

bei dieser Methode stets zu hoch ausfallen und in Folge dessen der Werth der caustischen Soda immer zu gering angegeben wird, was für die Producenten von nicht unerheblichem Nachtheil ist, da der Werth der caustischen Soda sich nicht nach dem Gesamt-Titer, sondern lediglich nach dem Gehalt an Ätznatron bemisst, dürfte ebenfalls bekannt sein; man hat aber bis jetzt noch kein genaueres, vor allen Dingen mindestens ebenso einfach und schnell auszuführendes Verfahren der Bestimmung von Ätz- und kohlensaurer Alkalien neben einander gekannt.

Durch Versuche mit den verschiedensten Indicatoren sind wir nun zu dem Resultat gekommen, dass dies auf höchst einfache Weise folgendermassen ausgeführt werden kann.

Man titirt eine abgewogene, bez. gemessene Menge der Probe, welche erforderlichenfalls vorher in Wasser gelöst bez. verdünnt wurde, nach völligem Erkalten in der gewöhnlichen Weise mit Normalsäure unter Zusatz von einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung selbst bereiteter Rosolsäure (Z. anal. 1887 S. 583), bis ein Tropfen der Normalsäure eben eine deutliche Gelbfärbung hervorruft; man kann diesen Punkt sehr leicht und sehr scharf erkennen. Die verbrauchten cc geben den Gehalt an Ätznatron an. Beim nunmehrigen Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden bemerkt man, dass sehr bald wieder die frühere rothe Farbe eintritt. Durch weiteren Zusatz von Normalsäure unter beständigem Kochen bis zur bleibenden Gelbfärbung kann man nun leicht die Gesamt-Alkalität, und aus der Differenz beider den Gehalt an kohlensaurem Alkali erfahren.

Wir haben in unserem Laboratorium durch häufige Versuche die Zuverlässigkeit dieser Methode erprobt und dürfte sich deren Einführung ihrer leichten Ausführbarkeit wegen namentlich für die Laboratorien der Grossindustrie, speciell Sodafabriken, empfehlen.

Mittheilung aus der chemischen Versuchsstation zu Saarbrücken.

Über polaristrobometrisch-chemische Analyse.

Von

H. Landolt.

Vorbemerkungen. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens circularpolarisirender Substanzen, welche in einer Flüssigkeit ge-

löst sind, kommen bekanntlich folgende Grössen in Betracht:

- α der für einen bestimmten Lichtstrahl (gewöhnlich D) und bei einer bestimmten Temperatur (meist 20°) beobachtete Drehungswinkel der Lösung. (In Kreisgraden und Decimalen derselben ausgedrückt.)
- l die Länge der angewandten Röhre. (In Decimetern.)
- d das spezifische Gewicht der Lösung. (Meist bestimmt bei der Temperatur 20° und bezogen auf Wasser von 4°.)
- p der Procentgehalt d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gew.-Th. Lösung.
- q der Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel.
- $c = p/d$ die Concentration d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cc Lösung.

Die aus diesen Beobachtungen berechnete sogenannte spezifische Rotation:

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

gibt den Drehungswinkel an, welchen eine 1 dm lange Schicht der Lösung erzeugen würde, wenn in 1 cc derselben 1 g wirksame 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 p bez. der Concentration c . Zur Angabe der Grösse $[\alpha]$ gehört daher stets Auskunft über diese vier Punkte.

Die Zu- oder Abnahme, welche die spezifische Drehung fast aller circularpolarisirender Stoffe bei wechselnder Zusammensetzung der Lösungen zeigt und die von einer Veränderung der activen Molecüle 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 man¹⁾:

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

Die spezifische Drehung bei unendlicher Ver-

$$\begin{aligned}a &= A + 100 B + 10\,000 C \\b &= -B - 200 C \\c &= C \\A &= a + 100 b + 10\,000 c \\B &= -b - 200 c \\C &= c\end{aligned}\quad (5)$$

Formel (3) kann auch für Concentrationen und Formel (4) für Procentgehalte benutzt werden, wenn man das specifische Gewicht der Lösung kennt und $p = c : d$ bzw. $c = p d$ setzt.

