

Der Borsäureallyläther fixirt wahrscheinlich direct 6 Atome Brom, und gedenke ich, diese Additionsprodukte näher zu studiren. Auch will ich versuchen, durch Behandlung mit Zinkäthyl einen Austausch der Radikale Allyl und Aethyl zu bewirken, um vielleicht auf diesem Wege zu Verbindungen des Radikals Allyl mit Metallen zu gelangen.

Physik.-chem. Labor. der Univ. Leipzig, 15. März 1876.

### 137. B. Tollens: Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers.

(Eingegangen am 27. März 1876.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn v. Grote<sup>1)</sup> ausgeführt habe, und über welche wir bald weiter berichten werden, haben wir zur Entscheidung der bisher nicht mit Sicherheit beantworteten Frage, ob Spuren Levulinsäure auch mit vollkommen reinem Traubenzucker zu erhalten sind, solchen dargestellt, und zur Constatirung der Reinheit desselben habe ich ihn der optischen Prüfung unterworfen. Diese Prüfung hat, da die Resultate derselben Interesse boten, grössere Dimensionen angenommen, und ich erlaube mir, die Resultate kurz der Gesellschaft vorzulegen.

Um ganz reinen Traubenzucker zu erlangen, benutzten wir die vorhandenen Methoden, waren jedoch erstaunt, die Ausführung derselben schwieriger zu finden, als aus den betr. Abhandlungen hervorzugehen scheint. Diese Schwierigkeiten beruhen besonders auf dem Umstande, dass der Traubenzucker, wenn er auch in ganz reinem krystallisirten Zustande sich schwieriger in Wasser löst, so lange er unrein ist, sich nur schwer und langsam krystallisirt abscheidet, so dass viel in Lösung bleibt und man mit der syropförmigen Mutterlauge viel Material verliert, sowie überhaupt die ganze Operation recht zeitraubend ist.

Traubenzucker haben wir:

- 1) aus Stärke durch Umwandlung mit Schwefelsäure,
- 2) aus Rohrzucker durch Invertiren mit Schwefelsäure,
- 3) aus käuflichem sogen. reinen Traubenzucker aus der chemischen Fabrik von Dr. Marquart in Bonn hergestellt.

Der Letztere ist nach gütiger Mittheilung der Fabrik aus bester Sorte käuflichen Traubenzuckers durch Lösen in Alkohol, Filtriren und Fällen mit Aether bereitet.

Die näheren Manipulationen werden wir in unserer gemeinschaftlichen ausführlichen Abhandlung angeben, ich begnüge mich hier mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1375. — Annalen der Chemie 175, S. 181.

der Mittheilung, dass durch wiederholtes abwechselndes Krystallisiren aus 70—80 procentigem Alkohol und Wasser der Zucker abgeschieden und stets durch scharfes Pressen mit einer von Samain & Co. in Blois bezogenen Kniehebelpresse gereinigt wurde, bis er blendend weiss in harten, klingenden Kuchen oder durch nochmaliges Schmelzen mit  $\frac{1}{10}$  Wasser und Stehenlassen in offenen Schalen in schneeweissen Warzen erhalten wurde, welche sich auch nach monatelangem Aufbewahren nicht gelb färbten.

Liessen wir die verdünnte, alkoholische Lösung, aus welcher sich ein Theil des Zuckers als Krystallbrei ausgeschieden hatte, längere Zeit stehen, so bildeten sich am Boden und den Seiten des Kolbens harte, fast klingende Krusten von theilweise wasserfreiem Zucker (s. unter e). Die Anwendung von Thierkohle wurde vermieden, und die vollständige Entfärbung nur durch Krystallisation erreicht, um so am sichersten die Entfernung anderer Stoffe zu erlangen, indem angenommen werden kann, dass zugleich mit dem Farbstoff auch die übrigen Verunreinigungen in der Mutterlauge entfernt werden.

Die Reinigung wurde als vollendet angesehen, wenn die mit  $\frac{1}{10}$  Wasser im Wasserbade erhaltene Lösung in 3—4 Cm. dicker Schicht die Farbe eines sehr hellen Weissweines zeigte.

