"	30	1.687
20 "	+ 16 "	"	40	1.306
20 "	+ 20 "	"	50	0.955

Aus den vorliegenden Beobachtungsergebnissen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate für die drei Alkohole folgende Formeln berechnet, und zwar:

$$\begin{aligned} \text{für Methylalkohol. } \alpha_D &= 2.624 - 0.007122x - 0.0001114x^2 \\ \text{Äthylalkohol. } \alpha_D &= 2.624 - 0.014096x - 0.0001772x^2 \\ \text{" } n\text{-Propylalkohol } \alpha_D &= 2.624 - 0.024296x - 0.0002052x^2 \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Formeln lässt sich der Percentgehalt an Alkohol aus dem direct beobachteten Drehungswinkel berechnen. Während die beobachteten Drehungswinkel für die verschiedenen Concentrationen bei Aceton in eine gerade Linie fallen, erhält man durch Einzeichnung derselben in ein Coordinatennetz unter Berücksichtigung des Percentgehaltes bei den Alkoholen eine gekrümmte Linie. Die Formeln gelten also hier selbstverständlich nur innerhalb der beobachteten Concentrationen und mögen nur als Beispiele dienen, dass eine Berechnung des Percentgehaltes aus dem Drehungswinkel überhaupt möglich ist.

Procent- gehalt an Alkohol	Methylalkohol			Äthylalkohol			n-Propylalkohol		
	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz	Beobachtet	Berechnet	Differenz
0	2·624	2·624	0	2·624	2·624	0	2·624	2·624	0
10	2·540	2·540	0	2·452	2·465	-0·013	2·379	2·354	+0·025
20	2·431	2·433	+0·002	2·303	2·271	+0·032	2·020	2·042	-0·022
30	2·320	2·303	-0·017	2·063	2·042	+0·021	1·687	1·690	-0·003
40	2·133	2·148	+0·015	1·742	1·776	-0·034	1·306	1·297	+0·009
50	1·971	1·968	-0·003	1·471	1·467	-0·005	0·955	0·986	-0·031

Wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, erhält man durch Berechnung von  $\alpha_D$  aus der Formel Werthe, welche mit den beobachteten in recht befriedigender Weise übereinstimmen.

Der Einfluss der Alkohole, welcher sich in einer Verminderung der Rotation ausprägt, wird um so erheblicher, je grösser das Moleculargewicht des betreffenden Alkohols ist. Dies wird ersichtlich, wenn man Lösungen vergleicht, welche bei gleichem Weinsäuregehalt, gleiche Mengen verschiedener Alkohole enthalten. In der nachfolgenden Tabelle sind die Alkohole nach dem Moleculargewicht geordnet. Die einzelnen Lösungen enthielten 9·955% Weinsäure und 50% des Alkohols und wurden so hergestellt, dass von einer wässrigen Weinsäurelösung, welche in 100 Theilen 19·870 g Weinsäure enthielt, 50 cm<sup>3</sup> mit 50 cm<sup>3</sup> des betreffenden Alkohols versetzt wurden.

	Mole- cular- gewicht	Wein- säure in 100 $cm^3$ Lösung in Gramm	Alkohol in 400 $cm^3$ Lösung Cubikctm.	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha_D^{20}]$ für $l=2\text{ dm}$
Methylalkohol ...	32	9.935	50	1.986	9.994
Äthylalkohol ....	46	9.935	50	1.426	7.176
Allylalkohol ....	58	9.935	50	1.237	6.225
Propylalkohol ...	60	9.935	50	1.006	5.060
Isopropylalkohol .	60	9.935	50	1.010	5.083

In die Tabelle ist auch Allylalkohol und Isopropylalkohol aufgenommen. Die durch den ersteren bedingte Verminderung der Rotation der Weinsäure ist geringer, als die durch den Propylalkohol verursachte.

