schaften sind vielfach andere. Die Chemie erforscht die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen durch fortwährende Darstellungen neuer Species, neuer künstlich combinirter Species, die meist in der Natur nicht vorkommen, oft auch unter dem Einfluss der allgemein waltenden Agentien der Luft, des Wassers, des Temperaturwechsels etc. gar nicht vorkommen oder bestehen könnten. Die Mineralogie beschäftigt sich nicht mit der Darstellung neuer Species, sie hat es auch nicht mit Abkömmlingen aus dem organischen Reich zu thun, sie hat die ursprünglich unorganischen Species, welche in der Natur vorkommen, zum Gegenstand des Studiums, und da haben sich für die Darstellung der Mischungen die bisher gebrauchten Formeln bewährt, und geben einfacher, unmittelbarer und bestimmter an als die modernen, was aus einer solchen Formel zu erschen sein soll.¹⁾ Wenn erwähnt wird, es würden die Mineralogen, wenn sie ihre Formeln beibehalten, von der jüngeren Generation der Chemiker nicht mehr verstanden werden, so scheint mir dieses Bedenken nicht erheblich, denn wenn diese Generation Mineralogie treiben will, so wird sie auch die Formeln verstehen lernen, welche man in der Mineralogie für die zweckmässigeren hält.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen einiger circular polarisirender Substanzen;

von

Dr. C. Tuchschmid.

(Hierzu Tafel I—VI.)

Seitdem Biot²⁾ in der Mitte der Dreissigerjahre die Gesetze der Drehung der Polarisationssebene durch Zucker-

---

¹⁾ Dies. Journ. 103, 159.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 52, 186.

236 Tuschmid: Einfluss der Temperatur

lösungen und die Lösungen einiger anderer Substanzen studirt und bekannt gemacht hatte, wurden verschiedene Instrumente in die Technik eingeführt, um, gestützt auf die Stärke der Drehung des polarisirten Lichtstrahles, die man mit Hülfe der Instrumente messen konnte, namentlich in Zuckerlösungen den Gehalt derselben an reinem Zucker zu ermitteln.

Bei der grossen Wichtigkeit, welche diese Polarisationssaccharimeter alsbald in der Zuckertechnik erlangten, konnte es nicht ausbleiben, dass die von Biot erkannten Gesetze von verschiedenen Forschern nach allen Seiten hin geprüft und ergänzt wurden, um auf diese Weise alle Momente festzustellen, welche störend oder modificirend auf das Resultat der Untersuchungen einwirken könnten. In Folge dessen wurde schon früh die Abhängigkeit des molekularen Drehungsvermögens von der Temperatur beobachtet. Schon im Jahre 1842 veröffentlichte Mitscherlich¹⁾ in einer Abhandlung, dass bei schwachem Erwärmen oder Abkühlen einer Rohrzuckerlösung ihr Drehungsvermögen nicht geändert wird, dass aber das Drehungsvermögen von Fruchtzuckerlösungen wesentlich von der Temperatur beeinflusst werde. Die gleiche Thatsache bestätigten später Ventzke²⁾ und Dubrunfaut³⁾, ohne dass jedoch einer der genannten Forscher das Gesetz, nach welchem diese Veränderungen des Drehungsvermögens mit der Temperatur vor sich gehen, näher studirt hätte.

Erst Clerget⁴⁾ gebührt das Verdienst, diesen Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen invertirter Zuckerlösungen festgestellt zu haben, seine Beobachtungen geschahen mit Hülfe des Soleil'schen Saccharimeters, das bei der Anwendung der Doppelplatte und des Quarzcompensators eine bedeutend genauere Einstellung erlaubte, als das frühere Mitscherlich'sche Instrument. Clerget

---

¹⁾ Berl. Akad. Ber. 1842, S. 150.

²⁾ Dies. Journ. 28, 101.

³⁾ Ann. ch. phys. [3] 18, 99.

⁴⁾ Ann. ch. phys. [3] 26, 175 und Ann. Chem. Pharm. 72, 145.

benutzte seine Beobachtungen zur Herstellung einer Tabelle, die aus der Drehung einer Zuckerlösung vor und nach der Inversion, und der Temperatur, bei welcher die Beobachtung gemacht wurde, unmittelbar den Gehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit an reinem Zucker angiebt. Die neuesten Untersuchungen auf diesem Gebiete stammen von Pohl¹⁾, welcher die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von Fruchtzuckerlösungen von der Temperatur für das Mitscherlich'sche Instrument bestimmte.

Clerget erwähnt in seiner Abhandlung, dass eine Lösung von 16,471 Grm. reinen Zuckers in 100 Cc. Wasser die Polarisationssebene um 100 Theilstriche der Soleil'schen Scala ablenke, wenn man diese Lösung in einer Röhre von 200 Mm. beobachtet, dass diese gleiche Lösung nach der Inversion die Polarisationssebene im entgegengesetzten Sinne um 44° drehe, vorausgesetzt dass man die Beobachtung bei 0° vorgenommen hat, dass die Drehung mit der Temperatur abnehme und zwar bei Zunahme um je 1° um 0,5 Theilstriche. Auf diese Beobachtung gründet Clerget seine Tabelle.

