

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 specifische Drehungsvermögen der festen Substanz selbst ohne Lösungsmittel ($q = 0$) gleichzeitig von Tollens und Schmitz¹⁾ bestimmt worden. Die Resultate zeigen eine Differenz von $0.25^\circ = 0.4$ pCt., was bei einer derartigen Bestimmung nicht sehr beträchtlich ist. Es ist

nach Tollens $(A)_D = 63.9035$,

„ Schmitz $(A)_D = 64.156$.

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 $(M)_D = \frac{(A)_D \cdot m}{100}$ 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 benutzten Zuckerlösungen beim Erwärmen von $17\frac{1}{2}—20^\circ$ 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 Beobachtungsresultat auch die fragliche Ausdehnung angeführt, wie

Tollens' Versuch No.	p	q	$(a)_D$	Ausdehnung von $17.5^\circ—20^\circ$ C.	$(a)_D$ 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 0.06° oder 0.09 pCt. erhöht.

Dass die Ausdehnung von 17.5—20° C. so wenig auf das Resultat influiert, röhrt davon her, dass die Ausdehnung der wässerigen Zuckerslösungen mit der Concentration nicht sehr schnell steigt, und die Correktion wird desshalb für die drei untersuchten Lösungen annähernd dieselbe. Eine 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 Prozentgehalt 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 0.076° oder circa 0.11 pCt., und es ist wohl schwierig zu sagen, welche dieser unter sich wenig differirenden Zahlen die genauste 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 $q = 0$

$$(A)_D = 64.190.$$

Dieser Werth stimmt mit dem von Schmitz angegebenen

$$(A)_D = 64.156$$

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 Percent
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	65.593	65.550	+0.07

Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass eine Revision der Tollens'schen Versuche die daraus zu bestimmende wahre Rotationskonstante 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 Rotationskonstanten, welche der genannten Formel entsprechen. Diese sind:

Spec. Drehungsvermögen bei unendlicher Verdünnung $(\alpha)_D = 66.66^\circ$
„Wahres spec. Drehungsvermögen“ $(\alpha)_D = 64.06^\circ$

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

Die hieraus berechneten Werthe der Molekularrotation zeigen mit der Formel $12 \cdot 19.0 \div n \cdot 8.4$ folgende Uebereinstimmung:

	Formel	$(m)_D$ berechnet	$(m)_D$ beobachtet	Differenz in Percent
Unendliche Verdünnung . .	$12 \cdot 19.0$	228.0	228.0	0
Wahres Drehungsvermögen	$12 \cdot 19.0 \div 8.4$	219.6	219.1	$\div 0.25$
Natriumverbindung	$12 \cdot 19.0 \div 4 \cdot 8.4$	194.4	194.26	$\div 0.07$

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 8. Juli 1881.

¹⁾ Mit Korrektion für die Ausdehnung.