

III

cc	Alkohol	50 cc zurücktitriert mit		cc
	Specif. Gewicht	Schwefelsäure		
A 80	0,920 (50 Proc.)	7,6	7,6	
B 80	-	7,5	7,5	
D 80	-	7,6	7,55	
L 80	-	7,6	7,55	
M 100	-	7,4	7,4	2 Tage später
K 70	-	7,75	7,75	wieder 50 cc
F 85	0,895 (60 Proc.)	7,2	7,2	titriert.
J 80	-	7,1	7,15	6,8 cc
J 120	0,927 (46 Proc.)	7,2	7,15	6,8
H 100	-	7,35	7,35	7,0
N 110	-	7,25	7,25	6,95

Titer: 50 cc Baryt = 50,7 cc Schwefelsäure = 1,598558 g BaO.

1 cc Schwefelsäure = 0,031546 g BaO.

übereinstimmende Resultate. So sind bei J in Tabelle III das eine Mal 19,2 Proc. Alkohol, das andere Mal 22,1 Proc. Alkohol vorhanden. Wird die Vorschrift, nach welcher 50 cc 45 proc. Alkohols anzuwenden sind, streng eingehalten, so kommt man dem wirklichen Stärkegehalt jedenfalls am nächsten. Es dürfte aber sehr schwer oder unmöglich sein, für den Alkoholzusatz diejenige Grenze festzustellen, bei welcher die Barytstärke vollständig ausgefällt ist und sich keine anderen Baryumverbindungen abscheiden.

Bremen, Februar 1888.

Über polaristrobometrisch-chemische Analyse.

Von

H. Landolt.

[Schluss v. S. 117.]

3. Lösungen zweier activer Stoffe in einer inactiven Flüssigkeit. Unter diesen Verhältnissen wird erstens Einwirkung des Lösungsmittels auf die specifische Drehung jeder der beiden activen Stoffe stattfinden und zweitens können sich die letzteren auch unter einander beeinflussen.

Eine quantitative Bestimmung der zwei Stoffe ist nur dann möglich, wenn die bezeichneten Wirkungen so schwach sind, dass sie ausser Betracht fallen, und daher die specifischen 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 Gesammtgewicht der beiden Stoffe bekannt ist oder nicht.

A. Es soll eine feste, nur aus zwei activen Bestandtheilen zusammengesetzte Substanz vorliegen. Man wählt von derselben g Gramme ab, löst zu 100 cc, bestimmt in einer Röhre von 1 dm Länge den Drehungswinkel α , und berechnet hieraus die specifische Drehung $[\alpha] = (100 \alpha) : 1 \cdot g$. Enthält das Gemenge x Procante des einen Bestandtheils, dessen specifische Drehung $[\alpha]_x$ sein soll und y = 100 - x Procante des anderen Bestandtheils mit der specifischen Drehung $[\alpha]_y$, so ist:

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

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 folgen einige Mischungen von Rohrzucker und Raffinose, für welche Creydt (Z. 2 S. 138) folgende Ablenkungen am Venzke'schen Saccharimeter und daraus durch Multiplication mit 0,3465 berechnete Drehungswinkel α_D gefunden hat:

Rohrzucker	Raffinose	In 100 cc gelöst 20 g einer Mischung von		Beobachtete Ablenkung für die Rohrlänge 1 = 2 dm	Specifische Drehung der Mischung $[\alpha]$
		Venzke-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 specifische Drehungen als constant an:

$$\text{Rohrzucker } [\alpha]_D = + 66,5 = [\alpha]_x$$

$$\text{Raffinose } [\alpha]_D = + 104,5 = [\alpha]_y$$

so ergibt sich für den Procentgehalt an Rohrzucker in:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Mischung} & \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} \\ & 80,21 & 84,76 & 90,05 & 94,92 \text{ Proc.} \\ \text{statt:} & 80 & 85 & 90 & 95 \text{ Proc.} \\ \text{Diff.:} & +0,21 & -0,24 & +0,05 & -0,08. \end{array}$$

Wollte man die Rechnung mit Venzke'schen Graden durchführen, so müssten die angegebenen specifischen Drehungen für Rohrzucker und Raffinose durch 0,3465 dividirt werden.

