

239. H. Landolt: Zur Kenntniss des specifischen Drehungsvermögens gelöster Substanzen.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die specifische Drehung $[\alpha]$, d. h. der Winkel, um welchen die Polarisationsebene eines Strahles abgelenkt wird, wenn derselbe durch eine 1 Decimeter lange Schicht einer Flüssigkeit geht, welche in 1 CC. 1 Gramm activer Substanz enthält, ergiebt sich bekanntlich aus den Formeln:

$$1) [\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d} \quad 2) [\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d \cdot \frac{p}{100}} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha}{l \cdot \frac{c}{100}},$$

von welchen 1) für reine, flüssige, active Körper, 2) für Lösungen gilt, und worin bedeutet:

α der beobachtete Ablenkungswinkel in Graden und Decimalen derselben,

l die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,

d das spec. Gewicht der reinen activen Substanz oder ihrer Lösung,

c die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 CC. Lösung,

p der Procentgehalt, d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichttheilen Lösung,

q soll in der Folge die Gewichtsmenge an inactivem Lösungsmittel in 100 Gewichttheilen Lösung bezeichnen, so dass demnach $p + q = 100$.

Die specifische Drehung einer reinen, flüssigen, activen Substanz ist, wenn α und d stets bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden, eine constante Zahl. Ermittelt man nun für einen solchen Körper z. B. Terpentinöl, die spec. Rotation erst für sich und hierauf in Gemengen mit indifferenten Lösungsmitteln, so ergeben sich, wie zuerst Biot¹⁾ nachgewiesen hat, aus den letztern Werthe, welche von der für die reine Substanz erhaltenen mehr oder minder stark abweichen; es erleidet also das ursprüngliche Drehungsvermögen des Körpers durch die Gegenwart inactiver Moleküle Veränderungen. Diese letztern hängen nun nicht bloß ab von der Natur des Verdünnungsmittels, sondern auch von dessen Menge, und zwar zeigen die einen activen Substanzen bei steigendem Zusatz der inactiven Flüssigkeit eine fortwährende Vermehrung ihrer spec. Rotation, während bei andern eine Verminderung auftritt. Für ein und dasselbe Lösungsmittel, die nämliche Concentration und gleiche Temperatur ist dagegen die spec. Drehung eines Körpers constant.

¹⁾ Biot, Ann. Chim. Phys. [3] 36, 257.

Ist die active Substanz fest, lässt sich dieselbe also nur in Lösungen der Beobachtung unterwerfen, so resultiren wieder je nach der Zusammensetzung der letztern für $[\alpha]$ verschiedene Werthe, und zwar können diese Aenderungen, wie in neuerer Zeit namentlich Hesse¹⁾ bei einer Menge von Körpern nachgewiesen hat, sehr bedeutende sein. Solche aus Lösungen abgeleitete Zahlen werden nun nicht mehr die ursprüngliche specifische Rotation der reinen Substanz angeben, sondern einen durch Einfluss der inactiven Flüssigkeit veränderten Werth, von welchem es ganz unbekannt ist, wie weit derselbe von der erstern abweicht. Es hat daher die Mittheilung dieser Zahlen nur dann eine Bedeutung, wenn man gleich die Zusammensetzung der Lösungen anführt, auf welche sich dieselben beziehen.

Um die ursprüngliche specifische Drehung eines festen Körpers kennen zu lernen, handelt es sich hiernach darum, die verschiedenen Einflüsse, welche dieselbe verändern, zu eliminiren. Vorausgesetzt, dass nur solche Lösungsmittel in Anwendung kommen, die sich gegen die active Substanz chemisch indifferent verhalten, ist es zu diesem Zwecke nöthig, die Wirkungen der Concentration, der Natur der lösenden Flüssigkeit und der Wärme gesondert festzustellen.

Was den Einfluss der Concentration betrifft, so hat Biot²⁾ bereits den Weg angegeben, wie derselbe in Rechnung zu ziehen ist, und zwar zunächst für den Fall, dass als Lösungsmittel ein Gemisch reiner, flüssiger Körper angewandt wird, somit nur indifferente Moleküle ein und derselben Art auf diejenigen der activen Substanz einwirken. Ist für eine Anzahl solcher Lösungen von verschiedener Concentration die spec. Drehung bestimmt worden, so lässt sich zunächst die Veränderlichkeit derselben am besten bei graphischer Darstellung übersehen, indem man in ein Coordinatennetz die Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) als Abscissen, und die entsprechenden Werthe für $[\alpha]$ als Ordinaten einträgt. Die Zu- oder Abnahme der spec. Rotation stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional der Verdünnung vor und kann somit durch die Formel:

$$\text{I. } [\alpha] = A \pm Bq$$

ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In andern Fällen erhält man dagegen eine Curve, welche gewöhnlich ein Stück einer Parabel oder Hyperbel bildet, und dann lässt sich die Abhängigkeit der spec. Drehung von q durch einen Ausdruck von der Form:

$$\text{II. } [\alpha] = A \pm Bq \pm Cq^2 + \dots$$

oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten darstellen.