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

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

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

$$[\alpha]_1 = a_1 + b_1 p + c_1 p^2,$$

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

$$a_1 = a (M : M_1) \quad b_1 = b (M : M_1)^2 \quad c_1 = c (M : M_1)^3 \quad (6)$$

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

$$1^0 \text{ Ventzke (weisses Licht)} = 0,3455 \text{ Kreisgrade (Natriumlicht)}$$

benutzt²⁾, welches Verf. früher aus der von Schmitz (Ber. deutsch. G. 1877 S. 1414) gegebenen Formel:

$$[\alpha]_D = 66,541 - 0,008415 \cdot c$$

abgeleitet hatte. Durch 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 zwei-

dünnung ergibt sich, wenn in Formel (2) $q = 100$ oder in Formel (3) $p = 0$ gesetzt wird. Hiernach ist

$$a = A + 100 B + 10\,000 C.$$

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

$$\begin{aligned}A + B(100 - p) + C(100 - p)^2 &= \\A + 100 B + 10\,000 C + bp + cp^2 &= \\a + b(100 - q) + c(100 - q)^2 &= \\a + 100 b + 10\,000 c + Bq + Cq^2 &= \end{aligned}$$

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

²⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen. S. 162.

tens verschiedene active Substanzen merkbar abweichende Zahlen geben. Die letztere Erscheinung wird offenbar durch die ungleiche Rotationsdispersion der Stoffe bedingt, welche bei der Aufhebung der Drehung des weissen Lichtes durch die Quarzkeile ins Spiel kommt. So ergaben eine Reihe theils von Rathgen, theils vom Verf. mit Lösungen verschiedenen Gehaltes angestellter Versuche die Zahlen:

1 Theilstrich Ventzke. (Gaslampe) =

	Kreisgrade (Na-Flamme)
Rohrzucker ³⁾	0,3465 \pm 0,0005
Milchzucker ⁴⁾	0,3452 \pm 0,0002
Traubenzucker	0,3448 \pm 0,0008
Invertzucker	0,3432 \pm 0,0007
Cholesterin (in Chloroform)	0,3416 \pm 0,0012
Terpentinöl	0,3494 \pm 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 annimmt, je nachdem man als Volumeinheit wahre Cubikcentimeter oder sogenannte Mohr'sche benutzt. Zur Ermittlung der specifischen Drehung activer Stoffe, d. h. bei wissenschaftlichen Untersuchungen, sind meist die ersteren zu Grunde gelegt und somit z. B. 100 cc-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 spec. Gew. bei 20° bezogen auf Wasser

³⁾ Aus der von Tollens (Ber. deutsch. G. 1877 S. 1403; 1884 S. 1751) gegebenen Formel:

$$[\alpha]_D = 66,386 + 0,015035 p - 0,0003986 p^2$$

ergibt sich, wenn $p = 23,680$, d. h. dem Procentgehalt einer Zuckerlösung von der Concentration 26,048 (M. cc) und dem spec. G. 1,1 bei 17,5° gesetzt wird:

$$1^0 \text{ Ventzke} = 0,3465 \text{ Kreisgrade (Strahl D).}$$

Die in der Folge S. 112 angeführte Formel:

$$[\alpha]_D = 66,670 - 0,0095 \cdot c,$$

in welcher die Concentrationen auf wahre Cubikcentimeter sich beziehen, liefert, da $c = 26,048$ (M. cc) dem Werthe 26,108 (w. cc) entspricht, die Beziehung:

$$1^0 \text{ Ventzke} = 0,3468 \text{ Kreisgrade (Strahl D).}$$

⁴⁾ Berechnet aus 17 Versuchen von Schmöger. Ber. deutsch. G. 1880 S. 1925.

von 4° bestimmt. In der Saccharimetrie haben dagegen 100 cc-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 Normallösung mit 26,048 g Zucker benutzt, deren Ablenkung an der Ventzke'schen Scala 100° betragen soll⁵⁾. 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 $p_{17,5}^{17,5}$) 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.

