

307. Th. Thomsen: Ueber die Rotationsconstanten des Rohrzuckers.

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

Bekanntlich ist die sogenannte wahre Rotationsconstante des Rohrzuckers, d. h. das spezifische Drehungsvermögen der festen Substanz selbst ohne Lösungsmittel ($q = 0$) gleichzeitig von Tollens und Schmitz¹⁾ bestimmt worden. Die Resultate zeigen eine Differenz von $0.25^\circ = 0.4 \text{ pCt.}$, was bei einer derartigen Bestimmung nicht sehr beträchtlich ist. Es ist

nach Tollens $(\alpha)_D = 63.9035$,„ Schmitz $(\alpha)_D = 64.156$.

In Landolt's „Das optische Drehungsvermögen“ p. 84 Anm. heisst es hierüber: „Dieser kleine Unterschied kann zum Theil dadurch bedingt sein, dass Tollens die specifischen Gewichte der Zuckerlösungen bei der Temperatur $17\frac{1}{2}^\circ$ bestimmte, Schmitz dagegen bei 20° . Die Messung der Drehungswinkel wurde von beiden Beobachtern bei 20° ausgeführt.“ Da die Berechnung der Molecularrotation

$(M)_D = \frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$ nach der Bestimmung von Schmitz bis auf 0.1 pCt.

mit der von mir aufgestellten allgemeinen Formel $n \cdot 19.0 + n' \cdot 8.4$ übereinstimmt, während die Tollens'sche Bestimmung eine Abweichung von 0.5 pCt. giebt, bin ich durch die citirte Andeutung Landolt's veranlasst worden, die Ausdehnung der von Tollens zu der Formelbestimmung benutzen Zuckerlösungen beim Erwärmen von $17\frac{1}{2}—20^\circ \text{ C.}$ zu bestimmen, um zu untersuchen, ob die hieraus abzuleitende Correktion einen wesentlich höheren Werth der Drehungsconstanten geben würde.

Zu der Bestimmung der fraglichen Formel (IIb, diese Berichte X, p. 1410 Anm. 2) benutzt Tollens die Versuche No. 9, 14 und 16 (p. 1409) mit beziehungsweise 14.2, 34.8 und 58.5 Procent Rohrzucker in der Lösung. In der unten stehenden Tabelle ist ausser Tollens Beobachtungsergebnisse auch die fragliche Ausdehnung angeführt, wie

| Tollens' Versuch No. | p | q | $(\alpha)_D$ | Ausdehnung von $17.5^\circ—20^\circ \text{ C.}$ | $(\alpha)_D$ corrigirt |
|----------------------|---------|---------|----------------|---|------------------------|
| 9 | 14.1996 | 85.8004 | 66.503° | 0.00062 | 66.543° |
| 14 | 34.8328 | 65.1672 | 66.410° | 0.00072 | 66.457° |
| 16 | 58.4804 | 41.5196 | 65.886° | 0.00086 | 65.942° |

¹⁾ Diese Berichte X, p. 1403 und 1414.

ich sie durch das Pyknometer bestimmt habe, und in der letzten Verticalreihe sind die hierdurch corrigirten Werthe des specifischen Drehungsvermögens aufgeführt.

Diese neuen Werthe von $(\alpha)_D$ führen zu der Formel

$$(\alpha)_D = 63.9616 + 0.064208 q \div 0.00039769 q^2,$$

und das wahre Drehungsvermögen wird also durch diese Correktion nur mit 0.06⁰ oder 0.09 pCt. erhöht.

Dass die Ausdehnung von 17.5—20⁰ C. so wenig auf das Resultat influirt, rührt davon her, dass die Ausdehnung der wässerigen Zuckerlösungen mit der Concentration nicht sehr schnell steigt, und die Correktion wird desshalb für die drei untersuchten Lösungen annähernd dieselbe. Einen ganz anderen Einfluss würde eine Correktion von der nämlichen Grösse haben, wenn dieselbe auf eine einzelne Bestimmung angewendet wird, und deshalb sind Beobachtungsfehler von sehr erheblichem Einfluss bei einer Extrapolation wie die hier vorliegende, wo die Variation des Drehungsvermögens ausser der Grenze der Versuche verhältnissmässig gross ist.