Wenn die specifischen Drehungen der betreffenden Stoffe sich nicht als constant ansehen lassen, aber ihre Änderung 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 (Lieb. Ann. 182 S. 148) 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 cc gelöst worden waren, die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -71,87$.

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

$$\begin{aligned} \text{Chininsulfat } [\alpha]_D &= -164,85 + 0,31 \cdot c \\ \text{Conchininsulfat } [\alpha]_D &= +212,0 - 0,8 \cdot c. \end{aligned}$$

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 Proc., 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 diesem Verfahren in manchen Fällen befriedigende Resultate erhalten. Auch Oudemans (Lieb. Ann. 182 S. 63 und 65) sowie Rozsnyay¹⁾ haben dieselbe zur Analyse von Gemengen verschiedener China-Alkaloide mit Erfolg benutzt.

B. Das Gesamtgewicht der beiden activen Verbindungen soll nicht bekannt sein, und man hat entweder die Anzahl Gramme derselben in 100 cc 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 Clerget (Ann. chim. phys. [1849] 26 S. 175) 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 Stoffe in eine neue active Verbindung über, der andere bleibt unverändert.

Bezeichnungen:

c_1 und c_{11} , die zu suchenden Concentrationen der beiden Stoffe, $[\alpha]_1$ und $[\alpha]_{11}$, ihre spezifischen Drehungen,

$[\alpha]_{11}$, die spezifische Drehung des Umwandlungsproductes,

k die aus der chemischen Reactionsgleichung berechnete Menge des Abkömmings, welche aus 1 Gew. Th. der veränderlichen 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 $[\alpha]_{11}$, und k auf den Bestandtheil mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_1$ bezieht, die zwei Gleichungen:

$$[\alpha]_1 c_1 + [\alpha]_{11} c_{11} = \frac{100 \cdot \alpha}{l(c_1 + c_{11})} \cdot (c_1 + c_{11})$$

$$[\alpha]_{11} k c_1 + [\alpha]_1 c_{11} = \frac{100 \cdot \alpha_1}{l(k c_1 + c_{11})} \cdot (k c_1 + c_{11}),$$

woraus sich ergibt:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{100(\alpha - \alpha_1)}{l([\alpha]_1 - [\alpha]_{11} k)} \\ c_{11} &= \frac{100([\alpha]_1 \alpha_1 - [\alpha]_{11} k \alpha)}{l[\alpha]_{11} ([\alpha]_1 - [\alpha]_{11} k)} \end{aligned} \quad (12)$$

Die Rechnung kann auch auf folgende Weise geführt werden: Man leitet aus der spezifischen Drehung jeder Substanz mittels der Formel: $\alpha = \frac{[\alpha]_1 c}{100}$ den Drehungswinkel ab, welcher einer Lösung von der Concentration 1 in einer Röhre von gegebener Länge (2 dm) zukommt. Bezeichne nun: Φ_1 und Φ_{11} die so gefundene Drehungswinkel der beiden Stoffe, 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:

$$\text{vor der Inversion } \Phi_1 c_1 + \Phi_{11} c_{11} = \alpha$$

$$\text{nach der Inversion } \varrho k c_1 + \Phi_{11} c_{11} = \alpha_1,$$

welche zu den Formeln führen:

$$c_1 = (\alpha - \alpha_1) : (\Phi_1 - \varrho k) \quad (13)$$

$$c_{11} = \frac{\Phi_1 \alpha_1 - \varrho k \alpha}{\Phi_{11} (\Phi_1 - \varrho k)} \text{ oder } = \frac{\alpha - \Phi_1 c_1}{\Phi_{11}}$$

Sind die spezifischen Drehungen der betreffenden Substanz, und demnach auch die Winkel Φ_1 , Φ_{11} , ϱ nicht fest, so hat man erst mit Hülfe mittlerer Werthe die Concentra-

¹⁾ M. Rozsnyay, Studien über die qualitative und quantitative chemische Analyse der China-Alkaloide mit Hülfe des Mikroskops und Polarimeters. Arad 1878.

tionen c_1 und c_n , annähernd zu bestimmen, und sodann die aus den zugehörigen Formeln $[\alpha] = \alpha_1 + \beta c$ gewonnenen Zahlen abermals in die obigen Gleichungen einzusetzen.