Zu den optischen Prüfungen dienten mir 3 Prüfungsapparate:

- a) ein von Dr. Scheibler bezogenes Soleil-Ventzke'sches Polariscop,
- b) ein von Dr. Meyerstein hergestelltes, vom physikalischen Cabinet gütigst mir geliehenes Wild'sches Polaristrobometer,
- c) ein von Hermann & Pfister<sup>1)</sup> in Bern bezogenes, so vollkommen wie möglich construirtes Wild'sches Polaristrobometer.

Bei dem Instrumente a stellte ich stets 10 Mal mit einem Fehler der einzelnen Ablesungen von  $\pm 0.1$  bis 0.2 Skalentheilen ein.

Bei b las ich 10 Mal meist nur in einem Quadranten mit einer Differenz von bis 20 Minuten ab. Bei c in jedem Quadranten<sup>2)</sup> 5 Mal mit bis 18 Minuten steigenden Differenzen der einzelnen Ablesungen, wobei ich das Mittel der 20 Ablenkungen nahm. Die Nullpunkte bestimmte ich fast bei jeder Reihe von 20 Ablesungen durch gleiche 20 Ablesungen neu.

<sup>1)</sup> An dem von H. & Pf. mir gelieferten Apparate kann man nicht mehr wie bei den ursprünglichen auf das Verschwinden der Interferenzfransen in der Mitte des Gesichtsfeldes einstellen, sondern man stellt auf das Freiwerden des ganzen Gesichtsfeldes ein. Die Verfertiger halten diese Veränderung der Construction für eine Verbesserung, mir scheint dagegen diese Art der Beobachtung weniger angenehm und vielleicht auch weniger sicher als das Einstellen des vor dem Fadenkreuz vorüberziehenden weissen Streifens auf die Mitte zu sein.

<sup>2)</sup> s. H. G. van de Sande Bakhuyzen. — Pogg. Ann. 145, S. 259.

Es ist der Fehler dieser Ablesungen freilich grösser, als man erwarten sollte, und ich misstraute meinen Ablesungen zuerst, doch habe ich mich beruhigt, nachdem Herr Landolt<sup>1)</sup> jedenfalls einer der erfahrensten Beobachter mit dem Polaristrobometer, mir geschrieben, dass meine Differenzen nicht grösser sind, als diejenigen, die er mit seinem Apparate auch findet, nämlich ebenfalls gegen 18 Minuten.

Die Lösung stellte ich, wenn nicht anders bemerkt, in einem (bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$  geprüften) 50 oder 100 CC. Kolben her, indem ich die abgewogene Menge Zucker (*p. s.* Hesse<sup>2)</sup>) in Wasser löste, das Kölbchen bis beinahe zum Striche anfüllte, um Birotation zu vermeiden 24 Stunden stehen liess, dann mit Berücksichtigung der Temperatur bis zum Strich füllte und beobachtete, worauf häufig nach 48, nach 72 Stunden u. s. w. das Rohr wieder im Apparat untersucht wurde.

Die Beobachtungen stellte ich anfänglich im verflüsterten Zimmer oder dem Polarisationsraume meines Laboratoriums bei Tage an, die mit dem Apparate c angestellten sind jedoch fast ausnahmslos bei Abend nach dem Auslöschen aller Flammen (mit Ausnahme der kleinen am Polaristrobometer selbst befindlichen) ausgeführt.

Als Lichtquelle des Polaristrobometer diente mir eine Bunsen'sche Flamme mit Sodaperle.

Bei den Beobachtungen gingen Wasserbestimmungen des Zuckers parallel. Bei den letzteren fand sich, dass bei mittlerer Temperatur des nicht stark geheizten Laboratoriums der Wassergehalt des über Schwefelsäure selbst monatelang getrockneten Traubenzuckers stets der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  entsprach, wenn er aus Wasser krystallisirt und rein war, dass jedoch aus Alkohol krystallisirter, sowie weniger reiner Traubenzucker häufig geringeren Wassergehalt zeigte.