Als später von verschiedenen Autoren gezeigt wurde, dass nicht eine Lösung von 16,471 Grm., sondern von 16,35 Grm. reinen Zuckers in der erwähnten Menge Wasser gelöst und in der Röhre von 200 Mm. untersucht, die Polarisationssebene um 100° ablenkt, wurde in der entsprechenden Weise die Clerget'sche Tabelle umgerechnet. Jedenfalls können die von Clerget gemachten Angaben über das Drehungsvermögen invertirter Zuckerlösungen und ihrer Aenderungen mit der Temperatur nur Näherungswerthe sein; es erklärt sich wohl hieraus, dass die Inversionsmethode den Rohrzuckergehalt bis zu $\pm 0,4$ p.C. schwankend angiebt, wie dies Landolt²⁾ nachgewiesen hat; Fehler, die sich nicht allein aus den möglichen Beobachtungsfehlern herleiten lassen, da diese nach den gleichen Untersuchungen bedeutend geringer ausfallen.

¹⁾ Wien. Akad. Ber. 1856, S. 492.

²⁾ Bericht über chem. Zuckeranalysen von Prof. Landolt. 1868.

238 Tuschmid: Einfluss der Temperatur

Da aber bei Zuckerproben die Inversionsmethode immer in Anwendung gebracht wird, um so zu erfahren, ob diese keine Substanzen enthalten, die modificirend auf das Drehungsvermögen einwirken, so schien es mir zweckmässig, das molekulare Drehungsvermögen für invertirte Zuckerlösungen näher zu bestimmen und daraus eine neue Tabelle abzuleiten.

Zur Ausführung dieser Arbeit brauchte ich:

- 1) Röhren von ganz genau bestimmter Länge;
- 2) ein Gefäss von genau bekanntem Inhalt, um die abgewogenen Mengen Zucker darin zu lösen;
- 3) einen Apparat, um der zu untersuchenden Flüssigkeit eine gleichmässige und bestimmte Temperatur zu geben.

Ich werde zunächst die Ausführung dieser Vorarbeiten und Einrichtung der von mir gebrauchten Apparate beschreiben, um hernach zu den eigentlichen Bestimmungen selbst überzugehen.

Bestimmung der Länge der Versuchsröhren.

Die Länge der Versuchsröhren wurde mittelst eines im Bonner physikalisch-chemischen Laboratorium aufgestellten Kathetometers von Dr. Meyerstein in Göttingen gemessen. Die Theilung des Instrumentes war direct in Millimetern auf einem Silberstreifen aufgetragen; mit Hülfe des Nonius liessen sich $\frac{5}{100}$ Mm. direct ablesen und $\frac{2}{100}$ Mm. noch gut schätzen, so dass die Länge der verschiedenen Röhren bis auf $\frac{2}{100}$ Mm. genau bestimmt ist. Für meine Untersuchungen gebrauchte ich 4 Röhren von verschiedener Länge, die theils aus Glas, theils aus Messing angefertigt waren. Die Längenbestimmung ergab für dieselben folgende Werthe:

Röhre A = 199,97 Mm.	} Messingröhren.
Röhre B = 300,12 Mm.	
Röhre C = 227,20 Mm.	} Glasröhren.
Röhre D = 284,65 Mm.	

Bestimmung des Volumens des Glasgefässes,

in welchem bestimmte Gewichtsmengen der zu untersuchenden Substanz gelöst wurden, um so Flüssigkeiten von bestimmter Concentration zu erhalten. Ich bediente mich zu diesem Zwecke eines Kölbchens, dessen Hals an einer Stelle so ausgezogen war, dass der Durchmesser der Oeffnung circa 2 Mm. betrug. Die engste Stelle des Halses war mit einer Marke versehen. Die Differenz des Gewichtes des Kölbchens, bis zur Marke mit Wasser gefüllt, und des leeren Kölbchens gab unmittelbar den Inhalt des Gefässes. Die Temperatur des Wassers betrug $13,5^{\circ}$, so dass noch der Inhalt J des Kölbchens bei $13,5^{\circ}$ zu

$$J = 112,1118 \text{ Cc. ergab.}$$

Apparat zur Erzeugung einer gleichmässigen Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Da es mir bei meinen Untersuchungen darauf ankam, die zu untersuchende Flüssigkeit so lange auf der gleichen und gleichmässigen Temperatur zu erhalten, als eine Reihe von Beobachtungen Zeit in Anspruch nahm und mir anderseits von grossem Belang war, die Temperatur der Flüssigkeit wieder möglichst rasch zu wechseln, so construirte ich mir hierzu folgenden Apparat.

Eine gewöhnliche messingene Röhre, wie sie zu saccharimetrischen Proben benutzt werden, wurde mit einem Blechmantel umgeben, so dass dieser überall wasserdicht an die Röhre anschloss und diese möglichst vollständig umschloss. An den beiden entgegengesetzten Enden des Blechmantels waren zwei Oeffnungen angebracht, so dass, wenn man durch die eine Oeffnung Wasser zwischen Rohr und Mantel fliessen liess, dasselbe die ganze Röhre zuerst umspielen musste, bevor es an der anderen Oeffnung austreten konnte. Die Oeffnungen e und d (s. Taf. I) dienten zum Einsenken zweier Thermometer bis auf die innere Röhre, so dass nur die Scalen derselben aus dem Apparate hervorragten. Die Thermometer, die ich für den Apparat