Wenn die specifische Drehung des Umwandlungsproductes sich nicht angeben lässt, indem das letztere vielleicht ein Gemenge verschiedener Stoffe ist, so muss durch Versuche ermittelt werden, welcher Drehungswinkel einer bestimmten Menge der ursprünglichen Substanz nach Vollendung der chemischen Reaction entspricht. Dieser Winkel, berechnet auf die Concentration von 1 g in 100 cc, 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 der ursprünglichen activen Verbindung 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 Stoffe 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 das Clerget'sche Verfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker. Dasselbe besteht bekanntlich darin, dass man, nachdem der Drehungswinkel α der ursprünglichen Lösung ermittelt worden ist, 50 cc derselben in einem 50/55 oder auch 100 cc-Kölbchen mit 5 cc concentrirter Salzsäure 15 Minuten auf 67 bis 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 Beobachtungsrohren 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:

$[\alpha] = + 66,5$ als spec. Drehung $[\alpha]_D$ des Rohrzuckers, woraus sich ergibt:
 $\varphi_1 = + 1,33$ für den Drehungswinkel, welchen 1 g Zucker in 100 cc im 2 dm Rohr erzeugt.
 $[\alpha]_n = - 20,0$ als mittlere spec. Drehung $[\alpha]_D$ des Invertzuckers in verdünnten Lösungen bei 20°. Daraus folgt:
 $\varphi_n = - 0,4$ 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 $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ liefert.
 $[\alpha]_m$ ist unter den gegebenen Verhältnissen $= [\alpha]_n$, und: $\varrho = \varphi_n$.

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 erhält man zur Berechnung der Anzahl Gramme Rohrzucker $c_1 = r$ und Invertzucker $c_n = i$ in 100 cc der ursprünglichen Lösung die Formeln:

$$r = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,75} = 0,5714 S = \frac{4S}{7}$$

$$i = -0,6015 \cdot \alpha - 1,9 \cdot \alpha_1 = \frac{\alpha - 1,33 \cdot \alpha_1}{-0,4}$$

Vorausgesetzt, dass man über das Drehungsvermögen des in der Mischung vorhandenen Invertzuckers sicher ist, können nach diesem Verfahren ganz befriedigende Resultate erhalten werden. Zur Prüfung derselben hat Rathgen im Laboratorium des Verf. folgende Versuche ausgeführt, bei welchen die Herstellung der Gemenge in der Weise geschah, dass man in ein 100 cc-Kölbchen erst eine gewisse Menge Rohrzucker einwog, diese durch Behandlung mit Salzsäure invertierte, sodann nach Neutralisation mit Natriumcarbonat eine gewogene Menge Rohrzucker zugab und schliesslich bis zur Marke verdünnte. Die Polarisationen wurden mittels eines Lippich'schen Halbschattenapparates bei der Temperatur 20° vorgenommen.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, gibt 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:

$$\begin{array}{cccccc} \text{Lösung No.} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \delta & -0,15 & -0,07 & +0,09 & +0,08 & -0,13 \\ & +0,30 & -0,13 & +0,11 & +0,34 & +0,22 \end{array}$$

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

No.	Angewandt in 100 cc Lösung		Beobacht. Drehungs- winkel für l = 2 dm		Gefunden Rohr- zucker	δ	Gefunden Invert- zucker	δ
	Rohr- zucker g	Invert- zucker g	Ursprungl. Lösung α	Nach der Inversion 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 cc 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:

$$R = (100 S) : (144 - \frac{1}{2} t),$$

welche die Procente Rohrzucker in der Trockensubstanz angibt, 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° polarisieren. Neuere Versuche haben aber gezeigt, dass diese Zahl entschieden zu hoch ist, denn es fanden dafür unter Anwendung möglichst sorgfältig hergestellter Lösungen, Creydt: — 32,22; 31,65; 31,95. Rathgen: — 32,5; 32,1; 32,8; 33,0; 32,45; 33,2. Das Mittel dieser Beobachtungen ist: — 32,4, und behält man die Änderung um $\frac{1}{2}$ Theilstrich für 1° Temperatur bei, was nach den Versuchen von Tuchschmid (J. pr. Ch. 2 S. 235) und Gubbe bei nicht zu grossen Abweichungen von 20° zulässig ist, so ergibt sich als berichtigte Clerget'sche Formel:

$$R = (100 S) : (142,4 - \frac{1}{2} t).$$

Bei der Untersuchung technischer Produkte, wie Rohrzucker oder Melassen, bietet jedoch das Inversionsverfahren stets eine gewisse Unsicherheit, da man die Natur des vorhandenen Invertzuckers nicht kennt, derselbe aber, wie früher erwähnt, bedeutende Verschiedenheiten in seinem Drehungsvermögen besitzen kann. Hierdurch wird

möglichlicherweise die direkte Polarisation mit Fehlern behaftet, während die zweite richtig ausfallen muss, da nach der Behandlung mit Salzsäure der Invertzucker seine normale Drehung annimmt.

Wenn eine Lösung neben Rohrzucker und Invertzucker noch andere rechts oder links drehende Stoffe 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 (Chem. N. 45 S. 150). Denn bezeichnet:

D die ursprüngliche Polarisation der Mischung,
D₁ die Drehung nach der Inversion,
+ R den Drehungsanteil des Rohrzuckers,
— J — ursprünglich vorhandenen Invertzuckers,
+ G den Drehungsanteil der rechts activen Nebenbestandtheile,
— H den Drehungsanteil der links activen Nebenbestandtheile,
— i den Drehungsanteil 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): $\alpha - \alpha_1 = (\Phi_1 c_1) - (\varrho k c_1)$, 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 Bittmann (Z. Zucker. 1882 S. 769) fanden, wird Dextrin 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 Reaktionen zu Hilfe, so ist damit

eine weitere Ausdehnung der Methode möglich.

b) Bei der chemischen Behandlung werden beide Stoffe in neue active Verbindungen übergeführt. Sind folgende Größen entweder aus den gegebenen spezifischen Drehungen berechnet, oder wo diese fehlen, durch Versuche bestimmt worden:

Φ_1 der Drehungswinkel, welchen 1 g der Verbindung A, gelöst zu 100 cc, in einer Röhre von ldm Länge hervorbringt.

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

Φ_n und ϱ_n die nämlichen Winkel in Bezug auf den anderen Stoff B,

und bedeuten c_1 und c_n die entsprechenden unbekannten 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:

$$\begin{aligned}\Phi_1 c_1 + \Phi_n c_n &= \alpha \\ \varrho_1 c_1 + \varrho_n c_n &= \alpha_1\end{aligned}$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= (\varrho_n \alpha - \Phi_n \alpha_1) : (\varrho_n \Phi_1 - \varrho_1 \Phi_n) \\ \alpha_n &= (\varrho_1 \alpha - \Phi_1 \alpha_1) : (\varrho_1 \Phi_n - \varrho_n \Phi_1).\end{aligned}\quad (14)$$

Ein Fall dieser Art ist von Creydt (Z. 2 S. 138) 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 Tollen (Z. Zucker. 1887 S. 17) in ein rechtsdrehendes Gemenge von Galaktose und Lävulose über. Der Rechnung lassen sich nachstehende Zahlen zu Grunde legen, welche auf $l=2$ dm, $t=20^\circ$ und den Strahl D sich beziehen:

$\Phi_1 = +1,33^\circ$ 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

spezifischen Drehung des Invertzuckers bei der Concentration $c=15$, wo $[\alpha]_D = -20,2$ ist, und dem Verhältnisse 1,0526 g Invertzucker = 1 g Rohrzucker.

$\Phi_n = +2,09^\circ$ als Drehungswinkel für 1 g Raffinose, abgeleitet aus $[\alpha]_D = +104,5$.