Anfänglich hatte ich die Absicht, zugleich die von Hesse angegebene Regel, dass verdünnte Lösungen drehender Substanzen ein stärkeres Drehungsvermögen zeigen, als ihrem Gehalt im Vergleich mit concentrirteren Lösungen entspricht, an meinem Zucker zu constatiren, bin jedoch nach Beobachtung der auch mit dem Apparate c sich zeigenden Differenzen der einzelnen Ablesungen davon abgestanden, da die kleinen Beobachtungsfehler, welche ich nicht vermeiden kann, sich gerade bei verdünnten Lösungen erstaunlich multipliciren, so dass z. B. bei  $p = 1$ , d. h. einer Lösung von 1 Grm. in 100 CC. ein Fehler von einer Minute eine Differenz des specifischen Drehungsvermögens von 50 Minuten, ein Fehler von 5 Minuten eine Differenz von mehr als 4 Grad hervorbringt.

Aus demselben Grunde gebe ich hier nur die Beobachtungen an, welche mit Lösungen von wenigstens 2—3 Grm. auf 100 CC. angestellt sind.

<sup>1)</sup> s. a. Fresen., Zeitschr. f. anal. Chem., 7. Jahrg. 1868, S. 13.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 176, S. 91.

Tabelle I<sup>1)</sup>.

## a) Traubenzucker aus Invertzucker.

Der Wassergehalt dieses Zuckers erwies sich beim Trocknen bei 100—120° als 8.68—9.03 pCt., während die Formel des Hydrates 9.09 pCt. verlangt.

<i>p.</i>	<i>W. M.</i>	$\alpha_j$ <sup>2)</sup>	<i>S. V. Sch.</i>	$\alpha_j$	Bemerkungen.
4	3° 44.7'	46.81	11.18	48.21	24 Stunden nach der Auflösung.
	3° 44.5'	46.77	11.02	47.52	48 - - - -
4	3° 55.2'	49.0	11.32	48.82	24 - - - -
	3° 56.5'	49.27	11.11	47.91	48 - - - -
7	6° 45.1'	48.23	19.54	48.15	24 - - - -
	6° 41.8'	47.83	19.26	47.46	48 - - - -
10	9° 36.0'	48.00	23.02	48.33	24 - - - -
	9° 36.1'	48.00	27.87	48.08	48 - - - -

Nach nochmaligem Lösen und Krystallisiren, wonach der Wassergehalt sich als 8.95—8.99 pCt. erwies, wurden folgende Resultate gewonnen:

<i>p.</i>	<i>W. H. &amp; Pf.</i>	$\alpha_j$	<i>S. V. Sch.</i>	$\alpha_j$	
12.631	12° 26'	49.22	36.01	49.18	Der Zucker war in Wasser gelöst, dann die Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt und sogleich polarisirt.
	12° 1'	47.57	35.2	48.07	24 Stunden später.
	12° 4'	47.77	35.18	48.04	48 - -
9.5895 <sup>3)</sup>	9° 8'	47.63	26.69	48.01	48 - nach der Auflösung.

## b) Zucker aus Stärke selbst bereitet.

	<i>W. M.</i>				
2.344	—	—	3.37 <sup>4)</sup>	49.60	24 Stunden nach der Auflösung.
(1.172 in 50 CC.)					
4.5936	—	—	6.92 <sup>4)</sup>	51.97	24 - - - -
(2.2968 in 50 CC.)					
	—	—	6.72 <sup>4)</sup>	50.25	48 - - - -
	—	—	6.23 <sup>4)</sup>	46.79	72 - - - -
3.8858	—	—	10.70	47.50	24 - - - -
(1.9429 in 50 CC.)					
	—	—	5.28 <sup>4)</sup>	46.88	48 - - - -
6	5° 53.1'	49.04	17.11	49.48	24 - - - -

<sup>1)</sup> *p* ist das Gewicht des Zuckers in Grm. zu 100 CC. gelöst.