¹⁾ Hesse, Liebig's Ann. 176, 89 u. 189.

²⁾ Biot, Ann. Chim. Phys. [3] 10, 385 — 36, 257 — 59, 206.

Bei flüssigen, activen Körpern kann man die Veränderungen der spec. Rotation durch den Einfluss des Lösungsmittels von der reinen Substanz an bis zu den verdünntesten Mischungen durch Versuche bestimmen, und also die vollständige Curve von $q = 0$ bis nahezu $q = 100$ construiren. In diesem Falle ist in den obigen Formeln als die Constante A die spec. Drehung der reinen Substanz zu setzen, und die durch Rechnung gefundenen Werthe für B oder B und C drücken dann die Zu- oder Abnahme aus, welche A durch die Einwirkung von 1 pCt. inactiven Lösungsmittels erleidet. Setzt man in den Formeln I. und II. $q = 0$, so wird $[\alpha] = A$, es resultirt also die Drehung des reinen, activen Körpers; nimmt man dagegen $q = 100$, so ergibt sich eine Zahl, welche die spec. Rotation der Substanz bei unendlich grosser Verdünnung, resp. das Maximum der Veränderlichkeit von $[\alpha]$ darstellt¹⁾.

Wenn dagegen der active Körper fest ist, so lässt sich A nicht direct ermitteln, und man kann dann je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Substanz nur ein mehr oder weniger grosses Stück der Curve feststellen, welches erst in gewisser Entfernung vom Nullpunkt des Coordinatensystems beginnt. Berechnet man nun aus den vorhandenen Beobachtungen die Constanten der Formeln I. oder II., so werden die erhaltenen Werthe nur streng dienen können zur Interpolation innerhalb der Verdünnungsgrenzen, welche die zu den Versuchen benutzten Lösungen besessen hatten.

Es fragt sich nun, wie weit man in diesem Falle berechtigt ist, den für die Constante A erhaltenen Werth als die spec. Drehung der reinen Substanz anzusehen. Die Extrapolation, welche man hierbei begeht, wird zulässig sein, wenn die Aenderung der spec. Rotation sich durch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ darstellt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ (oder eines andern) um so unsicherer die wirkliche spec. Drehung der reinen Substanz darstellen, je kleiner

¹⁾ Führt man in die Formeln I. und II. statt q den Gehalt an activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung $= p$ ein, so drückt dann die Constante A die spec. Rotation bei unendlich grosser Verdünnung aus, und die Drehung des reinen Körpers resultirt, wenn $p = 100$ gesetzt wird. Die Anwendung von q , oder nach Biot's Bezeichnungsweise des Gehalts an activer Flüssigkeit in 1 Gewichtstheil Lösung $= e$, ist aber nach den obigen Darlegungen vorzuziehen.

Bei der Ermittlung des Drehungsvermögens nach der Formel $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$ wird häufig die Bestimmung der spec. Gewichte der Lösungen unterlassen und bloss deren Concentration c mit Hülfe eines Kölbchens von bekanntem Voluminhalt festgestellt. Aendert man dann die obigen Gleichungen I. und II. in $[\alpha] = A + Bc$ und $A + Bc + Cc^2$ um, so würde sich aus diesen Formeln nur dann die spec. Rotation der reinen activen Substanz ableiten lassen, wenn die Dichtigkeit δ derselben bekannt ist, denn man hätte zu diesem Zwecke für c den Werth 100δ einzusetzen,

das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte. Es hängt also von der grösseren oder geringeren Löslichkeit des activen Körpers ab, wie weit dieses Ziel erreichbar ist. Lassen sich von demselben nur verdünnte Lösungen herstellen, und zeigt sich zugleich, dass die Zu- oder Abnahmen in den Werthen für $[\alpha]$ nicht proportional mit q fortschreiten, so wird in diesem Falle gar keine Hoffnung vorhanden sein, zur Kenntniss der spec. Drehung der reinen Substanz zu gelangen.

Wirken auf einen activen Körper zwei verschiedene Arten inactiver Moleküle, setzt man also zu demselben ausser dem Lösungsmittel noch eine andere Substanz, oder löst ihn in einem Gemenge von zwei Flüssigkeiten, so complicirt sich der Vorgang ungemein. Es erleidet dann die ursprüngliche spec. Drehung des Körpers durch jeden der beiden inactiven Stoffe eine Veränderung, welche zugleich für jedes Mischungsverhältniss der drei Bestandtheile eine andere ist. Man muss in diesem Falle mehrere Serien von Lösungen darstellen, derart dass jede derselben den activen Körper nebst einem der beiden inactiven in einem constanten Gewichtsverhältniss enthält, während die Menge des zweiten inactiven Stoffes variiert. Biot hat in dieser Weise die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Borsäure auf die rechtsdrehende Weinsäure untersucht, und seine darauf bezüglichen Abhandlungen ¹⁾ zeigen, welch grosse Zahl von Versuchen unter diesen Umständen erforderlich ist, um die Veränderungen der spec. Drehung der activen Substanz klar festzustellen. Es ist daher durchaus nöthig, als Lösungsmittel nur ganz reine, d. h. chemisch homogene Flüssigkeiten anzuwenden.