1. Lösungen, welche bloss aus einem activen Stoffe 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 anderseits in starkem Grade abhängig ist.

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

$$c = \frac{100 \alpha}{[\alpha]_1} \quad p = \frac{100 \alpha}{[\alpha]_{ld}} \quad (7)$$

Diese Formel kann aber auch bei den Stoffen Anwendung finden, deren specifische 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 Stoffen anwenden:

1. Rohrzucker. Die altbekannte Bestimmungsart mittels der Polarisationsapparate, speciell der optischen Saccharimeter, gründet sich auf die Annahme der vollständigen Proportionalität zwischen Drehung und Concentration. Wie aber die Untersuchun-

gen 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 Formeln⁶⁾:

$$[\alpha]_D^{20} = 66,67 - 0,0095 \cdot c \quad (\text{Wahre cc d}_{17,5}^{20})$$

$$[\alpha]_D^{20} = 66,82 - 0,0096 \cdot c \quad (\text{Mohr. cc d}_{17,5}^{20})$$

darstellen. Aus denselben folgt:

$$\text{für } c = 5 \quad 10 \quad 15 \quad 20 \quad 25 \quad 30$$

$$(\text{Wahre cc}) [\alpha] = 66,62 \quad 66,58 \quad 66,53 \quad 66,48 \quad 66,43 \quad 66,38$$

$$(\text{Mohr. cc}) [\alpha] = 66,78 \quad 66,73 \quad 66,68 \quad 66,63 \quad 66,58 \quad 66,51.$$

Nimmt man eine Mittelzahl und zwar:

$$[\alpha]_D^{20} = 66,5 \text{ für w. cc, } [\alpha]_D^{20} = 66,65 \text{ für M. cc,}$$

so erhält man aus dem beobachteten Drehungswinkel die Concentration durch:

$$c = 1,5038 \frac{\alpha}{1} \text{ für w. cc, } c = 1,5004 \frac{\alpha}{1} \text{ für M. cc,}$$

welche Formeln bei den extremen Zuckergehalten 5 und 30 die Abweichungen + 0,01 bez. — 0,05 vom wahren Werthe liefern.

Will man die Veränderung der specifischen Drehung in Rücksicht ziehen und also noch genauer rechnen, so lässt sich hierzu der von Schmitz⁷⁾ gegebene Ausdruck:

$$c = 0,75063 \alpha + 0,0000766 \alpha^2 \quad (\text{w. cc})$$

anwenden, in welchem α der für eine Schicht

⁶⁾ Die erste dieser Formeln wurde vom Verf. aus nachstehenden Beobachtungen von Tollens (Ber. deutsch. G. 1877 S. 1409; 1884 S. 1756) und Schmitz (Ber. deutsch. G. 1877 S. 1414) nach der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet:

c	$[\alpha]_D^{20}$ Beobachtung	$[\alpha]_D^{20}$ 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	66,460	— 0,019	S. Lösung No. IV.
27,711	66,397	66,405	+ 0,008	T. 1884. Lösung No. 10.

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 spec. G. $d_{17,5}^{20}$, Tollens dagegen $d_{17,5}^{20}$ genommen, welche Abweichung ausser Betracht gelassen werden kann. (S. Th. Thomsen. Ber. deutsch. G. 1881 S. 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.

⁷⁾ Z. Zucker 1879 S. 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.

⁵⁾ Dies gilt wenigstens für die in der optischen Werkstätte von Schmidt & Hänsch in Berlin hergestellten Saccharimeter.

von 2 dm beobachtete Drehungswinkel bedeutet.