*W. M.* das von Meyerstein herrührende Polaristrobometer.

*W. H. & Pf.* das von Hermann und Pfister herrührende Instrument.

*S. V. Sch.* ist das Soleil-Ventzke-Scheibler'sche Polariskop.

*l* oder die Länge des Beobachtungsrohres ist, wo nichts anderes bemerkt ist, stets 200<sup>mm</sup>.

<sup>2)</sup> Ueber die Berechnung von  $\alpha_j$  s. das Ende dieser Abh.

<sup>3)</sup> In diesem Versuche habe ich 6.653 Grm. zu 71.6883 Grm. Lösung mit einem spec. Gew. 1.0333 angewandt, woraus sich obige Zahl für *p* berechnet.

<sup>4)</sup> Im Rohr von 100<sup>mm</sup> Länge beobachtet.

## c) Zucker aus Marquart's Traubenzucker.

Wassergehalt 8.79 pCt.

p.	W. M.	$\alpha_j$	S. V. Sch.	$\alpha_j$	Bemerkungen.
2.1096	—	—	5.82	47.40	} 24 Stunden nach der Auflös.
	—	—	2.80 <sup>1)</sup>	45.79	
3	—	—	8.64	49.48	24 - - - -
5	4° 52.9'	48.81	14.00	48.30	24 - - - -

d) Wasserfreier Traubenzucker, erhalten aus Marquart's Traubenzucker durch Umkrystallisiren aus Alkohol, langes Trocknen über Schwefelsäure und dann bis zu constantem Gewicht bei 100°; er bildete eine weisse, poröse Masse. Die Wasserbestimmung zeigte in dem über Schwefelsäure getrockneten Zucker 0.47—0.70 pCt. an.

	W. H. & Pf.				
7.3386	7° 42'	52.46	22.81	53.62	24 Stunden nach der Auflösung.
	7° 45'	52.80	23.04	54.16	48 - - - -
	7° 48'	53.14	22.72	53.41	72 - - - -
	7° 47'	53.03	—	—	96 - - - -

e) Wasserfreier Traubenzucker, erhalten durch Trocknen der harten Krusten, die sich aus den alkoholischen Mutterlaugen von d) abgesetzt haben. Vor dem Trocknen war in einem Stückchen derselben der Wassergehalt 1.65 pCt., in einer grösseren Menge 3.12 pCt.

	W. H. & Pf.				
8.5161	8° 55'	52.36	—	—	24 Stunden nach der Auflösung.
	9° 4'	53.23	26.22	53.11	96 - - - -
	9° 3'	53.13	26.20	53.07	120 - - - -

Man sieht, dass sich die Resultate der Beobachtungen der Zahl 48° für Traubenzuckerhydrat nähern. Das Mittel sämtlicher Beobachtungen mit dem Polaristrobometer ist 48.14° und dasjenige sämtlicher Beobachtungen mit S. V. Sch. Polariscop ist 48.32°.

Das Mittel der Beobachtungen an den beiden untersuchten Lösungen von wasserfreiem Traubenzucker ist  $\alpha_j = 52.88$  an den Wild'schen Apparaten und 53.47 an den S. V. Sch.schen Apparaten.

Nimmt man das Mittel der Zahlen, so erhält man für

$$\begin{array}{ll} \text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6 + \text{H}^2 \text{O} & \alpha_j = 48.21^\circ \text{ und} \\ \text{für } \text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6 & \alpha_j = 53.17^\circ \end{array}$$

Berechnet man aus der Zahl für wasserhaltigen Zucker nach der Proportion  $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6 : \text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6 + \text{H}^2 \text{O} = 48.21 : x$  die Drehung für das Anhydrid, so erhält man 53.03° und das Mittel von dieser Zahl und 53.17° oder 53.10° halte ich für den richtigsten Aus-

<sup>1)</sup> Im Rohr von 100<sup>mm</sup> Länge.

druck für die spezifische Drehung des wasserfreien Traubenzuckers für das gelbe Licht (in Lösungen von circa 3 Grm. in 100 CC. aufwärts).