Während sich nun die Grösse des Moleculargewichtes in unverkennbarer Weise geltend macht, wofür später noch weitere Beweise erbracht werden sollen, scheint die Form des Moleküls nicht von Einfluss zu sein, denn der beobachtete Drehungswinkel zeigt bei Gegenwart von Propylalkohol und Isopropylalkohol keine über die unvermeidlichen Beobachtungsfehler hinausgehende Differenz. Indess müssen in dieser Richtung noch mehr Versuche vorliegen, ehe man ein bestimmtes Urtheil fällen kann.

Wegen der Schwerlöslichkeit der höheren Alkohole war es nicht möglich, die Beobachtungen für wasserhaltende Lösungen weiter auszudehnen. Ich habe deshalb unter Zugrundelegung einer Lösung von Weinsäure in Äthylalkohol die Versuche durch Anwendung von Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol und Octylalkohol ergänzt. Letzteres Präparat stammt aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

	Molecular- Gewicht	100 $cm^3$ der Lösung enthalten Weins. = $e$	Alkohol in 100 $cm^3$ Lö- sung in Cubikctm.	$\alpha_D^{20}$
Isobutylalkohol . . . . .	74	5	50	+0.229
Trimethylcarbinol . . . . .	74	5	50	+0.261
Octylalkohol . . . . .	130	5	50	-0.072

Die durch Butylalkohol bewirkte Verminderung der Rotation der Weinsäure ist hier bedeutender als sie voraussichtlich in wässriger Lösung wäre, da sich derselben hier die Wirkung des gleichzeitig vorhandenen Äthylalkohols addirt. Beim Vergleich mit Octylalkohol sieht man aber wieder deutlich den Einfluss des Moleculargewichtes und dieses macht sich hier so sehr geltend, dass die ursprünglich rechts drehende Weinsäurelösung bei Substitution von Octyl- für Butylalkohol linksdrehend wird. Eine Lösung von Weinsäure im wasserfreien Äthylalkohol, welche in 100 Theilen 9.788 g Weinsäure enthielt, ergab den Drehungswinkel  $\alpha_{20}^D = +0.824$  für  $l = 2$  dm.

Bemerkenswerth ist, dass die beiden isomeren Alkohole (Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol) in ihrer Wirkung keinen nennenswerthen Unterschied zeigen, was in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Propyl- und Isopropylalkohols steht.

Die bezüglich isomerer Verbindungen früher ausgesprochene Vermuthung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Noch möchte ich erwähnen, dass auch Ester eine sehr erhebliche Verminderung der Drehung herbeiführen. Durch Äthylacetat wird die Rotation einer alkoholischen Weinsäurelösung nahezu vollständig aufgehoben; in Acetonlösung wird die Weinsäure durch Äthyl- und Butylacetat links drehend:

Eine Lösung von 5 g Weinsäure in einem Gemisch von 50 cm <sup>3</sup> Aceton und 50 cm <sup>3</sup> Wasser ergab .....	} $\alpha_{20}^D$ für $l = 2$ dm	+0.634
Eine Lösung von 5 g Weinsäure in einem Gemisch von 50 cm <sup>2</sup> Aceton und 50 cm <sup>3</sup> Äthylacetat .....		
und in einem Gemisch von 50 cm <sup>3</sup> Aceton und 50 cm <sup>3</sup> Butylacetat .....		—0.168

### III. Versuche mit Säuren.

Die Rechtsdrehung der Weinsäure wird, wie bereits Biot<sup>1</sup> beobachtet hat, durch Zufügung anderer Säuren vermindert. Von

<sup>1</sup> Biot l. c. XVI. 229.

organischen Säuren ist in dieser Beziehung meines Wissens nur Essigsäure untersucht worden. Landolt<sup>1</sup> macht hierüber folgende Angaben:

Zwei Lösungen von Weinsäure in Eisessig von 99.3%<sub>0</sub> ergaben bei der Temperatur 20° nachstehende Resultate:

