

leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Das Methylstilben destillirt unzersetzt.

Ich beabsichtige noch das methylirte Benzil darzustellen.

Mit Hülfe der Phenylessigsäure ist es daher möglich, die Homologen der verschiedenen Körper aus der Benzylgruppe darzustellen.

Genf, Universitätslaboratorium.

306. Th. Thomsen: Das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie es aus meinen früheren Mittheilungen über das optische Drehungsvermögen (diese Berichte XIV, p. 203 und 807) hervorgehen wird, besitzen wir in der Bestimmung des Drehungsvermögens ein Mittel, um das Spiel der schwachen Affinitäten zu beleuchten, und es war desshalb zu erwarten, dass eine systematische Untersuchung alkalischer Rohrzuckerlösungen bei verschiedener Concentration und Molekularzusammensetzung über die Gleichgewichtsverhältnisse derseliger Lösungen einen Aufschluss geben würde.

Dass beim Vermischen einer Zuckerlösung mit Natronlauge ein chemischer Vorgang stattfindet, geht nicht nur aus dem Sinken des Drehungsvermögens hervor, sondern zeigt sich auch durch eine Wärmeentwicklung, welche bei concentrirten Lösungen sehr beträchtlich sein kann. Wenn man z. B. bei 20° C. 100 ccm einer 50 procentigen Zuckerlösung mit 50 ccm Natronlauge von specifischem Gewicht 1,40 vermischt, wird die Temperatur bis über 38° C. steigen, während ein entsprechender Versuch, wo die Zuckerlösung durch die darin enthaltene Wassermenge ersetzt ist, nur eine Temperatursteigerung von der halben Grösse (9° C.) giebt. Die Affinität zwischen Rohrzucker und Natron ist also nicht ganz unbeträchtlich; auch kennen wir ja eine Natriumverbindung und eine Kaliumverbindung, welche beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Rohrzucker und Alkali ausgefällt werden und nach Soubeiran¹⁾ 1 Metallatom im Molekül enthalten. Eine solche Verbindung müsste sich wohl auch bilden, wenn man wässrige Lösungen vermischt, allein da sie in Wasser leicht löslich ist, wird es schwierig sein, ihr Dasein auf gewöhnliche chemische Weise zu constatiren. Es war zu erwarten, dass diese Verbindung in wässriger Lösung je nach dem Verdünnungsgrad mehr oder weniger dissociirt werden müsste, und es wäre auf der andern Seite möglich,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 48, 230.

dass durch Ueberschuss von Alkali andere Verbindungen sich bilden könnten, welche mehr als 1 Atom Natrium oder Kalium im Molekül enthielten. Hierüber erhalten wir durch die optische Untersuchung wichtige Aufschlüsse.

Aus den Versuchen von Sostmann¹⁾ und Pellet²⁾ wissen wir, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers durch Zusatz von Alkali beträchtlich verringert wird, und ferner, dass der Einfluss der Alkalien bei concentrirten Lösungen stärker ist als bei verdünnten. Dieser letzte Umstand zeigt, dass das Verhältniss durch die Anwesenheit des Wassers complicirt wird, indem die Affinität des Wassers zu den Basen sich je nach der Concentration mit grösserer oder geringerer Kraft geltend macht, und das specifische Drehungsvermögen ist ein Ausdruck des herrschenden Gleichgewichtszustandes. Es sind aber, soweit mir bekannt, keine Versuche angestellt worden, welche die Sache von der theoretischen Seite näher beleuchten können, und ich gebe desshalb unten einige Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens des Rohrzuckers in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration, welche Natron in verschiedenen Molekularverhältnissen enthalten.

Die Beobachtungen sind bei circa 20 C.³⁾ mit einem Corni-Jelett-Halbschatten-Polarimeter von Schmidt und Hänsch in Berlin angestellt. Der benutzte Rohrzucker zeigte bei der optischen Analyse eine Reinheit von 99,75 pCt. und enthielt nur eine Spur von reducirenden Zuckerarten. Die Natronlauge war durch Lösung von reinem — aus Alkohol gereinigtem — Natronhydrat (von Kahlbaum) dargestellt. Da es fast unmöglich ist, bei der Arbeit einer Spur von Kohlensäure zu entgehen und das kohlensaure Natron auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers weit schwächer als Natronhydrat einwirkt, habe ich einen kleinen Ueberschuss von Natron angewendet, nämlich 1 pCt. mehr als die theoretische Menge, also 1.01, 2.02 Moleküle u. s. w. statt 1.00, 2.00 u. s. w. Es geht aus meinen Versuchen hervor, dass dieser kleine Ueberschuss, selbst wenn er als kaustisches Natron in der Lösung bliebe, auf das optische Drehungsvermögen nur äusserst wenig influiren würde (mit höchstens 0.04 pCt.), wogegen ein entsprechender Ueberschuss das Drehungsvermögen beträchtlicher vermehren würde. — Die Zusammensetzung der Lösungen wurde durch Wägungen bestimmt und das specifische Gewicht durch das Pyknometer.

¹⁾ Jahresbericht 1866, p. 666.

²⁾ Jahresbericht 1877, p. 188.

³⁾ Da der von mir benutzte Apparat nicht mit Temperaturregulator versehen war, habe ich die Normaltemperatur nicht ganz genau beibehalten können.