Unter den von Tollens zur Berechnung der Formel IIb benutzten Versuchen ist einer, nämlich der Versuch 9, welcher innerhalb der Grenzen der 3 Versuche (No. 1, 5 und 12 mit einem Procentgehalt von beziehungsweise 3.8, 10.4 und 17.7) liegt, aus welchen die Formel Ib für schwächere Lösungen berechnet ist. Es sind deshalb in der Tollens'schen Tabelle für diese Concentration zwei verschiedene Werthe von $(\alpha)_D$ gegeben, nämlich der beobachtete und der aus der Formel Ib berechnete. Diese Werthe differiren mit 0.076⁰ oder circa 0.11 pCt., und es ist wohl schwierig zu sagen, welche dieser unter sich wenig differirenden Zahlen die genaueste ist. Tollens hat die oben besprochene Formel IIb aus dem beobachteten Werthe $(\alpha)_D = 66.503$ bestimmt. Mit Anwendung des berechneten Werthes 66.579 und der oben ermittelten Correktion (zu 66.620) erhält man aber die Formel

$$(\alpha)_D = 64.190 + 0.0552118 q \div 0.00031339 q^2,$$

woraus für $q = 0$

$$(\alpha)_D = 64.190.$$

Dieser Werth stimmt mit dem von Schmitz angegebenen

$$(\alpha)_D = 64.156$$

bis auf 0.05 pCt. und giebt für die 4 Tollens'schen Versuche, welche mit den grössten Concentrationen ausgeführt sind ($p = 34.8 - 69.2$) eine fast ebenso grosse Annäherung. Man findet nämlich:

| Tollens Versuch No. | p | $(\alpha)_D$ berechnet | $(\alpha)_D$ beobachtet ¹⁾ | Differenz in Procent |
|---------------------------|------|---------------------------|--|----------------------------|
| 14 | 34.8 | 66.457 | 66.457 | |
| 15 | 44.9 | 66.280 | 66.310 | +0.05 |
| 16 | 58.5 | 65.942 | 65.942 | |
| 17 | 69.2 | 65.598 | 65.550 | +0.07 |

Es ist deßhalb nicht unwahrscheinlich, dass eine Revision der Tollens'schen Versuche die daraus zu bestimmende wahre Rotationsconstante näher an die von Schmitz angegebene bringen kann. Aber auch wenn wir das Mittel der Bestimmungen von Schmitz und Tollens (corr.) nehmen, wird die Uebereinstimmung mit der von mir aufgestellten allgemeinen Formel deutlich hervortreten. Für den Rohrzucker kennen wir also jetzt 3 verschiedene Rotationsconstanten, welche der genannten Formel entsprechen. Diese sind:

Spec. Drehungsvermögen bei unendlicher Verdünnung $(\alpha)_D = 66.66^0$

„Wahres spec. Drehungsvermögen“ $(\alpha)_D = 64.06^0$

Spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers in der Natriumverbindung $C_{12} H_{21} N_4 O_{11}$ $(\alpha)_D = 56.80^0$

Die hieraus berechneten Werthe der Molekularrotation zeigen mit der Formel $12.19.0 \div n.8.4$ folgende Uebereinstimmung:

| | Formel | $(m)_D$ berechnet | $(m)_D$ beobachtet | Differenz in Procent |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Unendliche Verdünnung . . | 12.19.0 | 228.0 | 228.0 | 0 |
| Wahres Drehungsvermögen | $12.19.0 \div 8.4$ | 219.6 | 219.1 | $\div 0.25$ |
| Natriumverbindung | $12.19.0 \div 4.8.4$ | 194.4 | 194.26 | $\div 0.07$ |

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 8. Juli 1881.

¹⁾ Mit Correktion für die Ausdehnung.