Für wasserfreien Traubenzucker sind sehr verschiedene Zahlen angegeben, z. B.

- 53.2° Dubrunfaut,
- 57.44° Béchamp,
- 55.15° Pasteur,
- 57.0° O. Schmidt,
- 56° Berthelot,
- 53.5° Hoppe-Seyler<sup>1)</sup>,
- 51.17—51.80° O. Hesse (l. c. in concentrirteren Lösungen),
- 52.47° Clerget, Listing<sup>2)</sup>,
- 52° Bondonneau<sup>3)</sup>.

Hoppe-Seyler<sup>4)</sup> giebt in seiner neuesten Abhandlung an, dass aus Harn gewonnener, wasserfreier Zucker 56.4° dreht. Nach meinen Beobachtungen muss ich mich für reinen Traubenzucker seinen älteren Beobachtungen, sowie denen Dubrunfaut's anschliessen, wage jedoch keine Vermuthung über die Ursache der Differenzen zu äussern, höchstens kann ich mir denken, dass sich in stark diabetischem Harn, dessen Zucker sich mit oder ohne vorübergehenden Eintritt in das Leberglycogen wohl grösstentheils aus dem Stärkemehl der Nahrungsmittel bildet, noch nähere krystallisirbare Umwandlungsprodukte der Stärke<sup>5)</sup> finden, welche bekanntlich mehr als Traubenzucker drehen, und deren Abscheidung recht schwierig sein wird.

Der Zahl 53.10° entspricht 48.27° für Traubenzuckerhydrat und diese Zahl stimmt ungefähr mit den Resultaten der Beobachtungen von Hesse an concentrirteren Lösungen von  $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ .

Einem specifischen Drehungsvermögen von 53.10° entspricht die Constante<sup>6)</sup> 1883.3, vermittelt welcher man nach der Formel  $C = 1883.3 \frac{\alpha}{L}$  den Gehalt eines Liters Lösung an Gramm Traubenzucker erhält.

Bei Gelegenheit dieser Polarisationen habe ich zur Uebung, sowie zur Prüfung der Apparate einige Versuche mit Rohrzucker aus-

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 5. Jahrg. 1866. S. 412.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, S. 103.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IX, S. 69.

<sup>4)</sup> Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem. 14. Jahrg. 1875. S. 303.

<sup>5)</sup> Vielleicht Maltose oder dergl.

<sup>6)</sup> Nach Wild (über ein neues Polaristrobometer, Bern, 1865, S. 54) ist sie 1984, nach Hoppe-Seyler's frühere Bestimmung 1869.2, nach seiner neuen Angabe 1778.0, nach Clerget-Listing 1905.7.

geführt. Es diente mir hierzu aus verdünntem Alkohol umkrystallisirter weisser Candis, welcher vor dem Abwiegen in einem Falle lange über Schwefelsäure, im anderen Falle 6 Stunden bei  $100^0$  getrocknet war, wobei er eine sehr leicht gelbliche Nuance angenommen hatte, welche das Polarisiren nicht im geringsten störte, jedoch nicht ohne Einfluss auf das Resultat geblieben ist.

### Tabelle II.

#### a) Längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

<i>p.</i>	<i>W. M.</i>	$\alpha_j$	<i>S. V. Sch.</i>	$\alpha_j$	Bemerkungen.
7	$9^0 18.6'$	66.50	26.75	66.63	
26.048	$34^0 41.8'$	66.60	100.29	66.40	

#### b) Andere Krystallisation, 6 Stunden bei $100^0$ getrocknet.

	<i>W. H. &amp; Pf.</i>				
12.8488	$16^0 57'$	65.96	49.15	65.99	
25.5526	$33^0 39.5'$	65.88	97.98	66.14	Gleich nach der Lösung.
	$33^0 47'$	66.11			24 Stunden später.
	$33^0 46.5'$	66.09			48 - -

Es ergibt sich hieraus für den über Schwefelsäure getrockneten Zucker  $\alpha_j = 66.53^0$ , für den bei  $100^0$  getrockneten  $\alpha_j = 66.03^0$ , ersteres stimmt mit den von den meisten neueren Beobachtern angegebenen Zahlen und dem von Tuschmidt <sup>1)</sup> berechneten Mittel 66.4, letztere ist kleiner, stimmt wohl mit der Weiss'schen <sup>2)</sup> Zahl  $66.1^0$ , dagegen um so weniger mit der neuesten von de Luynes <sup>3)</sup> und Girard gegebenen Zahl  $67.31^0$ .