2. Milchzucker. Die spezifische Drehung wässeriger Lösungen desselben hat Schmöger (Ber. deutsch. G. 1880 S. 1922) bis zu dem Procentgehalte 36 ($c = 41,5$) vollständig constant gefunden, und er gibt für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ den Werth:

$$[\alpha]_D^{20} = 52,53^0 \text{ (w. cc d}_4^{20}\text{)}.$$

Durch Temperaturerhöhung vermindert sich die Drehung, und zwar nimmt in der Nähe von 20^0 der obige Werth für je 1^0 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 100^0 entwässerten Zucker in kaltem Wasser, so zeigt die Flüssigkeit anfangs eine niedrigere Drehung als die normale, und geht bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden, beim Erhitzen sofort in diese über.

3. Maltose. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rechtsdrehend. Meissl (J. pr. Chem. 25 S. 114) gibt für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Procentgehalt wässeriger Lösungen und deren Temperatur die Formel: $[\alpha]_D^{17,5} = 140,375 - 0,01837 \cdot p - 0,095 t$ (w. cc. $d_4^{17,5}$), welche für $p = 5$ bis 35 und $t = 15$ bis 35^0 gilt. Hieraus folgt, wenn $t = 20^0$ genommen wird:

$$\begin{array}{ccccc} \text{für } p = & 5 & 10 & 15 & 20 & 25 \\ [\alpha] = & 138,38 & 138,29 & 138,20 & 138,11 & 138,02 \\ & \text{für } p = & 30 & 35 & & \\ & [\alpha] = & 137,92 & 137,83. & & \end{array}$$

In Folge der verhältnissmässig geringen Änderung 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). $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. Rechtsdrehend. Für die spezifische Drehung wässeriger Lösungen fanden: a) Scheibler (Ber. deutsch. G. 1885 S. 1779) mittels des Quarzkeil-Saccharimeters $[\alpha]_D^{17,5} = 103,9$ bis $104,0$ für $c = 5$ bis 16. b) Tollens (das. 1885 S. 2616) mittels Halbschattenapparat und Natriumlicht $[\alpha]_D^{20} = 104,44$ und $104,0$ für $c = 10$. c) Rieschbiel und Tollens (Lieb. Ann. 232 S. 169) $[\alpha]_D^{20} = 102,41$; $103,17$; $104,39$; $104,9$ für $c = 10$. d) von Lippmann (Z. Zucker. 1886 S. 133) $[\alpha]_D = 104,96$ für $p = 2,67$. e) Endlich berechnet Tollens (Lieb. Ann. 232 S. 170) aus Angaben von Loiseau $[\alpha]_D = 105,7$ und von Ritthausen $[\alpha]_D = 104,0$.

Aus allen diesen Angaben geht hervor, dass die spezifische Drehung jedenfalls sehr

wenig von der Concentration abhängig ist und für dieselbe im Mittel gesetzt werden kann:

$$[\alpha]_D^{20} = 104,5.$$

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

5. Dextrose. Für die Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Dextroseanhydrids mit dem Procentgehalt der Lösungen ist von Tollens⁸⁾ die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 52,50 + 0,0188 \cdot p + 0,00052 \cdot p^2 \text{ (w. cc. d}_4^{20}\text{)}$$

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 cc kann constant

$$[\alpha]_D^{20} = 53,0$$

gesetzt werden. Für grössere Concentrationen liefert eine vom Verf. neu berechnete Formel:

$$p = 0,948 \cdot \alpha - 0,0032 \cdot \alpha^2$$

in welcher α den Drehungswinkel für 2 dm Rohrlänge bezeichnet, genauere Resultate⁹⁾.