	Procente	Molekthe	Wässrige Lösung von Weinsäure
I. Weinsäure .....	9.42	1	[α] <sub>D</sub> = +13.72
Essigsäure .....	90.58	24	[α] <sub>D</sub> = +7.02°
II. Weinsäure .....	2.16	1	[α] <sub>D</sub> = +14.70
Essigsäure .....	97.84	113	[α] <sub>D</sub> = +3.94

Eine Umkehrung der Drehungsrichtung wurde durch Säuren nicht herbeigeführt. In den nachfolgenden Tabellen sind die Resultate einer Reihe von Untersuchungen, die sich auf Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erstrecken, angegeben, deren Verhalten wässrigen Weinsäurelösungen gegenüber geprüft wurde.

1. Ameisensäure.

3.974 g Weinsäure enthalten in	Gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure = c	Procentgehalt an CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
20 cm <sup>3</sup> Weinsäurelösung	+ 4 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9.935	0	2.597
20 "	"	"	10	2.347
20 "	+ 8 "	"	20	2.115
20 "	+ 12 "	"	30	1.907
20 "	+ 16 "	"	40	1.651
20 "	+ 20 "	"	50	1.461

<sup>1</sup> Landolt l. c. XIII. 2334.

Aus den für  $\alpha_D$  gefundenen Zahlen erhält man unter Zugrundelegung der verschiedenen Mengen angewandter Ameisensäure die Formel:

$$\alpha_D = 2.597 - 0.02132 x,$$

wobei  $x$  den Procentgehalt an Ameisensäure bedeutet.

Die aus dieser Formel berechneten Werthe für  $\alpha_D$  stimmen, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, in befriedigender Weise überein.

$\alpha_D$ Beobachtet	$\alpha_D$ Berechnet	Differenz
2.597	2.597	0
2.347	2.366	-0.019
2.115	2.135	-0.020
1.907	1.904	+0.003
1.651	1.673	-0.022
1.461	1.442	+0.019

2. Essigsäure.

3.974 g Weinsäure in	gemischt mit		Procentgehalt an Weinsäure = c	Procentgehalt an C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	$\alpha_D$
20 cm <sup>3</sup> Weinsäurelösung	+ 4 cm <sup>3</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	+ 20c m <sup>3</sup> Wasser	9.935	0	2.597
20 "	+ 8 "	+ 16 "	"	10	2.308
20 "	+ 12 "	"	"	20	2.104
20 "	+ 16 "	"	"	30	1.773
20 "	+ 20 "	"	"	50	1.298
16 "	+ 24 "	"	"	60	1.029

Die Resultate der Beobachtungen führen zu der Formel

$$\alpha_D = 2.597 - 0.0254 x$$

und die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist auch hier eine sehr gute, wie aus nachfolgendem Vergleich ersichtlich.

$\alpha_D$ Beobachtet	$\alpha_D$ Berechnet	Differenz
2.308	2.333	-0.025
2.104	2.069	+0.035
1.773	1.805	-0.032
1.298	1.277	+0.021
1.029	1.013	-0.016

3. Propionsäure.

3.970 g Weinsäure enthalten in	gemischt mit	Procentgehalt an Weinsäure	Procentgehalt an $C_3H_6O_2$	$\alpha_D$
20 $cm^3$ Weinsäurelösung	+ 4 $cm^3$ $C_3H_6O_2$	9.925	0	2.565
20 "	+ 8 "	"	10	2.266
20 "	+ 12 "	"	20	2.036
20 "	+ 16 "	"	30	1.682
20 "	+ 20 $cm^3$ Wasser	"	40	1.418

Mit Hilfe dieser Zahlen gelangt man zu der Formel

$$\alpha_D = 2.565 - 0.0288 x$$

und berechnet man wieder nach dieser Formel  $\alpha_D$ , so erhält man Werthe, die mit den beobachteten sehr gut stimmen:

$\alpha_D$ Beobachtet	$\alpha_D$ Berechnet	Differenz
2.565	2.565	0
2.266	2.277	-0.011
2.036	2.011	+0.025
1.682	1.701	-0.019
1.418	1.413	+0.005

Im Allgemeinen lässt sich somit sagen, dass es möglich ist, auch den Percentgehalt der einzelnen Säuren in einer wässrigen Lösung mit Hilfe von Weinsäure unter Anwendung eines genügend empfindlichen Polaristrobometers zu bestimmen.