Versuche, die ursprüngliche spec. Rotation eines Körpers aus dem Drehungsvermögen seiner Lösungen zu berechnen und sodann mit dem direct beobachteten zu vergleichen, sind bis jetzt meines Wissens nur von Biot ²⁾, und zwar in Bezug auf Weinsäure angestellt worden. Derselbe hatte gefunden, dass diese Substanz im Zustande fester, gegossener Platten in der That die spec. Drehung zeigt, welche sich aus ihren Lösungen mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq$ ableitet. Ein gleiches Resultat wurde auch für Rohrzucker nachgewiesen.

Es war daher von Wichtigkeit, noch andere Körper in dieser Beziehung zu untersuchen und die Veränderungen zu verfolgen, welche ihre ursprüngliche spec. Rotation durch steigenden Zusatz verschiedener indifferenten Lösungsmittel erleidet. Dies schien auch behufs Erledigung der Frage nöthig, ob nicht das Drehungsvermögen des Körpers schon durch Einfluss kleiner Mengen inactiver Substanz sofort eine erhebliche Aenderung erfährt, welche dann bei weiterer Vermehrung des Verdünnungsmittels in anderer Weise fortschreitet. Diese Art der

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 11, 82 — 28, 368 — 29, 430 — 59, 229.

²⁾ Biot, Ann. Chim. Phys. [3] 28, 354.

Einwirkung, die indessen nur zu erwarten ist, wenn eine wirkliche chemische Reaction zwischen beiden Stoffen stattfindet, würde die Berechnung der spec. Rotation der reinen Substanz unmöglich machen. — Zu den Versuchen wurden 1) zwei Sorten Terpentinöl, 2) Nicotin, 3) weinsaures Aethyl angewandt, bei welchen die ursprüngliche spec. Drehung sich leicht bestimmen liess, und als inactive Mittel dienten ausser Wasser noch Alkohol, Holzgeist, Essigsäure und Benzol in möglichst reinem Zustande.

Die vollständige Mittheilung der angewandten Methoden würde an dieser Stelle zu viel Raum beanspruchen, dieselbe folgt in einer ausführlichen Abhandlung und es mögen hier folgende Angaben genügen: 1) Zur Bestimmung der Drehungen dienten zwei Wild'sche Polaristrobometer von Hermann u. Pfister in Bern, und ein einfacher Polarisationsapparat mit 2 Nicol'schen Prismen, welcher Röhren bis zu 1 Meter Länge anzuwenden erlaubte. Um die Beobachtungen stets bei der nämlichen Temperatur ausführen zu können, habe ich bei dem Wild'schen Instrument Flüssigkeitsröhren angewandt, welche bis nahe an ihre Enden von einem cylindrischen Mantel in der Art umgeben waren, dass es möglich wurde, durch den Zwischenraum fortwährend Wasser fliessen zu lassen. Dasselbe kam aus einem Behälter, in welchem es vorher auf eine bestimmte Temperatur gebracht worden war, und zwar stets auf 20° . Bei dem einfachen Polarimeter gingen die Röhren durch einen viereckigen Blechkasten, welcher Wasser von 20° enthielt. Solche Wasserbadröhren sind zur Erlangung genauer Resultate durchaus nothwendig, da die Temperatur bei vielen Substanzen einen erheblichen Einfluss auf die Drehung ausübt. So wird z. B. in der Gegend von 20° durch eine Temperaturerhöhung von 1° der Ablenkungswinkel, welchen eine Schicht von 1 Decimeter Länge hervorbringt, vermindert: Bei Nicotin um $0^{\circ}.05$, — Terpentinöl $0^{\circ}.03^1$), — Pomeranzenöl $0^{\circ}.19^1$), — wässrige Invertzuckerlösung (mit 17 Gr. in 100 CC.) $0^{\circ}.11^2$). Bei wässrigen Weinsäurelösungen erhöht sich dagegen der Drehungspunkt mit steigender Temperatur, z. B. bei einer solchen mit 29 Grm. in 100 CC. nur $0^{\circ}.03^2$). — Zur Bestimmung der Rotationswinkel wurden beim Wild'schen Apparat an jedem Quadranten 5 Ablesungen bei voller und 5 bei leerer Röhre, also im Ganzen 40 gemacht, und ebenso unten an den zwei nur 180° entfernten Einstellungspunkten des einfachen Polaristrobometers. Die Mittel zeigten bei Wiederholung der Versuchsreihen an den verschiedenen Apparaten niemals Abweichungen von einander, welche ± 0.03 pCt. des Drehungspunktes überstiegen. Was die Länge der Flüssigkeitsröhren betrifft, so wurde dieselbe mittelst eines Kathetometers mit einer Genauigkeit von ± 0.02 Millimeter bestimmt. Bei

¹⁾ Gernez, Ann. de l'école norm. sup. I, 1.