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 wässeriger Lösungen vermehrt sich bei Zunahme der Concentration und ferner wird sie mit steigender Temperatur kleiner. Die einzig zuverlässigen Versuche sind die von Herzfeld (Z. Zucker. 1884 S. 445; 1886 S. 114) und Winter (das. 1887 S. 797) angestellten, zu welchen krystallisirte aus Inulin gewonnene Lävulose gedient hatte. Aus denselben folgt, dass die Abhängigkeit der spe-

⁸⁾ Ber. deutsch. G. 1884 S. 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 Proc. abgeleitet worden; für Lösungen unter 30 Proc. genügt der obige einfachere Ausdruck.

Für Dextroshydrat ergibt sich durch Umrechnung nach Formel (6), wobei $M : M_1 = 180 : 198 = 0,90909$ ist:

$$[\alpha]_D^{20} = 47,73 + 0,015534 \cdot p + 0,0003883 \cdot p^2.$$

⁹⁾ Dieselbe schliesst sich beispielsweise einigen Beobachtungen von Tollens (Ber. deutsch. G. 1876 S. 1535; 1884 S. 2236) in folgender Weise an:

α für 2 dm	p berechnet Proc.	p angewandt Proc.	d'
19,94	17,63	17,60	+ 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

cifischen Drehung von dem Procentgehalte bei der Temperatur 20° durch¹⁰⁾:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -69,53 - 0,0935 \cdot p \quad (\text{w. cc d}_4^{20})$$

ausgedrückt werden kann, wonach man hat:

$$\text{für } p = \begin{array}{cccc} 5 & 10 & 15 & 20 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -70,00 & -70,47 & -70,93 & -71,40 \end{array}$$

$$\text{für } p = \begin{array}{cc} 25 & 30 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -71,87 & -72,34. \end{array}$$

Über den Einfluss der Wärme auf das Drehungsvermögen der Lävuloselösungen liegen Versuche von Herzfeld (Z. Zucker. 1884 S. 444) vor, nach welchen zwischen 20° und 40° für eine Temperaturzunahme von 1° die Werthe von $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ sich um je 0,5 verkleinern, und zwar gilt diese Zahl ziemlich gleichmässig für alle Procentgehalte zwischen 10 und 40.

Nach Winter (das. 1887 S. 807) besitzt die Lävulose gelöst in absolutem Alkohol eine viel niedrigere spezifische Drehung, nämlich $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -47,0$ für $p = 7,78$.

7. Invertzucker. Die spezifische 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 Gubbe (Ber. deutsch. G. 1885 S. 2207) Versuche mit Flüssigkeiten angestellt, welche durch mehrstündiges Erhitzen von Rohrzuckerlösungen mit Oxalsäure auf 60° erhalten worden waren, und die auf je 100 Th. Invertzucker 1 Theil jener Säure enthielten. Bei der Temperatur 20° wurde für die Abhängigkeit vom Procentgehalt an Wasser gefunden:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,305 + 0,01648 \cdot q + 0,000221 \cdot q^2$$

(w. cc d₄²⁰),

welche Formel bezogen auf p übergeht in:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19,447 - 0,06068 \cdot p + 0,000221 \cdot p^2.$$

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

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19,657 - 0,0361 \cdot c \quad (\text{w. cc d}_4^{20})$$

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

$$\text{für } c = \begin{array}{cccc} 5 & 10 & 15 & 20 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19,84 & -20,02 & -20,20 & -20,38 \end{array}$$

$$\text{für } c = \begin{array}{cc} 25 & 30 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20,56 & -20,74. \end{array}$$

b) Die Temperatur. Die spezifische

Drehung nimmt mit steigender Temperatur stark ab, und zwar nach Tuchschnid (J. pr. Ch. 2 S. 235) zwischen 5 und 35° für je 1° um $0,32$, wenn $c = 17,21$. Gubbe gibt die genaueren Ausdrücke:

$$\text{für } t = 0^{\circ} \text{ bis } 30^{\circ} \\ [\alpha]_{\text{D}}^t = [\alpha]_{\text{D}}^{20} + 0,3041 (t - 20) + 0,00165 (t - 20)^2,$$

$$\text{für } t = 20 \text{ bis } 100^{\circ} \\ [\alpha]_{\text{D}}^t = [\alpha]_{\text{D}}^{20} + 0,3246 (t - 20) + 0,00021 (t - 20)^2.$$

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 9 proc. 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 Vol.-Proc. concentrirter Salzsäure (sp. G. 1,188 = 38 Proc. HCl) 15 Minuten lang auf 67 bis 70° erwärmt und dann rasch abgekühlt (Z. 2 S. 138). Erhitzt man länger oder höher, so vermindert sich die Drehung in Folge beginnender Zersetzung.

e) Ferner erleidet der Invertzucker eine Veränderung des Drehungsvermögens, wenn reine säurefreie Lösungen im Vacuum bis zur Syrupdicke abgedampft werden, und zwar zufolge theilweiser 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 bis 70° . (Z. Zucker. 1886 S. 344; 1887 S. 908.)

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

8. Galactose (Lactose). Rechtsdrehend. Für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung wässriger Lösungen von deren Procentgehalt und Temperatur hat Meissl (J. pr. Ch. 22 S. 97) gefunden:

$$[\alpha]_{\text{D}}^t = 88,883 + 0,0785 \cdot p - 0,209 \cdot t \quad (\text{w. cc d}_4^{17,5}),$$

¹⁰⁾ Herzfeld hatte die Formel:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -77,81 + 0,0935 \cdot q$$

gegeben, woraus durch Umrechnung auf p und Berücksichtigung der neueren Versuche von Winter, welche für $p = 20$ zu dem Werthe $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -71,4$ führten, der oben angegebene Ausdruck sich ableitet.

welcher Ausdruck für $p = 5$ bis 35 , und $t = 10^0$ bis 30^0 gilt.

Rindell (N. Z. f. Rübenz. 4 S. 170) gibt die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 83,037 + 0,199 \cdot p - (0,276 - 0,0025 \cdot p) \cdot t \quad (\text{M. cc?}),$$

geltend für $p = 11$ bis 20 und $t = 4^0$ bis 40^0 . 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 cc $81,07$ gibt.

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: $c = 100 \alpha : [\alpha]$ nicht mehr anwendbar ist, so müssen andere Rechnungsverfahren eingeschlagen werden. In allen denjenigen Fällen, in welchen die Veränderlichkeit der specifischen Drehung sich durch eine lineare Gleichung ausdrückt und also die dritten Glieder der Formeln (3) und (4) nicht auftreten, kann man den Gehalt einer Lösung finden, indem man setzt:

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

letzteren Gleichungen lassen sich auch dann anwenden, wenn die Änderung der specifischen Drehung der Verbindung einer Curve entspricht und also die Formeln (3) und (4) dreigliedrig auftreten.

Als Beispiel folgt zunächst eine Reihe Mischungen von Nicotin und Alkohol (Lieb. Ann. 189 S. 320). 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:

$$[\alpha]_D^{20} = -138,59 - 0,2224 \cdot p \quad (\text{w. cc } d_4^{20}),$$

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

$$p = +311,58 - \sqrt{97082,5 - 449,64 \cdot \frac{\alpha}{ld}}.$$

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

$$c = 0,704 \frac{\alpha}{l} - 0,000525 \left(\frac{\alpha}{l} \right)^2.$$

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

Beob. Drehung α für $l=1 \text{ dm}$	d_4^{20}	Wirklicher Proc. Gehalt an Nicotin	p gefunden	δ	Wirkliche Con- centration	c gefunden	δ
17,47 ^o	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

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

Möglicherweise ist diese Art der Nicotinbestimmung auf Tabak anwendbar.

In gleicher Weise kann polaristrobometrisch die Menge von Campher in alkoholischen Lösungen bestimmt werden. Wie sich aus früher vom Verf. angestellten Versuchen (das. S. 333) berechnen lässt, ist die starke Zunahme, welche die specifische Drehung dieser Substanz mit steigender Concentration erfährt, durch:

$$[\alpha]_D^{20} = 41,982 + 0,11824 \cdot c \quad (\text{w. cc } d_4^{20})$$

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 $l=2,198$ dm	Wirk- liche Concen- tration	Gefun- den c Formel I	δ	Gefun- den c Formel II	δ
7,38 ⁰	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

Statt der obigen Art der Gehaltsberechnung lässt sich auch ein allmähliches Näherungsverfahren anwenden, darin bestehend, dass man zuerst in $c = \frac{100 \alpha}{[\alpha]}$ 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.

2. Lösungen einer activen Substanz in zwei inactiven Flüssigkeiten. Die specifische Drehung fast aller activer Stoffe wird bekanntlich durch verschiedene Lösungsmittel in ungleicher Weise verändert. Drückt man die Einzelwirkungen zweier Flüssigkeiten durch:

$$[\alpha] = A + Bq \quad \text{und} \quad [\alpha]_1 = A + B_1q$$

aus, wobei die Constante A, welche die specifische Drehung der reinen activen Substanz bezeichnet, übereinstimmend sein muss, so liesse sich, wenn q und q_1 die Gewichtsmengen der beiden Flüssigkeiten in 100 Th. 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 Änderung 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 specifische 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 Nar-

cotin beobachtet worden, für welches Hesse (Lieb. Ann. 176 S. 192) unter Anwendung nahezu gleicher Concentrationen ($c = 0,74$ bis 2) fand:

Lösung in Alkohol von 97 Vol. Proc. $[\alpha]_D = -185,0$,
Lösung in Chloroform - - - - - 207,4,
Lösung in einer Mischung aus
1 Vol. Th. Alkohol und
2 Vol. Th. Chloroform - - - - - 191,5.

Über Erhöhung der specifischen Drehung bei Anwendung gemischter Lösungsmittel liegen folgende Angaben vor:

Cinchonidin gibt nach Hesse (das. S. 219) bei der Concentration $c = 2$:

gelöst in Alkohol von 97 Vol. Proc. $[\alpha]_D = -106,9$
- - Chloroform - - - - - 83,9
- - Alkohol-Chloroform (1:2) - - - - - 108,9

Für wasserfreies Cinchonidinnitrat und -chlorhydrat erhielt Oudemans (Lieb. Ann. 182 S. 49) 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. Proc. Alkohol + 20 G. Proc. Wasser	- - 127,0	- 128,7
89 G. Proc. Alkohol + 11 G. Proc. Wasser	- - 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. Proc. - - - - - 213,0

Bei Lösungen von Chininchlorhydrat (mit 2 H₂O) in Gemengen von Alkohol und Wasser hat Hesse die Änderung 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:

$q = 0$ (Wasser)	20	40	50	60
$[\alpha]_D = -$	138,8	166,6	182,8	187,5
$q = 0$ (Wasser)	70	80	85	90
$[\alpha]_D = -$	182,3	174,8	168,3	160,8

Ferner hat Oudemans (Lieb. Ann. 166 S. 71) folgende Beobachtungen über die specifische Drehung des Cinchonins in Mischungen aus Chloroform und Alkohol mitgetheilt:

Chloroform	¹ 100,00	² 99,66	³ 98,74	⁴ 94,48	⁵ 86,95
Alkohol	0,00	0,34	1,26	5,52	13,05
$[\alpha]_D =$	+ 212,0	216,3	226,4	236,6	237,0
Chloroform	⁶ 82,26	⁷ 65,00	⁸ 44,29	⁹ 27,54	¹⁰ 17,02
Alkohol	17,74	35,00	55,71	72,46	82,98
$[\alpha]_D =$	+ 234,7	229,5	226,6	227,6	227,8

Chloroform	11
Alkohol	0,00
$[\alpha]_D =$	100,00
	+ 228,0

Hier tritt wieder ein Maximum auf, welches, wie durch graphische Interpolation gefunden wurde, bei der Mischung mit 10 Proc. 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 Änderung der specifischen Drehung erfolgt, während, wenn umgekehrt in einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur $\frac{1}{200}$ des letztern durch Alkohol ersetzt wird, dadurch schon eine Erhöhung um 4^0 eintritt.

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

Besitzt dagegen das gewünschte Lösungsmittel eine feste 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. Proc. und 2 Vol. Th. Chloroform zur Lösung von Alkaloiden benutzt.

Von Verbindungen, bei denen bestimmt nachgewiesen ist, dass ihr Drehungsvermögen durch gemischte Lösungsmittel fast gar nicht verändert wird, lässt sich bloss der Rohrzucker nennen. Nach Seyferth (N. Z. f. Rübenz. 3 S. 130) soll eine specifische Drehung in verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser völlig constant bleiben, während dagegen Tollens (Ber. deutsch. G. 1880 S. 2297) findet, dass Alkohol eine kleine Vermehrung bewirkt; ebenso auch Methylalkohol und Aceton in etwas stärkerem Maasse. Bei Anwendung 10 proc. 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: Äthylalkohol und Wasser	- 66,827
- - - Aceton und Wasser	- 67,396
- - - Methylalkohol und Wasser	- 68,628

[Schluss folgt.]

Rechts polarisirender Naturhonig.

Von

R. Bensemann.

Im Laufe des Sommers 1887 wurde mir behördlicherseits ein Honig zur Untersuchung übergeben; derselbe war fast farblos, klar und durchsichtig, sehr süß und wenig aromatisch, durchweg dickflüssig, ohne jede Spur von Krystallisation. Auf den ersten Blick hin glaubte ich hier einen mit Stärkesyrup vermischten Honig vor mir zu haben. Eine vorläufige Prüfung ergab, dass der Honig vollkommen löslich in Wasser war, dass in einer concentrirten wässerigen Lösung desselben auf Zusatz von Alkohol nur Spuren einer Trübung entstanden, und dass der Honig rechts polarisirte; Blütenstaub enthielt derselbe in sehr geringer Menge, so dass mikroskopisch nur vereinzelte Pollenkörper nachgewiesen werden konnten. Darauf vermuthete ich nun in dem vorliegenden Honig ein aus Rohrzucker hergestelltes Kunstproduct, wie es beispielsweise von Hehner (Repert. 1886 S. 41) beschrieben wird, oder doch ein Gemisch eines solchen Kunstproductes mit echtem Honig.

Eine ausführlichere Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung des Honigs (I):

Wasser	22,61
Aschenbestandtheile	0,09
Lävulose und Dextrose	64,33
Saccharose	12,59
	99,62

Specifisches Drehungsvermögen für Natriumlicht = $3,74^0$ rechts.

In Rücksicht auf den hohen Gehalt an Saccharose glaubte ich den vorliegenden Honig nunmehr als einen mit Rohrzucker versetzten Honig ansprechen zu dürfen. Die Handlung, aus welcher der Honig entnommen war, wandte sich jetzt an die Imkerei, aus welcher sie den Honig bezogen hatte; der Inhaber letzterer versicherte mit Bestimmtheit, der Honig sei reiner, d. h. lediglich von Bienen producirter Naturhonig, und erklärte sich bereit, zu beweisen, dass ein derartiger Honig von seinen Bienen producirt wurde.

Zu dem Ende übergab mir derselbe eine unverletzte, noch fest im Rahmen sitzende, vollständig mit Honig gefüllte und vollständig gedeckelte Wabe und beauftragte mich, den in dieser Wabe befindlichen Honig selbst auszulassen und zu untersuchen. Dass die betreffende Wabe nicht etwa von Menschenhand, sondern wirklich von Bienen mit Honig gefüllt und gedeckelt gewesen ist, wage ich nicht eher zu bezweifeln, als bis mir Jemand gezeigt hat, dass Menschenhände in dieser