In unverkennbarer Weise zeigt sich ferner, wie bei den Alkoholen, so auch bei den erwähnten Säuren, dass der Einfluss auf die Drehung der Weinsäure um so grösser ist, je grösser das Moleculargewicht der betreffenden Säure.

Folgende Zusammenstellung, welche sich auf Lösungen bezieht, welche 50% der verschiedenen Säuren enthielten, legt diese Thatsache dar.

	Moleculargewicht	Procentgehalt an Weins. = c	Procentgehalt an Säure	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
Ameisensäure ...	46	9.935	50	1.461	7.352
Essigsäure .....	60	9.935	50	1.298	6.532
Propionsäure....	74	9.935	50	1.264	6.361
n-Buttersäure ...	88	9.935	50	1.214	6.109

Ich möchte jedoch darauf hinweisen, dass der Einfluss des Eintrittes der Gruppe  $\text{CH}_2$  sich nur im ersten Intervall, d. i. bei dem Übergang von Ameisensäure zu Essigsäure erheblicher bemerkbar macht, während bei den Säuren mit höherem Moleculargewicht die Wirkung des Hinzutretens der Gruppe  $\text{CH}_2$  verschwindend klein erscheint.

Auch bei den Alkoholen hat sich etwas Ähnliches ergeben. Wiewohl bei denselben die Wirkung der Zunahme des Moleculargewichtes um  $\text{CH}_2$  durch eine immer wachsende Verminderung der Rotation der Weinsäure gekennzeichnet ist, sieht man doch, dass die Differenzen der beobachteten Drehungswinkel bei dem Übergang vom Methyl- zum Äthylalkohol am grössten ist (0·56) und dass sie dann allmählig abnimmt.

Es war deshalb von Interesse, noch andere Substituenten in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, um darüber Klarheit zu gewinnen, in wie weit ausser dem Gewichte auch die Qualität eines in ein Molekül eintretenden Elementes oder einer solchen Gruppe von Bedeutung sein kann. In dieser Richtung wurde zunächst das Verhalten von Substitutionsproducten der Essigsäure, nämlich Mono- Di- und Trichloressigsäure, ferner Glycocoll und Alanin studirt.

Da es sich hier zum Theil um feste Substanzen handelte, so musste das Verfahren der Herstellung der Lösungen etwas modificirt werden, und zwar erfolgte dieselbe in der Weise, dass je 4 g Weinsäure und je 20 g der zu prüfenden inactiven Säure in Wasser gelöst und auf das Volum von 40  $\text{cm}^3$  gebracht wurden.

	Moleculargewicht	Procentgehalt an Weins. = c	Procentgehalt an inactiver Säure	$\alpha_D^{20}$	Differenz
Essigsäure. . . . .	60	10	50	1·432	} 0·325 } 0·161 } 0·184
Monochloressigs.	94·5	"	"	1·107	
Dichloressigsäure	129	"	"	0·946	
Trichloressigs. . .	163·5	"	"	0·762	

Mit Zunahme des Moleculargewichtes ergibt sich auch hier bei dem Übergang von Essigsäure zu den verschiedenen Chlor-essigsäuren eine fortschreitende Verminderung der Rotation der Weinsäure, und der Eintritt von Cl für H macht sich in viel stärkerem Grade bemerkbar, als der Eintritt von  $\text{CH}_2$  für H. Am bedeutendsten ist die Wirkung des ersten eintretenden Chloratoms, und zwar erscheint sie doppelt so gross, als die Wirkung jedes der beiden, in den stärker gechlorten Säuren noch hinzutretenden, Chloratome.

