

ist, so wird man diejenigen zu wählen haben, welche die concentriertesten Lösungen herzustellen gestatten, und mit Hülfe deren sich also eine möglichst ausgedehnte Drehungcurve 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.

erhalten ist es erforderlich, die Untersuchungen mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen, welche möglichst starke Concentrationen herzustellen gestatten. Stimmen die erhaltenen Werthe für die Constanten A überein, so wird man dieselben als die wirkliche spec. Drehung der reinen Substanz ansehen dürfen, im andern Falle ist auf das ganze Vorhaben zu verzichten.

Der angewandte, durch Sublimation gereinigte Campher zeigte nach dem Schmelzen den Erstarrungspunkt 175° und den Siedepunkt 204° . Als Lösungsmittel dienten eine Anzahl reiner Präparate, welche mir gerade zur Hand waren, nämlich Essigsäure, essigsäures Aethyl, monochloressigsäures Aethyl, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist und Alkohol. Die Beobachtungen wurden mit allen den Vorsichtsmaassregeln ausgeführt, welche in der vorhergehenden Abhandlung angedeutet sind.

Lösungsmittel	Lösung No.	In 100 Gewth. Lösung		Spec. Gewicht bei 20° d	Ablenk. für $l = 2.1979$ dm bei $20^{\circ} = \alpha$	$[\alpha]_D$
		Campher p	Lösungsmittel q			
Essigsäure	I	65.2516	34.7481	0.98983	$72^{\circ}.117$	$50^{\circ}.801$
	II	39.7183	60.2817	1.01128	$41^{\circ}.652$	$47^{\circ}.181$
	III	15.8819	84.1181	1.03389	$15^{\circ}.887$	$44^{\circ}.021$
Essigäther	I	53.7260	46.2740	0.93269	$58^{\circ}.492$	$53^{\circ}.109$
	II	34.5489	65.4511	0.91987	$36^{\circ}.520$	$52^{\circ}.283$
	III	14.9221	85.0779	0.90686	$15^{\circ}.290$	$51^{\circ}.408$
Monochloressigäther	I	54.2184	45.7816	1.04206	$65^{\circ}.356$	$52^{\circ}.631$
	II	31.3990	68.6010	1.08670	$38^{\circ}.340$	$51^{\circ}.123$
	III	14.2332	85.7668	1.12243	$17^{\circ}.543$	$49^{\circ}.961$
Benzol	I	63.1250	36.8750	0.93067	$63^{\circ}.575$	$49^{\circ}.236$
	II	49.6359	50.3641	0.91920	$47^{\circ}.097$	$46^{\circ}.966$
	III	24.3169	75.6831	0.89910	$20^{\circ}.638$	$42^{\circ}.948$
Dimethylanilin	I	57.1519	42.8481	0.95997	$59^{\circ}.533$	$49^{\circ}.370$
	II	36.0428	63.9572	0.95914	$35^{\circ}.151$	$46^{\circ}.263$
	III	15.1028	84.8972	0.95813	$13^{\circ}.708$	$43^{\circ}.101$
Holzgeist	I	49.3866	50.6134	0.88093	$46^{\circ}.840$	$48^{\circ}.996$
	II	30.3154	69.6846	0.85318	$26^{\circ}.820$	$47^{\circ}.179$
	III	11.2590	88.7410	0.82700	$9^{\circ}.382$	$45^{\circ}.844$
Alkohol	I	54.7281	45.2719	0.88021	$50^{\circ}.634$	$47^{\circ}.823$
	II	49.8142	50.1858	0.87194	$44^{\circ}.806$	$46^{\circ}.934$
	III	30.1620	69.8380	0.84031	$25^{\circ}.013$	$44^{\circ}.901$
	IV	15.0920	84.9080	0.81752	$11^{\circ}.840$	$43^{\circ}.661$
	V	9.6883	90.3117	0.80943	$7^{\circ}.378$	$42^{\circ}.806$

Bei sämmtlichen Mischungen nimmt die spec. Drehung mit steigendem Gehalt an inactivem Bestandtheil q ab, je nach der Natur des Letztern aber in sehr verschiedenem Grade. Die graphische Darstellung ergibt, dass diese Verminderungen sich fast genau durch grade Linien ausdrücken, wenn als Lösungsmittel Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol oder Dimethylanilin benutzt wird, es muss also bei diesen Substanzen die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar sein. Beim Holzgeist und Alkohol dagegen sind die Abweichungen von der graden Linie zu gross, und es wurde hier die Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ der Rechnung unterlegt. Die folgende Tabelle enthält: 1) die aus den verschiedenen Lösungen berechneten Werthe für die Constanten A und B ; 2) die daraus im Mittel abgeleitete Interpolationsformel; 3) das mit Hülfe der letztern berechnete spec. Drehungsvermögen der angewandten Lösungen und 4) die Differenz desselben von den beobachteten Werthen.

Lösungs- mittel	[α] = A - Bq			M i t t e l	Lö- sung	[α] be- rechn.	Diff. von d. Beob- acht.
	berechn. aus Lösung	A	B				
Essig- säure	I u. II	55.73	0.1418	[α]=55.49 - 0.13729 q	I	50.72	- 0.09
	II u. III	55.17	0.1326		II	47.22	+ 0.04
	I u. III	55.58	0.1373		III	43.95	- 0.07
Essig- äther	I u. II	55.11	0.04307	[α] = 55.15 - 0.04383 q	I	53.12	+ 0.01
	II u. III	55.21	0.04458		II	52.28	0.00
	I u. III	55.14	0.04384		III	51.41	0.00
Mono- chlor- essigäther	I u. II	55.65	0.06608	[α] = 55.70 - 0.06685 q	I	52.64	+ 0.01
	II u. III	55.77	0.06769		II	51.12	0.00
	I u. III	55.59	0.06677		III	49.97	+ 0.01
Benzol	I u. II	55.45	0.1683	[α] = 55.21 - 0.1630 q	I	49.19	- 0.05
	II u. III	54.96	0.1587		II	47.00	+ 0.03
	I u. III	55.21	0.1620		III	42.87	- 0.08
Dimethyl- anilin	I u. II	55.68	0.1472	[α] = 55.78 - 0.1491 q	I	49.40	+ 0.03
	II u. III	55.92	0.1510		II	46.25	- 0.01
	I u. III	55.76	0.1491		III	43.13	+ 0.03
Holz- geist	I II III	[α] = 56.15 - 0.1749 q + 0.0006617 q ²					
Alkohol	I III V	[α] = 54.38 - 0.1614 q + 0.0003690 q ²			II IV	47.21 43.33	+ 0.28 - 0.33

Vergleicht man nun die unter Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Werthe für die Constanten A miteinander, so ergibt sich eine Uebereinstimmung derselben, welche in Anbetracht der erheblichen Extrapolationen, die nach der Abscisse $q = 0$ hin 35 bis 50 pCt. betragen, als eine sehr nahe bezeichnet werden kann, und man darf daher das Mittel dieser Zahlen als die wirkliche spec. Drehung des reinen Camphers ansehen. Die vom Lösungsmittel abhängigen Constanten B schwanken dagegen sehr bedeutend. Wird aus den Formeln die spec. Rotation für die beiden Verdünnungsgrenzen $q = 0$ und $q = 100$ entnommen, so resultiren folgende Werthe, aus denen hervorgeht, bis zu welchem Grade die verschiedenen inactiven Flüssigkeiten das Drehungsvermögen des Camphers verändern können.

Lösungsmittel	$[\alpha]$ für $q = 0$ Reine Substanz	$[\alpha]$ für $q = 100$ Unendl. Verdünnung	Ganze Veränderung
Essigsäure	55 ⁰ .5	41 ⁰ .8	13 ⁰ .7
Essigäther	55 ⁰ .2	50 ⁰ .8	4 ⁰ .4
Monochloressigäther	55 ⁰ .7	49 ⁰ .0	6 ⁰ .7
Benzol	55 ⁰ .2	38 ⁰ .9	16 ⁰ .3
Dimethylanilin	55 ⁰ .8	40 ⁰ .9	14 ⁰ .9
Holzgeist	56 ⁰ .2	45 ⁰ .3	10 ⁰ .9
Alkohol	55 ⁰ .4	41 ⁰ .9	12 ⁰ .5

Aus den für die reine Substanz erhaltenen Werthen ergibt sich schliesslich im Mittel die ursprüngliche spezifische Drehung des Camphers bei der Temperatur 20⁰ zu

$$[\alpha]_D = 55^0.6 \mp 0^0.4$$

In derselben Weise wird bei andern festen, activen Körpern verfahren werden müssen, um ihr wirkliches spec. Drehungsvermögen kennen zu lernen.

Aachen, 10. Juni 1876.

241. Ernst Börnstein: Erwiderung an Hrn. Demole, betreffend die Darstellung des Aethylglycols.

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

Aus Hrn. Demole's Antwort ¹⁾ auf meine frühere Mittheilung ²⁾ über seine Darstellungsweise des Aethylenglycols habe ich ersehen können, weshalb mir die Ausführung derselben bisher nicht glücken wollte. Es lag zwar nicht an der unterlassenen Trocknung des Kaliumacetats — denn dass dieses vor der Reaction entwässert werden

¹⁾ Diese Ber. IX, 636.

²⁾ Diese Ber. IX, 480.