benutzte, waren direct in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilt und liessen $\frac{1}{10}^{\circ}$ noch ganz leicht schätzen. In der Mitte bei a hatte die innere Röhre eine Oeffnung, in die eine enge Röhre g wasserdicht eingesetzt wurde. Der Röhre g entsprechend besitzt auch der Blechmantel noch eine Oeffnung f , durch welche dieselbe nach aussen communicirt; diese Röhre hat den Zweck, dass die beim Erwärmen sich ausdehnende Flüssigkeit der innern Röhre sich hier ausbreiten kann und so in dem Apparat keine Compression stattfindet. Um endlich Wasser von bestimmter Temperatur zwischen Röhre und Mantel zu leiten, wurde neben dem Apparate ein grosses Gefäss mit einem Schlangenrohr aufgestellt. Wurde nun das Gefäss mit Wasser gefüllt und dasselbe durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur gebracht, so nahm das Wasser, welches man durch die Schlangenhöhre fliessen liess, wenn der Strom nicht all zu stark war, die gleiche Temperatur an. Um also Wasser von bestimmter Temperatur zu haben, brauchte man nur den Apparat mit diesem Schlangenrohr zu verbinden; durch das zwischen Röhre und Mantel fliessende Wasser wurde alsdann die Flüssigkeit in der Röhre selbst erwärmt. Um die möglichste Gleichheit der Temperatur in der Schlangenhöhre und im Gefässe zu erhalten, wurde das Wasser unten in die Schlangenhöhre eingeführt, so dass dasselbe möglichst lange in derselben verweilen musste. Durch Einschieben eines Gefässes mit Wasser zwischen die Schlangenhöhre und den Wasserzufluss konnte der Eintritt des Wassers in die Schlangenhöhre beliebig regulirt werden.

Mit dem so hergestellten Apparate nahm ich zunächst zwei Prüfungen vor, von denen seine Brauchbarkeit abhängig war:

- 1) lässt sich durch Regulirung des Wasserzuflusses die Temperatur des Wassers zwischen der (die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltenden) Röhre und dem Mantel so erhalten, dass die beiden Thermometer, die möglichst weit von einander abstehen und an die Enden der Röhre gerückt sind, die gleiche Temperatur zeigen;

- 2) nimmt die Flüssigkeit im Innern der Röhre rasch genug die Temperatur des sie umspülenden Wassers an.

Zur Beurtheilung der ersten Frage wurde längere Zeit Wasser von bestimmter und gleicher Temperatur (was sich leicht dadurch erreichen liess, dass man die Temperatur des Wassers in dem Gefäss immer auf der gleichen Höhe erhielt und den Wasserzufluss immer gleich stark hatte) durch den Apparat geleitet. Es ergab sich hierbei, dass das von der Einflussstelle des Wassers entferntere Thermometer nie ganz genau die gleiche Temperatur zeigte, wie das Thermometer, wo das Wasser in den Apparat eintrat, indem sich der Apparat von aussen her immer etwas abkühlte. Doch kann bei hinlänglich starkem Wasserzufluss die Temperatur so regulirt werden, dass die Differenz der beiden Thermometerangaben höchstens $\frac{1}{2}^{\circ}$ beträgt; um diesen Fehler zu eliminiren, wurde bei den spätern Beobachtungen die Temperatur an beiden Thermometern abgelesen und aus den Ablesungen das arithmetische Mittel genommen.

Um über den zweiten Punkt im Klaren zu sein, wurde die mittlere Röhre mit Wasser gefüllt und bis in die Mitte derselben ein Thermometer, von gleichem Gange wie die beiden übrigen, eingeschoben. Wurde nun durch Einleiten von warmem Wasser zwischen Röhre und Blechmantel die Röhre erwärmt, so zeigte sich, dass ein Paar Minuten nachdem die Thermometer *A* und *B* im dem Mantel eine constante Temperatur angezeigt hatten, auch das Thermometer in der Röhre einen bestimmten Stand eingenommen hatte, und zwar zeigte dieses Thermometer eine Temperatur, die gerade das arithmetische Mittel der Angaben der Thermometer *A* und *B* war. Es war somit der Apparat in das Saccharimeter so eingeschoben, dass die mittlere Röhre genau mit der Richtung des polarisirten Lichtstrahles zusammenfiel, vollkommen ausreichend für die Zwecke, die derselbe erfüllen sollte.

Meine folgenden Bestimmungen der Abhängigkeit der Drehung der Polarisationssebene von der Temperatur

beziehen sich auf Zuckerlösungen (sowohl reine als invertirte), auf Lösungen von Kampher in Alkohol und auf Weinsäurelösungen. Die Beobachtungen bei Zuckerlösungen geschahen sowohl mit dem Soleil-Duboscq'schen Instrument, als mit dem Polaristrobometer von Wild. Für die Kampher- und Weinsäurelösungen konnte natürlich nur das Wild'sche Instrument gebraucht werden, da sich das Soleil'sche Instrument bei der Anwendung des Quarzcompensators nur zur Beobachtung solcher Flüssigkeiten gebrauchen lässt, die das gleiche Dispersionsvermögen wie der Quarz besitzen.

Das erste Instrument von Duboscq in Paris war mit Doppelplatte und Quarzcompensator versehen, an der linearen Scale war der Nullpunkt durch eine optisch inactive Substanz, z. B. Wasser, der Punkt 100 dagegen durch die Ablenkung, welche eine Platte rechts drehenden Bergkristalls von genau 1 Mm. Dicke hervorbringt, bestimmt, so dass bei dem bekanntlich gleichen Dispersionsvermögen des Quarzes mit Zucker die abgelesenen Theilstriche direct die Procente an Zucker angaben, wenn man die abgewogene Menge Zucker in 100 Cc. Wasser löste und die erhaltene Lösung in einer Röhre von 200 Mm. Länge untersuchte. Zur Ablesung der Scala, die an der einen Quarzplatte des Quarzcompensators befestigt war, befand sich an der zweiten Quarzplatte ein einfacher Index, der beim Bewegen der letztern längs der Scala glitt. Die Scala war direct so eingetheilt, dass jeder Theilstrich genau 1 p.C. Zucker in der erwähnten Lösung angab; mit Hülfe des Index liessen sich aber noch leicht $\frac{1}{10}$ Theilstriche schätzen. Die Beobachtungen geschahen sämmtlich mit einer gewöhnlichen Gaslampe.

Das Wild'sche Polaristrobometer¹⁾, welches ich zu meinen Untersuchungen gebrauchte, war ein solches grösserer Form vom Optiker Hoffmann in Paris. Es hatte das Instrument einen Theilkreis von 0,1 Meter Durchmesser; die Theilung war direct in $\frac{1}{2}$ Grade, und mit Hülfe des

---

¹⁾ Wild, Polaristrobometer.

Nonius las man direct 0,02 Grade ab. Bei den Beobachtungen diente als Lichtquelle stets eine Bunsen'sche Gasflamme, in der kohlenaures Natron mit Hülfe eines Platindrahtes verflüchtigt wurde, so dass sich alle meine Beobachtungen mit diesem Instrumente auf den gelben, der Fraunhofer'schen Linie *D* genau entsprechenden Lichtstrahl beziehen. Die Einstellung auf das Verschwinden der Interferenzstreifen geschah an zwei gegenüber liegenden Quadranten.

I. Zucker.

A. Reine Zuckerlösungen.

Da es mir nicht darauf ankam, das molekulare Drehungsvermögen einer Zuckerlösung für eine bestimmte Temperatur zu ermitteln, Werthe, die bereits von verschiedenen Forschern sowohl mit dem Soleil'schen als dem Wild'schen Apparat ganz genau bestimmt wurden, sondern vielmehr um das Variiren dieses Drehungsvermögens mit der Temperatur, so stellte ich mir eine beliebige Lösung reinen Zuckers dar und untersuchte sie in einer der früher beschriebenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen; doch stellte sich bald heraus, dass bei geringen Temperaturschwankungen die Aenderungen im Drehungsvermögen so minim ausfielen, dass sowohl die Beobachtungsfehler mit dem Soleil'schen, als dem Wild'schen Apparat grösser waren. Es war mir daher wahrscheinlich, dass, wenn überhaupt Schwankungen im Drehungsvermögen vor sich gehen, diese nur von der Ausdehnung der Flüssigkeit beim Erwärmen herrührten.

Das molekulare Drehungsvermögen $[\alpha]$ einer activen Substanz ist durch irgend eine Farbe nach Biot durch die Gleichung definirt:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c \cdot d},$$

wo *l* die Länge der eingeschalteten Substanz (sei es allein oder vermengt mit einer inactiven Substanz), die eine Drehung von α Graden für die betreffende Farbe hervor-

244 Tuschmid: Einfluss der Temperatur

bringt, δ das specifische Gewicht dieser Substanz, resp. des Gemisches und ε das Verhältniss des Gewichtes der activen Substanz zum Gewicht des ganzen Gemisches. Es ist somit

$$\alpha = [\alpha] l \cdot \varepsilon \cdot \delta.$$

Nehmen wir $[\alpha]$ für verschiedene Temperaturen constant an, so kann sich in der Formel für α nur der Werth von δ mit der Temperatur ändern, wenn wir die Aenderungen von l ausser Acht lassen, die bei den geringen Temperaturdifferenzen, um welche es sich hier handelt, äusserst klein sein würden. Berechnen wir nun nach dieser Formel die Werthe für α , bei zwei Temperaturen, die weit aus einander liegen, für eine Zuckerlösung, bei der $\varepsilon = 0,249$, so brauchen wir nur an die Stelle von δ die diesen Temperaturen für ε entsprechenden Werthe von δ einzusetzen. Die Werthe von δ sind nach Gerlach¹⁾

$$\text{bei } 10^{\circ} = 1,10206,$$

$$,, \quad 27,5^{\circ} = 1,09656.$$

Nimmt man ferner für $[\alpha]$ den Werth $66,417^{\circ}$ und für l den Werth 100 Mm., so ergeben sich für α_1 bei 10° und α_2 bei $27,5^{\circ}$ folgende Werthe:

$$\alpha_1 = 18,226^{\circ},$$

$$\alpha_2 = 18,135^{\circ}.$$

$$\text{Differenz} = 0,091^{\circ} \text{ der Kreistheilung.}$$

Bei den Beobachtungen, die ich mit obiger Lösung anstellte, ergab sich:

$$\alpha \text{ bei } 10,4^{\circ} = 18,243 \pm 0,3 \text{ (Mittel aus 40 Beobacht.)}$$

$$\alpha \text{ bei } 40,5^{\circ} = 18,077 \pm 0,3 \text{ („ „ „ „)}$$

$$\text{Differenz} = 0,166^{\circ} \text{ Kreistheilung.}$$

Diese Zahlen sind das Mittel aus den Beobachtungen mit dem Soleil'schen und dem Wild'schen Apparat.

Nach den Beobachtungen beträgt somit die Differenz in der Drehung für die genannte Zuckerlösung bei der

---

¹⁾ Bolley, Handb. d. chem.-techn. Untersuchungen, S. 442.

Aenderung der Temperatur um $30,1^{\circ} = 0,166^{\circ}$. Für die gleiche Temperaturdifferenz würde der Unterschied in der Drehung nach der Formel berechnet $0,157^{\circ}$ betragen. Die durch den Versuch ermittelten Zahlen stimmen so gut mit den berechneten Zahlen, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Aenderung im Drehungsvermögen einer reinen Zuckerlösung mit der Temperatur nur von der gleichzeitig eintretenden Aenderung im specifischen Gewicht der Flüssigkeit herrührt. Es lässt sich demnach mit Bestimmtheit der Satz aussprechen:

Das molekulare Drehungsvermögen reiner Zuckerlösungen ist von der Temperatur unabhängig.

B. Invertirte Zuckerlösungen.

Die directe Polarisirung von Zuckerlösungen giebt den Gehalt derselben nur dann richtig an, wenn in der vorhandenen Lösung keine Substanzen vorhanden sind, die ebenfalls drehend auf die Polarisirungsebene einwirken. Um den Fehler, der durch solche Substanzen hervorgerufen wird, zu eliminiren, wird die Inversion der Zuckerlösungen vorgenommen, wodurch der Rohrzucker in linksdrehenden Invertzucker übergeführt wird. Diese Methode stützt sich darauf, dass von den verschiedenen optisch activ wirkenden Substanzen, die in dem Zucker enthalten sein können, nur der rechtsdrehende Rohrzucker bei der Inversion eine Umwandlung erleidet. Nach den Versuchen von Clerget zeigte eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 Cc., die am Soleil'schen Saccharimeter eine Rechtsdrehung um 100° hervorbringt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei 0° gemacht wurde, eine Drehung von 44° nach links, so dass also durch die Inversion eine Drehungsverminderung um 144° stattgefunden hat. Für eine Temperaturerhöhung von je 1° wird die Linksablenkung der Lösung um 0,5 Theilstriche kleiner. Bedeutet S die Summe der Saccharimeterablesungen vor und nach der Inversion, T die Temperatur, bei der die invertirte Zuckerlösung untersucht

246 Tuchschnid: Einfluss der Temperatur

wurde und R den Procentgehalt der Lösung, so lässt sich die Proportion aufstellen:

$$\begin{aligned} 144 - \frac{1}{2}T : 100 &= S : R, \\ \text{oder} \quad 288 - T : 200 &= S : R \\ R &= \frac{200 S}{288 - T}. \end{aligned}$$

Dies ist die bekannte Formel, auf die Clerget seine Tabelle gründet.

Es handelte sich nun bei meinen Bestimmungen darum:

- 1) Dreht die oben erwähnte Zuckerlösung nach der Inversion die Polarisationssebene genau um 44° nach links?
- 2) Ist die Drehung bei verschiedenen Temperaturen der Zunahme der Temperatur genau proportional, wie es Clerget bei Aufstellung seiner Formel annimmt?

Diese Untersuchungen fanden sowohl mit dem Soleil'schen als dem Wild'schen Instrument statt.

A. Beobachtungen mit dem Soleil'schen Apparat. Um zunächst den Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen invertirter Zuckerlösungen zu ermitteln, wurde eine beliebige Quantität reinen Zuckers, in Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure in der bekannten Weise durch Erhitzen auf 68° während circa 10 Minuten invertirt und diese Lösung nach dem Erkalten in dem früher beschriebenen und für diese saure Flüssigkeit in Glas ausgeführten Apparat untersucht. Bei jeder Temperatur wurden mindestens 20 Beobachtungen gemacht, die um $\pm 0,2$ — $\pm 0,5$ Theilstriche der Soleil'schen Scala differirten und alsdann aus denselben das arithmetische Mittel genommen. Die Fehler, die hierdurch in der Ablesung entstehen, können nach den Untersuchungen von Prof. Landolt höchstens 0,02 Theilstriche betragen. Bei vielen Temperaturen wurden die Beobachtungen öfters wiederholt und aus den ermittelten Ablenkungen das Mittel genommen. Um allfällige Schwankungen der Temperatur der Lösung

während des Versuches möglichst zu eliminiren, wurden an beiden Thermometern vor und nach dem Versuch die Temperaturen abgelesen und aus den Angaben das Generalmittel genommen. Es ergaben sich hierbei folgende Werthe:

Temperaturen						General- Mittel.	Mittel aus sämmlichen Einstellungen.	Zahl der Ein- stellungen.
vor dem Versuch.			nach dem Versuch.					
A	B	Mittel.	A	B	Mittel.			
11,9	11,7	11,8	12,1	11,9	12,0	11,9	33,20 ± 0,5	20
23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	23,2	28,45 ± 0,5	21
12,2	12,2	12,2	12,4	12,4	12,4	12,3	33,01 ± 0,3	21
36,8	36,8	36,8	36,6	36,6	36,6	36,7	21,55 ± 0,5	23
34,8	34,8	34,8	34,5	34,5	34,5	34,65	22,66 ± 0,3	22
12,0	12,2	12,1	12,4	12,2	12,3	12,2	33,09 ± 0,3	19
18,6	18,6	18,6	18,8	18,8	18,8	18,7	30,54 ± 0,3	21
17,8	17,9	17,85	18,2	18,0	18,1	18,0	30,85 ± 0,3	23
19,9	19,8	19,8	20,5	20,3	20,4	20,1	29,96 ± 0,3	22
34,6	34,4	34,5	34,2	34,0	34,1	34,3	22,81 ± 0,3	19
28,0	28,0	28,0	27,6	27,6	27,6	27,75	26,18 ± 0,4	19
14,5	14,7	14,6	14,6	14,4	14,5	14,45	32,12 ± 0,4	21
26,7	26,7	26,7	26,9	26,9	26,9	26,8	26,65 ± 0,5	23
16,8	16,8	16,8	17,4	17,2	17,3	17,05	31,29 ± 0,3	19
21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	29,26 ± 0,4	22
30,8	30,6	30,7	30,0	30,0	30,0	30,3	24,82 ± 0,3	21
32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8	23,65 ± 0,4	19
33,4	33,4	33,4	33,2	33,2	33,2	33,3	23 30 ± 0,5	20
35,4	35,6	35,5	35,6	36,0	35,8	35,6	22,25 ± 0,3	19
41,8	41,8	41,8	41,8	41,8	41,8	41,8	19,05 ± 0,2	10
10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	33,97 ± 0,3	15
25,4	25,4	25,4	25,2	25,2	25,2	25,3	27,34 ± 0,4	18
20,2	20,0	20,1	19,8	19,6	19,7	19,9	29,99 ± 0,2	20
34,0	34,2	34,1	33,8	34,0	33,9	34,0	22,89 ± 0,4	19
37,0	37,1	37,05	37,5	37,5	37,5	37,3	21,33 ± 0,3	19
39,4	39,4	39,4	39,6	39,6	39,6	39,5	20,24 ± 0,4	20
37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	21,27 ± 0,4	20
32,0	31,8	31,9	32,4	32,4	32,4	32,2	23,92 ± 0,3	20
7,0	7,6	7,3	7,0	7,6	7,3	7,3	35,12 ± 0,5	18
4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	36,35 ± 0,4	19

B. Beobachtungen mit dem Wild'schen Instrument. Die gleiche Lösung wurde in einer ähnlichen Röhre aus Glas am Wild'schen Instrument untersucht und dabei gefunden:

Temperaturen						General-Mittel.	Mittel aus sämtlichen Einstellungen.	Zahl der Ein- stellungen.
vor dem Versuch.			nach dem Versuch.					
A	B	Mittel.	A	B	Mittel.			
32,2	32,2	32,2	32,2	32,2	32,2	32,2	— 7,62 ± 0,03	10
34,2	33,8	34,0	34,0	33,6	33,8	33,9	— 7,33 ± 0,04	10
7,5	8,2	7,9	8,5	8,2	7,9	7,9	— 11,31 ± 0,02	10
19,9	19,9	19,9	20,2	20,2	20,2	20,05	— 9,65 ± 0,01	10
21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	— 9,48 ± 0,04	9
27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	— 8,40 ± 0,04	11
30,8	30,8	30,8	30,8	30,8	30,8	30,8	— 7,79 ± 0,03	10
19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	— 9,80 ± 0,02	12
24,8	24,8	24,8	24,4	24,4	24,4	24,6	— 8,95 ± 0,04	19
22,8	23,6	23,7	23,8	23,6	23,7	23,7	— 9,06 ± 0,03	14
26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	— 8,69 ± 0,04	11
14,1	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	— 10,40 ± 0,01	13
39,8	39,8	39,8	39,8	39,8	39,8	39,8	— 6,41 ± 0,04	10
36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	— 7,00 ± 0,03	9
16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	— 10,18 ± 0,04	10
10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	— 10,91 ± 0,03	11
6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	— 11,60 ± 0,04	14

Tragen wir die so erhaltenen Werthe für die Ablenkungen des polarisirten Lichtstrahles einer invertirten Zuckertlösung für verschiedene Temperaturen in ein Coordinatennetz so ein, dass wir auf der Abscissenaxe die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die zugehörigen Ablenkungswinkel sowohl beim Soleil'schen¹⁾, als beim Wild'schen²⁾ Apparat haben, so ergeben sich für die beiden Instrumente zwei beinahe vollkommen zusammenfallende Curven, zum vollkommenen Beweis der Richtigkeit der gemachten Beobachtungen. Diese Curven weichen von der geraden Linie so wenig ab, dass diese Abweichung ihren Grund in der Aenderung des specifischen Gewichtes der Lösung bei den verschiedenen Temperaturen haben konnte. Ich ermittelte zu diesem Zwecke die specifischen Gewichte dieser Lösung bei verschiedenen Temperaturen und erhielt dafür folgende Werthe:

¹⁾ Siehe Taf. II.

²⁾ Siehe Taf. III.

6,4° = 1,08068	24,6° = 1,07482
12,2° = 1,07867	26,2° = 1,07325
15,0° = 1,07788	29,6° = 1,07233
17,4° = 1,07725	35,4° = 1,07075
19,4° = 1,07670	42,6° = 1,06788.

Diese Werthe in entsprechender Weise in ein Coordinatennetz eingetragen, geben in der That eine Curve, die in entsprechender Weise verläuft, wie die beiden vorher genannten Curven. Es konnte daher keinem Zweifel unterliegen, dass die Aenderung des Drehungsvermögens einer invertirten Zuckerlösung proportional mit der Zunahme der Temperatur vor sich gehe. Will man daher für die untersuchte Lösung eine Interpolationsformel berechnen, aus der man für irgend eine Temperatur den Drehungswinkel α berechnen kann, so kann man dieser die Form geben

$$\alpha = x + yt,$$

worin t die Temperatur und x und y zwei constante Grössen repräsentiren.

Diese Werthe für x und y nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, ergeben:

beim Soleil'schen Apparat	
$x = 38,982$	$y = -0,4694,$
beim Wild'schen Apparat	
$x = 19,4781$	$y = -0,2306.$

Um ferner einen Punkt der Curve genau zu bestimmen, wurden genau 16,1356 Grm. reinen und längere Zeit unter der Luftpumpe getrockneten Candiszuckers in Wasser gelöst und in das mit Marke versehene Kölbchen von 112,1118 Cc. Inhalt nach der Invertirung genau gefüllt. Diese Lösung würde in einer Röhre von 227,2 Mm. Länge vor der Inversion eine Rechtsdrehung um 100° der Soleil'schen Scala erzeugt haben, und gab so berechnet auf eine Röhre von 200 Mm. Länge bei 21° im Mittel aus 40 Beobachtungen eine Drehung nach links von $33,539^\circ \pm 0,4$.

250 Tuschschmid: Einfluss der Temperatur

Nach dem Vorigen hängt der Drehungswinkel $[\alpha]$ einer invertirten Zuckerlösung von der Temperatur in der Weise ab, dass

$$\alpha = 38,982 + (-0,4694 t) \pm 0,3.$$

Da also eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers in 100 Cc. nach der Inversion eine Ablenkung von $33,539^\circ$ bewirkt, wenn die Beobachtung bei 21° geschah, so lässt sich darnach leicht für diese Lösung die Abhängigkeit des Drehungswinkels α_t von der Temperatur berechnen:

$$\alpha_t = 44,16035 + (-0,50578 t).$$

Wird $t = 0$, so ist $\alpha_t = 44,16035$, d. h. eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 Cc. gelöst, giebt nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei 0° gemacht wurde, eine Drehung von $44,16035^\circ$ nach links; diese Drehung nimmt bei dieser Flüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von je 1° um $0,50578$ Theilstriche der Soleil'schen Scala ab. Es ergaben sich so für x und y Werthe, die ziemlich genau mit den früher von Clerget ermittelten übereinstimmten.

Für irgend eine Lösung lässt sich die Abhängigkeit des Drehungswinkels α_t von der Temperatur durch die Gleichung definiren

$$\alpha_t = \alpha_0 - \frac{\alpha_0 \cdot 0,50578 t}{44,16035},$$

wenn α_0 der Ablenkungswinkel bei 0° wäre.

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_t \cdot 44,16035}{44,16035 - 0,50578 t}.$$

Die gleiche Betrachtung, auf das Wild'sche Instrument angewandt, würde zu der Formel führen:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_t \cdot 9,5911}{9,5911 - 0,10985 t}.$$

Eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers in 100 Cc., die bei der directen Polarisation eine Ablenkung von 100° zeigt, giebt nach der Inversion bei 0° eine Linksablenkung um $44,16035^\circ$ der Soleil'schen Scala; bei der Temperaturerhöhung um je 1° nimmt diese um $0,50578^\circ$ ab; es ist somit die Drehungsverminderung, die durch die Inversion

auf das molekulare Drehungsvermögen etc. 251

erfolgte, bei $t^0 = 144,16035 - 0,50578 t$. Bedeutet S die Summe der Saccharimeterablesungen vor und nach der Inversion, T die Temperatur, bei der die invertirte Zuckerlösung beobachtet wurde, und R den gesuchten Procentgehalt einer Rohrzuckerlösung, so gilt die Proportion:

$$144,16035 - 0,50578 T : 100 = S : R$$

$$R = \frac{100 S}{144,16035 - 0,50578 T}.$$

Für das Wild'sche Instrument:

$$R = \frac{S \, 21,7189}{81,810 - 0,10985 T}.$$

Mit Hülfe dieser Formeln lässt sich die Clerget'sche Tabelle für das Soleil'sche¹⁾ und Wild'sche Instrument umrechnen.

Um die Menge des in einem Zucker enthaltenen Invertzuckers zu erkennen, kann man in folgender Weise verfahren:

Da 16,35 Grm. Rohrzucker zu 100 Cc. beim Invertiren eine Flüssigkeit geben, die bei t^0 eine Linksdrehung von $44,16035 - 0,50578 t$ hervorbringt, so entspricht diese Drehung, indem 171 Theile Rohrzucker durch die Behandlung mit Säure 180 Theile Invertzucker liefern, einem Gehalte von 17,21 Grm. Invertzucker in 100 Cc. Ist A das Ergebniss der directen Polarisation, R der durch Inversion gefundene Rohrzuckergehalt und J die gesuchte Menge des Invertzuckers in Grammen, so hat man:

$$44,16035 - 0,50578 T : 17,21 = R - A : J,$$

$$J = \frac{17,21 (R - A)}{44,16035 - 0,50578 T}.$$

In ähnlicher Weise ist J für das Wild'sche Instrument

$$J = \frac{17,21 (R - A)}{9,5911 - 0,10985 T}.$$

---

¹⁾ Siehe Anhang: Tafel zur Analyse zuckerhaltiger Substanzen.

II. Kampher.

Zur Untersuchung der Drehung des Kamphers wurde derselbe in Alkohol gelöst und diese Lösung in entsprechender Weise, wie die Zuckerlösungen, am Wild'schen Apparat untersucht. Eine solche alkoholische Kampherlösung zeigte, bei 10° und bei 40° beobachtet, eine kaum merkliche Drehungsverschiedenheit, so dass das Drehungsvermögen von Kampher als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann. Früher schon hatte Arndtsen¹⁾ nachgewiesen, dass die Rotationskraft der Kampherlösungen mit der Concentration variire und zwar so, dass diese durch eine lineare Gleichung ausgedrückt werden kann. Prof. Landolt, der später die gleichen Bestimmungen wiederholte und die Rotationskraft aus den Brechungsexponenten der Lösungen berechnete, kam hierbei auf so verschiedene Zahlen, dass ich diese Bestimmungen mit Hülfe des Wild'schen Instrumentes ausführte, natürlich nur für die Strahlen der Brechbarkeit *D*.

Verschiedene alkoholische Kampherlösungen, die ich mir zu dem Ende herstellte, gaben auf eine Röhre von 100 Mm. Länge reducirt folgende Ablenkungen:

(*q* sei der Gehalt an Kampher in 1 Theil der Lösung)

<i>q</i>	Rechtsdrehung.	<i>q</i>	Rechtsdrehung.
0,0644	= 2,8703	0,05	= 2,183
0,02676	= 1,075	0,080	= 3,500
0,0133	= 0,414	0,040	= 1,717
0,0064	= 0,119.		

Diese Werthe in ein Coordinatennetz²⁾ eingetragen, liefern Punkte, die alle in einer Geraden liegen; man kann daher die Abhängigkeit des Drehungswinkels ϱ von der Concentration für den Strahl *D* durch die Gleichung ausdrücken:

$$\varrho = A + B \cdot q.$$

¹⁾ Compt. rend. 47, 738 oder Pogg. Ann. 105, 312.

²⁾ Siehe Taf. IV.

Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe für A und B , so ergibt sich:

$$A = -0,1765, \quad B = 46,62.$$

$$\varrho = -0,1765 + 46,62 \cdot q \cdot \pm 0,04.$$

Für $q_1 = 0,0799$ und $q_2 = 0,1598$ sind ϱ_1 und ϱ_2

$$\varrho_1 = 3,548 \quad \varrho_2 = 7,274.$$

III. Weinsäure.

Die Weinsäure dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und es hängt ihr molekuläres Drehungsvermögen nicht nur von der Concentration der zu untersuchenden Lösungen sondern auch von der Temperatur ab.

Es handelt sich zunächst um Ermittlung des Gesetzes, nach welchem die Aenderung des Drehungsvermögens mit der Temperatur vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurden 32,70 Grm. reine und vollkommen unter der Luftpumpe getrocknete Weinsäure in so viel Wasser gelöst, dass in 100 Cc. der Lösung 29,1673 Grm. Weinsäure enthalten waren. Diese Lösung gab, in einer Röhre von 284,65 Mm. Länge untersucht, bei verschiedenen Temperaturen folgende Ablenkungen:

Temperatur.	Ablenkung.	Temperatur.	Ablenkung.
8°	8,05	30°	9,78
13°	8,16	32°	9,87
18,2°	8,46	33°	9,96
22,5°	8,87	36°	10,07
25°	9,26	39°	10,26
27,8°	9,75	42°	10,46.

Diese Werthe in ein Coordinatennetz¹⁾ eingetragen geben keine fortlaufende Curve, so dass sich die Abhängigkeit der Drehung der Weinsäurelösungen von der Temperatur nur durch eine höchst complicirte Formel ausdrücken liesse. Aus dem Verlaufe der Curve ersieht man aber:

¹⁾ Siehe Taf. IV.

254 Tuchschnid: Einfluss der Temperatur etc.

- 1) Die Drehung der Weinsäurelösungen nimmt zu mit dem Wachsen der Temperatur.
- 2) Es nimmt das Drehungsvermögen von niedern Temperaturen bis zu $27,8^{\circ}$ rasch zu; von diesem Punkt an geht die Zunahme der Drehung langsamer vor sich.

Um endlich die Abhängigkeit des molekularen Drehungsvermögens von der Concentration zu ermitteln, wurden verschiedene Weinsäurelösungen bei der gleichen Temperatur von $15,8^{\circ}$ untersucht; dieselben gaben nach der Reduction auf eine Röhre von 100 Mm. Länge folgende Ablenkungen:

q	Ablenkung.	q	Ablenkung.
0,292	2,96	0,270	2,71
0,146	1,64	0,190	2,02
0,219	2,28	0,111	1,33
0,250	2,55.		

Diese Werthe in ein Coordinatennetz¹⁾ eingetragen, geben Punkte, die in einer Geraden liegen. Man kann daher der Gleichung, die die Abhängigkeit einer Weinsäurelösung von der Concentration angiebt, die Form geben:

$$\varrho = A + B \cdot q.$$

Berechnet man die Werthe der Constanten A und B , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} A &= 0,382 & B &= 8,87 \\ \varrho &= 0,381 + 8,67 \cdot q \pm 0,02. \end{aligned}$$

Diese Gleichung gilt natürlich nur für die Strahlen von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie D .

Die vorstehende Arbeit wurde im chemisch-physikalischen Laboratorium des Hrn. Prof. Landolt ausgeführt. Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für den mir in reichem Maasse zu Theil gewordenen Rath meinen bleibenden Dank auszusprechen.

---

¹⁾ Siehe Taf. VI.