Man wird dadurch zu der Vermuthung gedrängt, dass, wenn das Moleculargewicht der inactiven Substanz eine gewisse Grösse erlangt hat, und damit eine gewisse Maximalwirkung auf die Rotation erreicht ist, ein weiteres Anwachsen des Moleculargewichtes sich nur in geringerem Grade geltend machen kann. Dies ist, wie bereits früher erwähnt, auch bei den homologen Alkoholen und bei den homologen Fettsäuren ersichtlich. Dass aber nicht allein das Gewicht des Moleküls in Betracht kommt, sondern dass auch die Qualität desselben eine Rolle spielt, erkennt man leicht, wenn man erwägt, dass Alkohole bei gleichem Moleculargewicht die Rotation der Weinsäure in stärkerem Masse herabdrücken als Säuren (vergl. Propylalkohol und Essigsäure). In noch auffallenderer Weise tritt dies hervor, wenn man das Verhalten der Amidosäuren ins Auge fast. Die Amidosäuren zeigen nämlich ein allen bisher besprochenen inactiven Substanzen völlig entgegengesetztes Verhalten, indem durch dieselben die Rotation der Weinsäure nicht vermindert, sondern, und zwar in erheblichem Grade, vergrössert wird. In Folgendem sind die mit Glycocoll und Alanin erhaltenen Drehungswinkel, nebst den bei Anwendung der zugehörigen Säuren beobachteten zusammengestellt. Die Herstellung der einzelnen Lösungen erfolgte in der bei den gechlorten Säuren angegebenen Weise. Sie enthielten sämmtlich 10% Weinsäure.

Der für die entsprechende wässrige Weinsäurelösung beobachtete Drehungswinkel war

$$\alpha_D = 2.624.$$

d. Drehungswinkel $\alpha_D=2.624$ der wässerigen Lösung wird bei Gegenwart von	Moleculargewicht	Procentgehalt an Weinsäure	Procentgehalt an inactiver Säure	$\alpha_D^{20}$	Differenz gegen wässerige Lösung
Essigsäure.....	60	10	10	2.382	-0.242
Amidoessigs. ...	75	"	"	4.636	+0.012
Propionsäure....	74	"	"	2.298	-0.326
Amidopropions. .	89	"	"	4.304	+1.680

Der Einfluss der Amidogruppe ist unverkennbar. Während bei dem Übergange von Essigsäure zu Monochloressigsäure bei einer Moleculargewichtsdifferenz von 34.5 der Unterschied der Drehungswinkel  $-0.325^\circ$  beträgt, findet bei dem Übergange von Essigsäure zur Amidoessigsäure bei einer Moleculargewichtsdifferenz von 1.5 eine Erhöhung der Rotation um  $+2.254^\circ$  statt. Bei qualitativ ähnlichen Substanzen scheint, wie der Vergleich von Amidoessigsäure und Amidopropionsäure ergibt, wieder die reine Wirkung des Moleculargewichtes zur Geltung zu kommen, und zwar ist die durch Amidoessigsäure bewirkte Rotationsänderung erheblicher als die durch Amidopropionsäure hervorgerufene.

Die Erhöhung der Drehung der Weinsäure wird, soweit meine Untersuchungen bis jetzt reichen, durchwegs durch Substanzen von basischer Natur veranlasst, durch solche also, welche mit Weinsäure leicht Salze bilden. Über die einschlägigen Versuche, sowie über Versuche, bei denen durch den Einfluss inactiver Substanzen eine vollständige Umkehrung der Rotation der Weinsäure, und zwar eine erhebliche Linksdrehung erzielt worden ist, hoffe ich bald berichten zu können, und ich behalte mir eine Erörterung der Ursachen derartiger Wirkungen für diesen Zeitpunkt vor.

---