²⁾ Tuchschnid, Journ. f. prakt. Chem. [2] 2, 235.

Anwendung der am meisten gebräuchlichen 220^{mm}-Röhren entspricht einer Differenz von 0.04^{mm} in der Länge eine Aenderung des Drehungswinkels um nahezu 0.02 pCt. Als Lichtquelle diente eine Bunsen'sche Lampe mit Kochsalzperle¹⁾, die Beobachtungen beziehen sich daher immer auf den Strahl D. — 2) Die bei Herstellung der Lösungen sowie bei der Bestimmung des spec. Gewichts derselben vorgenommenen Wägungen sind sämmtlich auf den luftleeren Raum reducirt worden. Da die Gewichtsmengen der Flüssigkeiten bei Arbeiten der vorliegenden Art innerhalb weiter Grenzen schwanken (bei meinen Versuchen zwischen 2 und 200 Gramm), und ebenso die Dichtigkeiten nicht unerheblich variiren, so kommen diese Correctionen sehr in Betracht. Bei Unterlassung derselben fallen bei den nachfolgenden Lösungen die Werthe für die spec. Drehung um etwa 0.15 pCt. niedriger aus. Die spec. Gewichte wurden mit Hilfe eines Piknometers bei der Temperatur 20° bestimmt und beziehen sich auf Wasser von 4° als Einheit. — Durch Anwendung aller dieser Vorsichtsmaassregeln gelang es, die Werthe für $[\alpha]$ durchschnittlich innerhalb 0.05 pCt. schwankend zu erhalten, so dass dieselben gewöhnlich nur um wenige Einheiten in der zweiten Decimale von einander abweichen und meistens auch noch die dritte Stelle nicht ohne Bedeutung war. Nur in wenigen Fällen, bei welchen jedoch wahrscheinlich bereits Veränderungen der Flüssigkeit ins Spiel kamen, wurden grössere Differenzen beobachtet.

Aus dem umfangreichen Detail der Beobachtungen hebe ich hier nur diejenigen Zahlen heraus, welche für die Berechnung der Formeln nöthig sind, wozu bei jeder Lösung die Angabe von q und $[\alpha]_D$ genügt. Aus diesen Werthen ist dann zunächst eine Formel abgeleitet worden, welche das ganze ermittelte Curvenstück von der concentrirtesten der angewandten Lösungen bis zu der verdünntesten ausdrückt, wobei als Constante A , d. h. als spec. Drehung der reinen Substanz eine Zahl erhalten wird, welche stets nur wenig von der direct gefundenen abweicht, da die Beobachtungen meistens mit Mischungen beginnen, welche etwa 90 pCt. activen Bestandtheil enthalten, und es sich daher nur um eine geringe Extrapolation handelt. Hierauf wurde versucht, wie weit sich die berechnete spec. Rotation von der wirklichen entfernt, wenn bloss die verdünnteren Lösungen zu Grunde gelegt werden. — In den nachfolgenden Tabellen sind stets neben die Beobachtungen auch die aus den Formeln abgeleiteten Interpolationswerthe gesetzt.

I. Linksdrehendes Terpentiniöl.

Zu den Versuchen diente ein französisches Terpentiniöl vom Siedepunkt 160—162° und dem spec. Gewicht 0.86290 bei 20°.

¹⁾ Mit Perlen von Kochsalz lassen sich viel genauere Einstellungen erhalten als mit solchen von Soda, da sie eine grössere Lichtstärke geben.

Zwei mit dem Wild'schen Apparat unter Anwendung verschiedenen langer Röhren ausgeführte Bestimmungen ergaben bei 20° $[\alpha] = 37^{\circ}.004$ und $37^{\circ}.016$ ¹⁾. Im Mittel:

$$[\alpha] = 37^{\circ}.010.$$

Als Lösungsmittel wurden angewandt: 1) Alkohol vom spec. Gew. 0.7957. 2) Krystallisirbares Benzol. Spec. Gew. 0.88029. 3) Essigsäure von 99.9 pCt. Spec. Gew. 1.0502.

Lösungs- mittel	Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
Alkohol	I.	9.9470	$37^{\circ}.035$	—	—
	II.	30.0584	$37^{\circ}.247$	37.239	— 0.008
	III.	50.0342	$37^{\circ}.548$	—	—
	IV.	70.0285	$37^{\circ}.904$	37.964	+ 0.060
	V.	89.9922	$38^{\circ}.486$	—	—
Benzol.	I.	10.0815	$37^{\circ}.194$	—	—
	II.	22.0728	$37^{\circ}.487$	37.478	— 0.009
	III.	34.9447	$37^{\circ}.803$	37.804	+ 0.001
	IV.	48.9501	$38^{\circ}.184$	—	—
	V.	63.1013	$38^{\circ}.523$	38.594	+ 0.071
	VI.	77.0443	$39^{\circ}.031$	39.025	— 0.006
	VII.	90.0161	$39^{\circ}.449$	—	—
Essigsäure.	I.	9.8364	$37^{\circ}.148$	—	—
	II.	21.9342	$37^{\circ}.406$	37.498	+ 0.092
	III.	35.1390	$37^{\circ}.885$	37.926	+ 0.041
	IV.	49.0263	$38^{\circ}.427$	—	—
	V.	77.0384	$39^{\circ}.672$	39.598	— 0.074
	VI.	90.1586	$40^{\circ}.222$	—	—

Die spec. Rot. des Terpentinsöls erleidet demnach durch die Verdünnungsmittel schwache Zunahmen, und zwar wirkt am geringsten Alkohol, etwas stärker Benzol und am stärksten Essigsäure vermehrend ein. Diese Vergrösserungen drücken sich durch Curven aus, welche zwar nur schwach gekrümmt sind, aber doch zu erheblich von der geraden Linie abweichen, als dass die Formel $[\alpha] = A + Bq$ Anwendung finden könnte. Dagegen schliesst sich $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ den Beobachtungen vollständig an, und man erhält aus den Mischungen mit:

1) Alkohol (berechnet aus den Lösungen I, III, V)

$$[\alpha]_D = 36.974 + 0.0048164 q + 0.00013310 q^2.$$

2) Benzol (berechnet aus den Lösungen I, IV, VII)

$$[\alpha]_D = 36.970 + 0.021531 q + 0.000066727 q^2.$$

¹⁾ Bewahrt man Terpentinsöl in einer lufthaltenden Flasche, so tritt durch Sauerstoffaufnahme Veränderung desselben ein, das spec. Gew. vergrössert sich und das Drehungsvermögen nimmt ab. Das Nämliche ist bei den Lösungen der Fall, wenn man dieselben nicht in vollständig gefüllten Gefässen stehen lässt.

3) Essigsäure (berechnet aus den Lösungen I, IV, VI)

$$[\alpha]_D = 36.894 + 0.024553 q + 0.00013689 q^2.$$

Die vorstehende Tabelle enthält die hieraus berechneten Interpolationwerthe.

In diesen Formeln, welche die ganzen ermittelten Curvenstücke von $q = 10$ bis 90 ausdrücken, stimmen die Constanten A sehr nahe mit der direct gefundenen spec. Drehung des Terpentinsöls $= 37.01$ überein. Wendet man jetzt bloss die verdünnteren Lösungen zur Berechnung an, so resultiren für das A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ Abweichungen folgender Art:

Lösungsmittel	Aus den Lösungen	ergiebt sich	Abweichung von 37.01	Extrapolation
Alkohol	{ II, IV, V	$A = 37^0.20$	$+ 0^0.19$	30 pCt.
	{ III, IV, V	$A = 35^0.13$	$- 1^0.88$	50 -
Benzol	{ III, V, VI	$A = 37^0.26$	$+ 0^0.25$	35 -
	{ V, VI, VII	$A = 35^0.42$	$- 1^0.59$	63 -
Essigsäure	{ II, IV, VI	$A = 36^0.65$	$- 0^0.36$	22 -
	{ IV, V, VI	$A = 36^0.00$	$- 1^0.01$	49 -

Die Differenzen vom richtigen Werth erstrecken sich demnach bald bis auf ganze Grade, sowie in diesen Mischungen mehr als etwa 50 pCt. Lösungsmittel enthalten ist.

II. Rechtsdrehendes Terpentinsöl.

Das angewandte amerikanische Oel besass das spec. Gew. 0.91083. Für $[\alpha]$ ergab sich mit dem Wild'schen Instrument 14.156, mit dem einfachen Polarisations-Apparat 14.137. Im Mittel:

$$[\alpha]_D = 14^0.147.$$

Es wurden drei Mischungen mit Alkohol untersucht.

Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
I.	26.9073	14^0.496	14.490	- 0.006
II.	52.4876	14^0.788	14.791	+ 0.003
III.	77.7557	15^0.095	15.089	- 0.006

Es tritt also auch hier bei steigender Verdünnung eine schwache Zunahme der spec. Drehung ein, und zwar zeigt die graphische Darstellung, dass die drei Punkte fast genau in einer geraden Linie liegen. Die Formel $[\alpha] = A + Bq$ ergiebt:

aus Mischung I und II $[\alpha] = 14.189 + 0.011415 q$

- - II - III $[\alpha] = 14.150 + 0.012150 q$

- - I - III $[\alpha] = 14.179 + 0.011780 q$

und im Mittel

$$[\alpha] = 14.173 + 0.011782 q.$$

III. Nicotin (linksdrehend).

Das aus käuflichem Nicotin durch Destillation im Wasserstoffstrom dargestellte, farblose Präparat zeigte den constanten Siedepunkt 246° 6 bis 246° 8. Spec. Gew. 1.01101. Die sehr starke spec. Drehung nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 20° ergab sich:

$$[\alpha]_D = 161^{\circ} 55.$$

a) Mischungen mit Alkohol.

Mischung No.	g	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
I.	9.9055	158°.65	158.63	— 0.02
II.	25.0664	154°.92	155.26	+ 0.34
III.	40.0655	151°.78	151.92	+ 0.14
IV.	54.9154	148°.81	148.62	— 0.19
V.	69.9732	145°.42	145.27	— 0.15
VI.	85.0433	141°.60	141.92	+ 0.32

Die spec. Rot. des Nicotins nimmt somit bei steigendem Alkoholzusatz erheblich ab. Die graphische Darstellung führt auf eine gerade Linie mit kleinen Abweichungen nach beiden Seiten derselben, und entsprechend erhält man für die Constanten der Formel $[\alpha] = A + Bq$ nahezu die nämlichen Werthe, gleichgültig, welche Lösungen zu Grunde gelegt werden.

Aus den Mischungen	ergiebt sich	Abweichung von 161.55	
I und III	$A = 160.90$	— 0°.65	$B = - - 0.22805$
II - IV	160.06	— 1°.49	0.20490
III - V	160.31	— 1°.24	0.21272
IV - VI	161.96	+ 0°.41	0.23928
I - VI	160.90	— 0°.65	0.22686

und im Mittel hieraus:

$$[\alpha]_D = 160.83 - 0.22236 q,$$

welche Formel die in der Tabelle angeführten Rechnungswerthe liefert.

Es ergeben sich in diesem Falle auch aus den verdünnten Lösungen noch Werthe, welche ziemlich nahe mit der wirklichen spec. Drehung des Nicotins übereinstimmen.

b) Mischungen mit Wasser.

Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
I.	10.0845	133°.85	133.92	+ 0.07
II.	21.6080	109°.53	109.49	— 0.04
III.	34.1028	94°.24	94.28	+ 0.04
IV.	46.5250	86°.58	86.74	+ 0.16
V.	65.7146	80°.78	80.56	— 0.22
VI.	83.6644	76°.88	76.84	— 0.04
VII.	91.0269	75°.53	75.56	+ 0.03

Hiernach erleidet die spec. Rot. des Nicotins bei zunehmender Wassermenge zuerst eine sehr bedeutende, nach und nach aber schwächer werdende Verminderung. Die stark gekrümmte Curve bildet einen Hyperbel-Ast, und es ist nicht möglich, mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ auch bei Zufügung eines 4. und 5. Gliedes eine genügende Uebereinstimmung mit sämtlichen Beobachtungen zu erzielen. Der Werth für reines Nicotin wird nur dann annähernd erhalten, wenn man die für die concentrirtesten Lösungen gefundenen Zahlen zur Rechnung verwendet; so resultirt z. B. aus den Mischungen I, II, III: $A = 163.17$, während dagegen aus I, IV, VI $A = 153.00$, und z. B. aus IV, V, VII $A = 141.16$ sich ergibt. Will man die ganze Curve ausdrücken, so muss eine Gleichung anderer Form gewählt werden, und es hatte Hr. Vogler in Aachen die Gefälligkeit, die bezügliche Rechnung vorzunehmen. Dieselbe führte zu der Formel:

$$[\alpha]_D = 115.019 - 1.70607 q + \sqrt{2140.8 - 108.867 + 2.5572 q^2}$$

welche sich, wie aus der Tabelle ersichtlich, den Beobachtungen sehr nahe anschliesst.

Für reines Nicotin ($q = 0$) giebt diese Formel $[\alpha] = 161.29$ statt des gefundenen Werthes 161.55. Für $q = 100$ wird $[\alpha] = 74.13$, das Nicotin erfährt also durch grosse Verdünnung mit Wasser eine Verminderung der spec. Rotation um mehr als die Hälfte des ursprünglichen Betrages.

IV. Weinsaures Aethyl (rechtsdrehend).

Das Präparat, dessen Reinheit durch Titrirung konstatiert worden war, bildete eine schwach gelblich gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1989. Zwei Bestimmungen der spec. Drehung mit Röhren von verschiedener Länge gaben die Zahlen 8°.328 und 8.284. Im Mittel

$$[\alpha]_D = 8°.306.$$

Zu den Mischungen dienten: 1) Alkohol vom spec. Gewicht 0.7962, 2) Holzgeist spec. Gewicht 0.80915, 3) Wasser.

Lösungs- mittel	Mischung No.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
Alkohol	I	22.0226	8°.780	8°.820	+ 0°.040
	II	64.2634	9°.618	9°.609	— 0°.009
	III	77.6703	9°.846	9°.858	+ 0°.013
Holzgeist	I	22.5433	9°.649	—	—
	II	43.3473	10°.411	10°.472	+ 0°.061
	III	60.0804	10°.915	—	—
	IV	73.0319	11°.070	11°.124	+ 0°.054
	V	84.6935	11°.213	—	—
Wasser	I	30.3133	14°.001	14°.162	+ 0°.161
	II	60.1795	20°.220	20°.145	— 0°.075
	III	86.1136	25°.200	25°.340	+ 0°.140

Die spec. Drehung des weinsauen Aethyls erleidet demnach durch alle drei Verdünnungsmittel eine Vermehrung, welche nach der obigen Reihenfolge derselben in immer rascherem Grade vorschreitet.

Bei Alkohol stellt sich die Veränderung als eine sehr schwach gekrümmte Curve dar, welche fast mit der geraden Linie übereinstimmt. Die Rechnung giebt die Formeln:

$$[\alpha]_D = 8.271 + 0.024216 q - 0.000050648 q^2$$

$$\text{oder } [\alpha]_D = 8.409 + 0.018667 q$$

welch letztere das Mittel ist aus:

$$[\alpha] = 8.343 + 0.019839 q. \quad \text{Abgel. a. d. Mischungen I u. II}$$

$$8.525 + 0.017006 q \quad - \quad - \quad - \quad \text{II u. III}$$

$$8.358 + 0.019156 q \quad - \quad - \quad - \quad \text{I u. III}$$

Dieselbe liefert die in der Tabelle angegebenen berechneten Werthe für $[\alpha]$.

Bei Holzgeist ist die Krümmung der Curve eine erhebliche, so dass die Formel $[\alpha] = A + Bq$ nicht mehr angewandt werden kann. Dagegen schliesst sich die aus den Lösungen I, III, V abgeleitete Gleichung:

$$[\alpha]_D = 8.418 + 0.062466 q - 0.00034786 q^2$$

den Beobachtungen genügend an. Benutzt man zur Berechnung bloss die verdünnteren Mischungen, z. B. III, IV, V, so wird $A = 10°.247$, also bereits stark abweichend von dem richtigen Werth $8°.306$.

Bei Wasser liegen die drei ermittelten Punkte ziemlich in einer geraden Linie. Es ergiebt sich:

$$\text{aus den Lösungen I u. II } [\alpha] = 7.689 + 0.20823 q$$

$$- \quad - \quad - \quad \text{II u. III} \quad 8.664 + 0.19203 q$$

$$- \quad - \quad - \quad \text{I u. III} \quad 7.917 + 0.20070 q$$

und im Mittel

$$[\alpha]_D = 8°.090 + 0.20032 q,$$

welche Formel die oben mitgetheilten Interpolationswerthe liefert. — Uebrigens wird bei den wässerigen Lösungen des weinsauren Aethyls die Genauigkeit der Versuche durch den Umstand benachtheiligt, dass eine allmälige Zersetzung des Esters stattfindet, in Folge deren die Drehung nach und nach abnimmt.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

Die spec. Drehung der activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit keine plötzlichen, sondern nur stetig fortschreitende Veränderungen. Ob dieselben in einer Vermehrung oder Verminderung bestehen, hängt von der Natur der activen Substanz ab; so zeigen Terpentinöl und weinsaures Aethyl bei der Vermischung mit verschiedenen Lösungsmitteln immer eine Zunahme, Nicotin und Campher (für welchen die Versuche folgen) stets eine Abnahme der specifischen Rotation. Auf ein und denselben activen Körper wirken aber wachsende Mengen der verschiedenen Verdünnungsmittel in ganz ungleichem Grade verändernd ein; stellt man daher die Verhältnisse graphisch dar, so resultiren Curven, welche von dem Anfangspunkt der die Drehung der reinen Substanz berechnet, strahlenförmig aneinander gehen.

Aus dem Drehungsvermögen der Lösungen lässt sich dasjenige des reinen activen Körpers berechnen. Der Grad der Sicherheit, womit dies geschehen kann, ist bei jeder Substanz ein anderer und hängt von folgenden Umständen ab: a) Von der Grösse der Veränderungen überhaupt, welche die Drehung der Substanz durch die in active Flüssigkeit erleidet. b) Von der Art, wie die Veränderungen bei wachsender Procentmenge an Lösungsmittel fortschreiten, d. h. ob sich dieselben durch eine grade Linie oder durch eine mehr oder minder stark gekrümmte Curve ausdrücken. c) Von der Concentration der angewandten Lösungen. Die obigen Versuche zeigen, dass in den Fällen wo die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar ist, die Constante A noch genau (d. h. bis auf wenige zehntel Grade) mit der wirklichen spec. Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, wenn die Lösungen mit ungefähr dem Verdünnungsgrade $q = 50$ beginnen. Ist dagegen die Benutzung der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ nöthig, so treten sofort Abweichungen von mehr als 1 Grad ein, sowie man Lösungen zu Grunde legt, welche weniger als etwa 80 pCt. an activer Substanz enthalten.

Hat ein activer Körper die Herstellung genügend concentrirter Lösungen gestattet, so erhält man für die Constante A immer den nämlichen Werth, gleichgültig, welche indifferente Flüssigkeit als Lösungsmittel gedient hatte. Berechnet man nun aus den Formeln die spec. Rotation in Bezug auf steigende Mengen inactiven Stoffes,

so werden die Zahlen immer weiter auseinandergehen, und ihr Maximum erreichen, wenn $q = 100$ gesetzt wird, also unendlich grosse Verdünnung eingetreten ist. Die Grösse der ganzen Veränderungen, welche die spec. Drehung der angewandten Körper durch den Einfluss der Lösungsmittel erleiden kann, ist aus folgender Tabelle ersichtlich. Dieselbe enthält die Grenzwerte für $q = 0$ und $q = 100$, sowie zugleich die Zusammenstellung der erstern Zahlen mit dem für die reine Substanz beobachteten spec. Rotationsvermögen.

	$[\alpha]_D$ der reinen Substanz $q = 0$	$[\alpha]_D$ beim Maxim. der Verdünnung $q = 100$	Differenz
I. Linksdrehendes Terpentinöl.			
Direct beobachtet	37° 01	—	—
Berechnet a. d. Mischung. m. Alkohol . .	36° 97	38° 79	1° 82
- - - - - Benzol . .	36° 97	39° 79	7° 82
- - - - - Essigsäure	36° 89	40° 72	3° 83
II. Rechtsdrehendes Terpentinöl.			
Direct beobachtet	14° 15	—	—
Berechnet aus d. Mischungen mit Alkohol	14° 17	15° 35	1° 18
III. Nicotin (linksdrehend).			
Direct beobachtet	161° 55	—	—
Berechn. a. den Mischungen mit Alkohol	160° 83	138° 59	22° 24
- - - - - Wasser	161° 24	74° 13	87° 16
IV. Weinsaures Aethyl (rechtsdrehend).			
Direct beobachtet	8° 31	—	—
Berechnet a. d. Mischungen m. Alkohol .	8° 27	10° 19	1° 92
- - - - - Holzgeist .	8° 42	11° 19	2° 77
- - - - - Wasser .	8° 09	28° 12	20° 03

Hieraus geht hervor, dass wenn man die spec. Rotationen verschiedener activer Körper unter einander vergleichen will, dies strenggenommen nur mit den Werthen geschehen kann, welche den reinen Substanzen zukommen, und dass die Vergleichen um so unzuverlässiger werden, je verdünnter die Lösungen sind, auf welche sich die spec. Drehungen beziehen. Am ungeeignetsten hierzu sind die Werthe für $q = 100$.

In Folge der Löslichkeitsverhältnisse ist nun aber bei vielen activen Körpern die Berechnung ihrer ursprünglichen spec. Rotation sehr erschwert. Da die Natur der indifferenten Flüssigkeiten gleichgültig

ist, so wird man diejenigen zu wählen haben, welche die concentriertesten Lösungen herzustellen gestatten, und mit Hülfe deren sich also eine möglichst ausgedehnte Drehungscurve bestimmen lässt. Beobachtungen mit Lösungen, welche nur wenige Procente an activen Stoff enthalten (wie sie vielfach ausgeführt worden sind), geben nur einige Punkte am äussersten Ende der Curven an, und gestatten gar keinen Schluss auf dass wirkliche Drehungsvermögen der Substanz.

Von diesen Gesichtspunkten aus werde ich in einer andern Abhandlung nochmals auf die specifische und moleculare Drehung der weinsauren Salze zurückkommen, über welche ich früher¹⁾ Versuche mitgetheilt hatte.

Aachen, 10. Juni 1876.

240. H. Landolt: Ueber das specifische Drehungsvermögen des Camphers.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf Grund der in vorstehender Abhandlung gegebenen Entwicklungen habe ich versucht, für eine Anzahl fester, activer Substanzen die spec. Rotation, welche sie im reinen Zustande, d. h. ohne Beimischung einer Flüssigkeit zeigen müssen, aus dem Drehungsvermögen der Lösungen abzuleiten und theile hier vorläufig die mit gewöhnlichem rechtsdrehenden Campher erhaltenen Resultate mit.

Um die spec. Rotation eines festen Körpers zu bestimmen, ist es nöthig, zunächst mindestens drei Lösungen von verschiedener Concentration zu untersuchen. Stellt man dann die Abhängigkeit der gefundenen Werthe für $[\alpha]$ von dem Procentgehalt an Lösungsmittel q graphisch dar, so wird in dem Falle, wo die drei Punkte in einer geraden Linie liegen, also $[\alpha]$ proportional mit q sich ändert, die berechnete Constante A der Formel $[\alpha] = A + Bq$ die specifische Drehung der reinen Substanz angeben. Liegt der mittlere Punkt dagegen höher oder tiefer als die beiden andern, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen, um die Curve möglichst vollständig festzustellen, für welche dann eine derselben sich anschliessende Interpolationsformel (z. B. $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$) zu berechnen ist. Auch schon auf graphischem Wege, indem man die erhaltene gerade oder gekrümmte Linie bis zur Abscissenaxe $q = 0$ verlängert, wird sich mehr oder weniger annähernd der Werth für die spec. Rotation der reinen Substanz ergeben.

Dass die durch solche Extrapolationen gefundenen Zahlen in Folge des bedeutenden Einflusses der Beobachtungsfehler mit Vorsicht aufzunehmen sind, ist selbstverständlich. Um grössere Sicherheit zu

¹⁾ Diese Berichte VI, 1073.