Mir dienten diese Beobachtungen hauptsächlich zur Vergleichung meiner Apparate, speciell zur Bestimmung der Zahl, mit welcher die Grade des *S. V. Sch.*-Apparates multiplicirt werden müssen, um absolute Ablenkungen der Polarisationssebene zu geben. Diese Zahl ist bei vollkommen übereinstimmenden Apparaten  $0.346017$  <sup>4)</sup>, denn eine Lösung, welche 26.048 Grm. Rohrzucker in 100 CC. enthält, dreht nach Wild's Tabelle  $34^0 36.1'$  und bewirkt am *S. V. Sch.*-Apparate eine Verschiebung von 100 Scalentheilen, so dass  $100 \times 0.346017 = 34^0 36.1'$ . Beim Vergleich der von mir mit beiden Apparaten erhaltenen Zahlen habe ich eine nicht ganz constante Verhältnisszahl gefunden, und zwar etwas kleinere Beträge, meist 0.345, so dass ich

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 2, 235.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1874, S. 395.

<sup>3)</sup> Comptes rendus 80, S. 1356 (1875).

<sup>4)</sup> Landolt, Fresen., Zeitschr. f. anal. Chem. 7. Jahrg. 1868. S. 9.

diese Zahl als die meinen Apparaten entsprechende zur Berechnung von  $\alpha j$  auch der Tabelle I benutzt habe nach der Formel

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0.345 \times 100}{2 \times p}$$

während die Beobachtungen an den Polaristrobometern nach der Formel

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 100}{2 \times p} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha \times V}{l \times p}$$

berechnet wurden.

Göttingen, 23. März 1876.

**138. Reinhold Hoffmann: Bemerkung zu J. Wunder's Mittheilung über die Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten.**

(Eingegangen am 28. März.)

Die in No. 4 dieser Berichte enthaltene Mittheilung J. Wunder's über sein Verfahren zur Beobachtung der Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten habe ich mit Freude begrüsst und bin überzeugt, dass alle Fachgenossen diese schätzenswerthe Mittheilung ebenso ansehen werden wie ich. Wenn aber Hr. Wunder in der geschichtlichen Einleitung sagt:

„dass die von der Nürnberger Ultramarinfabrik im Jahre 1873 in Wien ausgestellten Spectraufnahmen verschiedener Ultramarine und die Beschreibung des Verfahrens und der Resultate in den betreffenden Fachschriften über die Ausstellung meines Wissens ganz übersehen worden sind“,

so geben mir diese Worte Veranlassung zu folgender thatsächlicher Erläuterung.

In meiner Bearbeitung des Artikels „Ultramarin“ in A. W. Hoffmann's Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends habe ich der oben erwähnten Spectraufnahmen nicht gedacht. Da mir andere Fachschriften (d. h. Schriften von Ultramarinfachgenossen) über Ultramarin auf der Wiener Weltausstellung nicht bekannt geworden sind, so muss ich den Vorwurf des Uebersehens, welchen ich in den oben citirten Worten finde, wohl auf meine Arbeit beziehen. Die Veranlassung meines Schweigens bestand aber weder in einem Uebersehen noch in einer Unterschätzung des in Wien mitgetheilten Verfahrens der Spectraufnahme, sondern lediglich darin, dass ich bei meiner Anwesenheit in Wien von dem Vertreter der Nürnberger Ultramarinfabrik nur ganz vertrauliche Mittheilung über das Spectralverfahren erhielt und den Eindruck gewann, dass diese Mittheilung ebenso wie die vorgezeigten