$\varrho_n = +1,06^\circ$ als Winkel für 1 g invertirter Raffinose, berechnet aus Φ_n 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 Stoffe in 100 cc die Formeln:

$$\begin{aligned}\text{Rohrzucker } c_1 &= (1,06 \alpha - 2,09 \alpha_1) : 2,298 \\ \text{Raffinose } c_n &= (0,425 \alpha + 1,33 \alpha_1) : 2,298\end{aligned}$$

Bei den von Creydt ausgeführten Versuchen wurde die Inversion durch 15 Minuten langes Erwärmen von 50 cc der Lösungen mit 5 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,188 (38 Proc. HCl) bewirkt und nach Verdünnung auf 100 cc die Ablenkung mittels eines Venzke'schen Saccharimeters bei 20° bestimmt. Zur Umrechnung auf Kreisgrade hat Landolt 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		Ablenkung im 2 dm Rohr			
100 cc		vor der Inversion		nach der Inversion	
Rohrzucker g	Raffinose g	Grade Venzke	Kreis- grade α	Grade Venzke	Kreis- grade α_1
16	4	+ 85,45	+ 29,608	7,72	- 2,663
17	3	+ 83,45	+ 28,915	- 11,68	- 4,030
18	2	+ 81,13	+ 28,112	- 16,05	- 5,537
19	1	+ 79,00	+ 27,374	- 20,64	- 7,121

Rechnung.

Gefunden in 100 cc Lösung				In 100 Th. Trockensubstanz		Creydt's Formel		Angewandte Procente	
Rohrzucker	δ	Raffinose	δ	Rohrzucker	Raffinose	Rohrzucker	Raffinose	Rohrzucker	Raffinose
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

$$\begin{aligned}\text{Rohrzucker } Z &= (C - 0,493 A) : 0,827 \\ \text{Raffinose } R &= (A - Z) : 1,57\end{aligned}$$

welche den Gehalt in 100 Th. Trockensubstanz angeben, im Falle 26,048 g der letzteren zu 100 cc gelöst worden sind.

4. Anwendung des Polaristrobometers zur Analyse nicht activer Substanzen. Gewisse active Stoffe, wie Weinsäure,

Apfelsäure, Asparaginsäure, Invertzucker, die meisten Alkaloide, Santonin, Campher u. A. zeigen bekanntlich die Eigenschaft, dass ihr Drehungsvermögen 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 Ermittelung 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 Menge des activen Stoffs 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 ist die Bestimmung der Borsäure in wässerigen Lösungen zu erwähnen, welche sich mit Hülfe von Weinsäure ausführen lässt, deren Drehungsvermögen bei steigendem Zusatz der erstenen Säure in erheblichem Grade zunimmt. Es wurden stets 20 g getrocknete Weinsäure in Borsäurelösungen verschiedenen Gehaltes zu 100 cc 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 l 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 1 = 4 dm	C Angewandt	C Gefunden	δ
10,20°	0 g	—	
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 Sof-

tionenwassern anwenden lassen, da diese nur noch geringe Mengen anderer Bestandtheile enthalten, welche auf die Drehung der Weinsäure einwirken können. Man hätte blos 20 g Weinsäure in ein 100 cc-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 Arsenig- und Antimonigsäure, sowie zufolge der Beobachtungen von Gernez (Compt. r. 104 S. 783) auch die Molybdän- und Wolframsäure und deren Salze bestimmen lassen, da alle diese Stoffe 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. Vermittels Invertzucker könnte der Gehalt der Lösungen von Bleiessig und möglicherweise noch mancher anderer Metallsalze ermittelt werden u. s. w.

2. Gemenge aus zwei festen inaktiven Stoffen werden sich analysiren lassen, wenn man zuvor die Wirkung einer Anzahl Mischungen von bekannter Zusammensetzung auf die Drehung einer activen Substanz bestimmt, und zwar unter Anwendung stets gleicher Mengen 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 inaktiven Flüssigkeiten ausführbar sein, vorausgesetzt, dass die Änderung der specifischen Drehung des zugesetzten activen Stoffes regelmässig verläuft. Nach den in Abschnitt 2 mitgetheilten Versuchen von Oudemans lässt sich z. B. das Cinchonin benutzen, um kleine Mengen von Alkohol in Chloroform quantitativ zu ermitteln.

Über die Brauchbarkeit dieser Methoden zu bestimmten Zwecken müssen weitere Versuche entscheiden¹⁾.

¹⁾ N. gütigst einges. Sonderabdr. a. d. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin.