Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Bonn.

Ueber Eigenschaften,
insbesondere das Drehungsvermögen des Saccharins
und der Alkalisaccharinate;

von *Eberhard Rimbach* und *Edmund Heiten*.

(Eingelaufen am 19. Januar 1908.)

Zwecks einer anderweitigen Untersuchung hatten wir das Péligot'sche¹⁾ Saccharin $C_6H_{10}O_5$, das Lacton der Saccharinsäure, in grösseren Mengen dargestellt. Ueber die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Drehung dieses optisch activen Körpers finden sich nun in der Literatur nur ganz vereinzelte Angaben. Wir benutzten daher diese Gelegenheit zu einer eingehenden Messung der Drehung des Saccharins und einiger Alkalisaccharinate, in ihrer Abhängigkeit von Art und Menge des Lösungsmittels, Lichtart und Temperatur; weiter wurde die elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen dieser Substanzen bestimmt, endlich konnten noch ihre krystallographischen Constanten festgelegt werden.

Darstellung des Saccharins.

Das Verfahren von Péligot bezw. Scheibler²⁾ —
Kochen einer Lösung von Lävulose oder invertirtem Rohrzucker

¹⁾ Péligot, Compt. rend. **89**, 920; **90**, 1141 (1880).

²⁾ Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2212 (1880).

mit Aetzkalk — ergab uns trotz grösster Vorsicht selbst bei Anwendung reiner Lävulose, nur sehr unbefriedigende Resultate. Besser gelang die Umwandlung des Invertzuckers in Saccharin nach der von Kiliani³⁾ herrührenden Vorschrift, durch monatelanges Stehenlassen der mit Kalkhydrat versetzten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Unsere Ausbeute erreichte allerdings nicht die von Kiliani; je 5 kg Rohrzucker lieferten uns in mehreren Versuchen höchstens je 100 g reines Saccharin in Form grosser, sehr gut ausgebildeter, farbloser Krystalle. Deren Schmelzpunkt lag bei 160—161°, genau entsprechend den Angaben von Péligot und Scheibler (a. a. O.). Ihre Krystallform festzustellen hatte Herr Privatdocent Dr. A. Fock in Berlin die Freundlichkeit, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Saccharin.

„Krystallsystem: Rhombisch.

$$a:b:c = 0,9294:1:1,3531.$$

Beobachtete Formen:

$$q = (011), r = (101), l = (102) \text{ und } m = (110).$$

Die Krystalle sind prismatisch nach der Axe *a* und bis zu 10 mm lang und 4 mm dick. Von den angegebenen Formen herrschen *q*(011) und *r*(101) regelmässig vor, während *l*(102) zurücktritt oder ganz fehlt; *m*(110) wurde nur an einzelnen Individuen in minimaler Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$q:q = (011):(01\bar{1})$	$= 72^{\circ} 56'$	—
$r:r = (101):(10\bar{1})$	$= 68^{\circ} 58'$	—
$l:r = (102):(101)$	$= 19^{\circ} 23'$	$19^{\circ} 27'$
$q:r = (011):(101)$	$= 70^{\circ} 24'$	$70^{\circ} 20'$
$q:l = (011):(102)$	$= 62^{\circ} 3'$	$62^{\circ} 2'$
$m:q = (110):(011)$	$= 52^{\circ} 28'$	$52^{\circ} 51'$
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 94\frac{1}{2}^{\circ} \text{ ca.}$	$94^{\circ} 12'$

Spaltbarkeit deutlich nach *r*(101).

³⁾ Kiliani, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2954 (1882).

Ebene der optischen Axen für blau = (010), für roth = (100), für gelbes Natriumlicht ist die Substanz so gut wie einaxig.

2 E für blau und roth = circa $2-3^0$.

Versuchsanordnung.

Für die nachstehend beschriebenen Messungen sei Folgendes bemerkt. Zu den Drehungsbestimmungen diente ein Lippich'scher Halbschattenapparat mit dreitheiligem Gesichtsfelde mit Ablesung auf $\frac{1}{100}$ Grad. Als Lichtquelle benutzten wir entweder Natriumlicht, das durch eine Schicht von Kaliumbichromat gereinigt wurde, oder zur Herstellung von Lichtarten anderer Wellenlänge eine Auer'sche Gasglühlampe mit vorgelegten Landolt'schen Strahlenfiltern⁴⁾. (Optischer Schwerpunkt für roth: $\lambda = 665,5$; grün: $\lambda = 533,0$; hellblau: $\lambda = 488,5$; dunkelblau: $\lambda = 448,2$.) Die Ablenkung wurde bestimmt in Wasserbadröhren; da die für den Ablenkungswinkel α angeführten Werthe das Mittel aus mindestens zehn Ablesungen des Nullpunktes und der Ablenkung sind, so kann für Natriumlicht der wahrscheinliche Fehler von α auf $\pm 0,01^0$ gesetzt werden. Bei den anderen Messungen wird durch die nicht vollständige Homogenität und durchschnittlich etwas geringere Intensität des angewendeten Lichtes die Unsicherheit, besonders für dunkelblau, etwas grösser. Die Herstellung der Lösungen erfolgte entweder direct nach Concentrationen im Messkölbchen oder nach Gewichtsprocentgehalt unter gleichzeitiger Ermittlung der Dichte der Lösung mittelst eines circa 14 ccm fassenden Sprengel'schen Pyknometers.

Die elektrischen Leitfähigkeitsbestimmungen sind in üblicher Weise mittelst der Wheatstone'schen Brücke nach Kohlrausch's Wechselstrommethode ausgeführt. Das Widerstandsgefäß befand sich in einem Ostwald'schen Thermostaten von genau 25^0 . Die angegebenen specifischen Leitfähig-

⁴⁾ Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2872 (1894).

keiten bedeuten reciproke Ohms nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungswassers.

Die Ergebnisse der Messungen, zunächst von wässriger Saccharinlösung, finden sich in nachfolgenden Tafeln.

Tafel I.
Saccharin in Wasser.

Nr. der Lö- sung	In 100 Gewichtsth. Lösung Gewichtsth. Saccharin p	d_4^{20} der Lösung	α für $l = 2$. $t = 20^\circ$.				
			Roth	D	Grün	Hell- blau	Dunkel- blau
			$\lambda = 665,5$	$\lambda = 589,3$	$\lambda = 533,0$	$\lambda = 488,5$	$\lambda = 448,2$
1.	1,47	1,0042	2,21	2,77	3,65	4,38	5,34
2.	2,77	1,0078	4,04	5,21	6,67	8,19	10,00
3.	a.	5,30	1,0163	7,65	10,04	12,83	15,66
	b.	5,30	1,0166	7,66	10,07	12,84	15,76
	c.	5,31	1,0162	7,67	10,07	12,92	15,74
4.	a.	10,08	1,0307	14,67	19,35	24,71	30,41
	b.	10,08	1,0314	14,83	19,44	24,80	30,20
5.	a.	12,15	1,0370	17,80	23,49	30,05	36,59
	b.	12,17	1,0382	17,87	23,55	30,16	36,61
6.	a.	16,05	1,0502	23,89	31,37	40,19	48,88
	b.	16,06	1,0510	23,93	31,46	40,25	48,84

Für einige Concentrationen wurden die Bestimmungen b bzw. c der Sicherheit wegen mit gesondert hergestellten Lösungen wiederholt. Benutzt man, was bei der nahen Uebereinstimmung zulässig ist, die Mittel für p und α , so erhält man schliesslich nachstehende Werthe für die specifischen Drehungen der wässrigen Saccharinlösung:

Nr. der Lösung	P	[α] 20°					
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkel- blau	Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
1.	1,47	74,86	93,82	123,63	148,36	180,87	2,42
2.	2,77	72,36	93,31	119,40	146,68	179,10	2,47
3.	5,303	71,05	93,32	119,32	145,82	177,68	2,50
4.	10,08	70,95	93,24	119,16	145,80	176,30	2,48
5.	12,16	70,68	93,21	119,30	145,04	175,60	2,48
6.	16,055	70,89	93,13	119,22	144,84	175,00	2,47

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, stimmen die früher von Péligot⁵⁾, Scheibler⁶⁾ und Tollens⁷⁾ an vereinzeltten Lösungen gefundenen Drehungswerthe mit den betreffenden, von uns ermittelten Werthen gut überein. Péligot fand $[\alpha]_D = +93,1^\circ$, Scheibler $[\alpha]_D = +93,8^\circ$ für 12-procentige Lösung, Tollens $[\alpha]_D = +93,1^\circ$ für $c = 4$. Mit steigender Concentration nimmt die specifische Drehung ab, jedoch nur in geringem Grade, besonders schwach bei Natriumlicht. Die Abnahme ist hier ungefähr von der Grössenordnung der Aenderung der Drehung mit der Concentration, die man beim Rohrzucker beobachtet. Verwendet man andere Lichtarten, so werden die Werthe der Drehungsänderung etwas höher. Die Rotationsdispersion bietet keine Anomalien; sie ist ein wenig grösser, als sie der Quarz für die gleichen Wellenlängen überall aufweist.

Im Anschlusse an diese Messungen bestimmten wir weiter die Drehung des Saccharins in verschiedenen anderen Lösungsmitteln. In den folgenden Tafeln sind die gefundenen Zahlen übersichtlich zusammengestellt.

⁵⁾ Péligot, Compt. rend. **90**, 1141.

⁶⁾ Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2216.

⁷⁾ Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1333.

Tafel II.

Saccharin in Methylalkohol.

Nr. der Lösung	In 100 Gewichtsth. Lösung Gewichtsth. Saccharin p	d_4^{20} der Lösung	α für $l = 2$. $t = 20^\circ$.				
			Roth	D	Grün	Hell- blau	Dunkel- blau
			$\lambda = 665,5$	$\lambda = 589,3$	$\lambda = 533,0$	$\lambda = 488,5$	$\lambda = 448,2$
1.	3,05	0,8057	3,68	4,83	6,18	7,30	9,24
2.	4,84	0,8114	5,85	7,63	9,81	11,56	14,41
3.	6,37	0,8186	7,71	10,12	12,98	15,21	19,11
4.	8,19	0,8267	9,96	13,07	16,75	19,68	24,79
5.	11,05	0,8384	13,60	17,87	22,84	26,88	33,91

Nr. der Lösung	p	$[\alpha] 20^\circ$					
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkel- blau	Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
1.	3,05	74,88	98,28	125,75	148,54	188,01	2,51
2.	4,84	74,47	97,14	124,87	147,18	183,47	2,46
3.	6,37	73,91	97,02	124,45	145,85	183,26	2,48
4.	8,19	73,56	96,52	123,70	145,34	183,08	2,49
5.	11,05	73,41	96,43	123,27	145,08	183,01	2,49

Tafel III.

Saccharin in Aethylalkohol.

Nr. der Lösung	In 100 Gewichtsth. Lösung Gewichtsth. Saccharin p	d_4^{20} der Lösung	α für $l = 2$. $t = 20^\circ$.				
			Roth	D	Grün	Hell- blau	Dunkel- blau
			$\lambda = 665,5$	$\lambda = 589,3$	$\lambda = 533,0$	$\lambda = 488,5$	$\lambda = 448,2$
1.	1,55	0,7983	1,86	2,40	3,10	3,73	4,55
2.	1,97	0,8000	2,29	3,04	3,87	4,69	5,79
3.	2,48	0,8018	2,88	3,83	4,87	5,92	7,26
4.	a.	3,00	3,52	4,65	5,92	7,21	8,84
	b.	3,02	3,46	4,65	5,92	7,17	8,82
5.	4,00	0,8079	4,65	6,20	7,88	9,58	11,78

Nr. der Lösung	p	[α] 20°					
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkelblau	Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
1.	1,55	75,15	96,97	125,26	150,72	183,85	2,45
2.	1,97	72,66	96,48	122,67	148,90	183,71	2,53
3.	2,48	72,42	96,30	122,51	148,86	182,55	2,52
4.	3,01	72,11	96,08	122,32	148,56	182,40	2,53
5.	4,00	72,02	95,93	121,93	148,24	182,35	2,53

Tafel IV.

Saccharin in Aceton.

Nr. der Lösung	In 100 Gewichtsth. Lösung		d_4^{20} der Lösung	α für $l = 2$. $t = 20^\circ$.				
	Gewichtsth. Saccharin p			Roth	D	Grün	Hell- blau	Dunkel- blau
				$\lambda = 665,5$	$\lambda = 589,3$	$\lambda = 533,0$	$\lambda = 488,5$	$\lambda = 448,2$
1.	1,55		0,7980	2,03	2,63	3,25	3,91	5,00
2.	1,66		0,7982	2,17	2,79	3,57	4,29	5,31
3.	1,75		0,7984	2,28	2,93	3,74	4,50	5,59
4.	1,87		0,7989	2,42	3,13	3,99	4,80	5,97
5.	1,92		0,7991	2,47	3,20	4,08	4,93	6,13

Nr. der Lösung	p	[α] 20°					
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkelblau	Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
1.	1,55	82,06	106,31	135,82	163,31	202,11	2,46
2.	1,66	81,71	105,23	134,72	161,80	200,27	2,45
3.	1,75	81,53	104,82	133,83	161,03	200,02	2,45
4.	1,87	80,85	104,63	133,61	160,75	199,95	2,47
5.	1,92	80,49	104,28	132,82	160,66	199,76	2,48

Tafel V.

Saccharin in Eisessig.

Nr. der Lösung	In 100 Gewichtsth. Lösung Gewichtsth. Saccharin p	d_4^{20} der Lösung	α für $l = 2$. $t = 20^\circ$.				
			Roth $\lambda = 665,5$	D $\lambda = 589,3$	Grün $\lambda = 533,0$	Hell- blau $\lambda = 488,5$	Dunkel- blau $\lambda = 448,2$
1.	1,33	1,0626	2,27	2,86	3,77	4,44	5,51
2.	1,39	1,0630	2,31	2,96	3,80	4,52	5,63
3.	1,45	1,0631	2,34	3,08	3,96	4,67	5,85
4.	1,59	1,0632	2,54	3,37	4,33	5,10	6,32
5.	1,66	1,0633	2,63	3,49	4,48	5,33	6,56

Nr. der Lösung	p	$[\alpha] 20^\circ$					
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkel- blau	Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
1.	1,33	80,31	101,18	133,38	157,08	194,94	2,43
2.	1,39	78,17	100,17	128,59	152,96	190,53	2,44
3.	1,45	75,90	99,88	128,44	151,50	189,70	2,50
4.	1,59	75,20	99,57	128,08	150,93	187,05	2,49
5.	1,66	74,47	98,78	126,63	150,66	185,71	2,49

In sämtlichen angewendeten Lösungsmitteln ist die Drehung höher als in Wasser; ferner erfolgt gleichmässig in allen Lösungsmitteln, mit steigender Concentration eine stetige Abnahme der Drehung. Letzteres allerdings in sehr verschiedenem Grade; je mehr ein Lösungsmittel, bei für alle Lösungsmittel gleicher, kleiner Anfangsconcentration, die Drehung überhaupt hinaufsetzt, desto rascher findet in ihm, bei zunehmender Concentration, auch der Drehungsabfall statt. Nachstehende kleine graphische Darstellung, mit den Procentgehalten der Lösungen in der Abscissenaxe, den specifischen Drehungen als Ordinaten, bringt dies übersichtlich zum Ausdruck.

Die Rotationsdispersionen sind überall normal und die Dispersionscoefficienten für die verschiedenen Concentrationen von ziemlicher Constanz.

Eine weitere Verfolgung der Drehungscurven bez. eine Ausdehnung der Versuche auf andere Lösungsmittel war bei der ziemlich begrenzten Löslichkeit des Saccharins leider nicht thunlich.

Die Drehung des Saccharins, wie sie in obiger Tafel angeführt ist, kann eigentlich, wenigstens in wässrigen Lösungen, nicht als constant angesehen werden; denn das Saccharin geht

in wässrigen Lösungen zum Theil in Saccharinsäure über, und da diese linksdrehend ist, so muss die Rechtsdrehung des Saccharins heruntergedrückt werden. Diese Thatsache ist bekannt, bereits untersucht aber von nur geringem Einflusse auf die Drehung gefunden worden. Es fanden Schnelle und Tollens⁸⁾ für eine zehnpcentige wässrige Saccharinlösung:

⁸⁾ Schnelle und Tollens, diese *Annalen* **270**, 85.