Die Tabelle I enthält die Versuche mit 1 Molekül Natronhydrat auf 1 Molekül Rohrzucker. Es bedeutet:

p die Procentmenge des Rohrzuckers, d. h. Gramme Rohrzucker in 100 Grammen der Lösung,

p' die entsprechende Zahl für die in der Lösung enthaltene feste Substanz, als $C_{12}H_{21}NaO_{11} + \frac{1}{20}Molekül Na_2CO_3$ berechnet. (Das letztere influirt übrigens äusserst wenig auf das Resultat),

q = $100 \div p'$ ist die Wassermenge in Procent nach derselben Berechnung,

d das specifische Gewicht bei circa 20° C. gegen Wasser von 4° C.,

c = pd die Concentration, d. h. Gramme Rohrzucker in 100 ccm der Lösung,

α_D die abgelesene Drehung (Röhrenlänge 200 mm).

Tabelle I. Rohrzucker + 1 Molekül Natronlauge.

No.	p	p'	q	d	c	α_D	$[\alpha]_D$
1	2.112	2.25	97.75	1.0093	2.131	2.71°	63.49°
2	4.179	4.45	95.55	1.0200	4.263	5.31°	62.26°
3	8.172	8.71	91.29	1.0414	8.510	10.47°	61.50°
4	15.72	16.75	83.25	1.0836	17.03	20.62°	60.55°
5	29.24	31.17	68.83	1.1672	34.13	40.62°	59.51°
6	37.89	40.39	59.61	1.2258	46.45	54.74°	58.92°
7	42.71	45.52	54.48	1.2589	58.77	63.06°	58.64°

Das Drehungsvermögen nimmt also mit steigender Concentration ab, anfangs rasch, später langsamer, ohne doch selbst bei starker Concentration constant zu werden. Aus den Versuchen lässt sich aber durch die allgemein benutzte Formel

$$[\alpha]_D = A + Bq + Cq^2$$

der Werth von $[\alpha]_D$ bei $q = 0$ annäherungsweise berechnen, d. h. wir finden auf diese Weise das wahre specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in seiner Verbindung mit 1 Molekül Natron, wo die Affinität zwischen Natron und Wasser eliminiert ist. Aus den Versuchen No. 4, 5 und 7 erhält man nämlich die Formel

$$[\alpha]_D + 56.84 + 0.011359 q + 0.00039954 q^2,$$

woraus bei $q = 0$

$$[A]_D = 56.84.$$

Die Extrapolation hat hier wenig Bedenkliches, da die Differenzen mit steigender Concentration immer mehr abnehmen und da ferner

die angegebene Formel nicht nur für den zwischenliegenden Versuch No. 6 genau gültig ist, sondern auch mit dem Versuch No. 3 (bei stärkerer Verdünnung) recht gut stimmt und also annähernd für Concentrationen von 8 bis 54 gültig ist. Man hat nämlich

$[\alpha]_D$ berechnet $[\alpha]_D$ gefunden

Versuch No. 6	58.94	58.92
- - 3	61.21	61.50.

Aus den Versuchen mit mehr als 1 Molekül Natriumhydroxyd auf 1 Molekül Rohrzucker geht es hervor, dass der oben gefundene Grenzwerth $[\alpha]_D = 56.84$ der vollständigen Sättigung des Rohrzuckers mit Natron entspricht. Tabelle II giebt das Drehungsvermögen für circa 8 procentige Lösungen, welche auf 1 Molekül Rohrzucker bezw. 1, 2, 4, 6 und 8 Moleküle Natriumhydroxyd enthalten.

Tabelle II. Rohrzucker + n Moleküle Natriumhydroxyd.

n	p	d	c	α_D	$[\alpha]_D$
1	8.172	1.0414	8.510	10.467°	61.50°
2	8.092	1.0517	8.510	10.098°	59.33°
4	8.172	1.0749	8.784	10.032°	57.10°
6	8.172	1.0970	8.965	10.177°	56.76°
8	8.172	1.1189	9.144	10.394°	56.84°

Bei der hier eingehaltenen Concentration sinkt also das Drehungsvermögen mit steigender Natronmenge, bis es bei einem gewissen Ueberschuss constant wird und etwa die oben berechnete Grösse erlangt hat. Der Rohrzucker lässt sich also auch in verdünnten Lösungen vollständig in die Natriumverbindung $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ umwandeln, wenn nur das Alkali in genügender Menge zugesetzt wird. Verbindungen mit mehr als ein Atom Natrium im Molekül bilden sich nicht auf diese Weise.

Das aus den beiden Versuchsreihen übereinstimmend gefundene wahre Drehungsvermögen des Rohrzuckers in seiner Natriumverbindung $[A]_D = 56.8$

giebt eine Molekularrotation, welche der allgemeinen Formel $n \cdot 19.0 + n' \cdot 8.4$ äusserst genau entspricht. Man findet nämlich

$$[M]_D = \frac{[A]_D \cdot m}{100} = 56.8 = 3.42 = 194.26,$$

welche Zahl mit der aus der Formel

$$12 \cdot 19.0 + 4 \cdot 8.4 = 194.4$$

berechneten bis auf 0.1 pCt. übereinstimmt.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, 8. Juli 1881.