Nach 8 Minuten	3 Tagen	4 Tagen	7 Tagen	11 Tagen
$[\alpha]_D$ + 94,2	+ 90,7	+ 90,5	+ 88,9	+ 88,7.

Wir haben diese Versuche, unter Verwendung kürzerer Anfangsintervalle, wiederholt und fanden bei einer Lösung, wo $C = 4,0$ war,

nach 20 Minuten	3	16	66	92	97	112 Stunden
$[\alpha]_D$ + 93,97	93,75	93,75	91,00	89,38	89,00	88,75

bei 22° .

Temperaturerhöhung beschleunigte die Reaction nicht merklich. Erhielt man die Lösung mit der Drehung + 88,75 constant auf 35° , so war die Drehung

nach 2 Stunden	5 Stunden	8 Stunden
$[\alpha]_D$ 88,62	88,37	88,37.

Mit diesen Befunden stehen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung im Einklange. Eine $\frac{1}{8}$ n-Saccharinlösung gab bei 25°

Nach $\frac{1}{3}$ Stunde	$\frac{3}{4}$ Stunde	$1\frac{1}{2}$ Stunden	2 Stunden
1000 $\times$ 0,0625	0,0637	0,0678	0,0701
nach 4 Stunden	26 Stunden	76 Stunden	172 Stunden
1000 $\times$ 0,0793	0,1443	0,1912	0,2282.

Das Aequivalentleitvermögen Λ steigt während dieser Zeit demnach nur von 0,50 bis 1,83 an.

Die Verschiebung des Gleichgewichtes

von rechts nach links erfolgt also so langsam, dass sie für die Drehungsbestimmungen des Saccharins praktisch nicht ins Gewicht fällt.

Saccharinsäure Salze.

Von saccharinsäuren Salzen stellten wir neben dem bereits von Kiliani⁹⁾ und Scheibler¹⁰⁾ beschriebenen Kalium- und

⁹⁾ Kiliani, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2955.

¹⁰⁾ Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2215.

Natriumsaccharinat das noch nicht bekannte Rubidiumsaccharinat her. Zu einer genau abgewogenen Menge Saccharin wurde die äquivalente Menge titrirte Natrium-, Kalium- bzw. Rubidiumcarbonatlösung hinzugegeben. Aus der concentrirten Lösung schieden sich das Kalium- und Rubidiumsaccharinat in schön ausgebildeten Krystallen ab. Das schwer krystallisirende Natriumsaccharinat wurde aus der concentrirten Lösung mit Alkohol gefällt; nach öfterem Umrühren setzte sich eine weisse, fadenziehende Masse ab, die bei 100° getrocknet ein weisses Pulver bildete.

Die Analyse der drei Salze ergab ihre Reinheit.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_{11}O_6K$	
19,46	19,11
$C_6H_{11}O_6Na$	
12,42	12,21
$C_6H_{11}O_6Rb$	
32,30	32,16

Die Alkalien sind hierbei als Sulfate gewogen worden, nachdem der organische Theil der Substanz durch gelindes Glühen, Auslaugen des kohligen Rückstandes mit Wasser und nochmaliges Glühen desselben zerstört war.

Die von Herrn Dr. Fock bestimmten krystallographischen Constanten des sehr schön krystallisirenden Kalium- und Rubidiumsaccharinates finden sich im Folgenden.

Kaliumsaccharinat.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,2658 : 1 : 0,8306.$$

$$\beta = 94^{\circ} 44'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100), c = (001), p = (111), o = (\bar{1}11).$$

Die Krystalle sind meist dicktafelförmig nach c (001) und bis zu 10 mm lang bzw. breit und 5 mm dick. Von den angegebenen Formen treten o ($\bar{1}11$) und a (100) in der Regel

gegen $p(111)$ zurück; $a(100)$ fehlt auch vielfach ganz, jedoch war ein einzelner grosser Krystall tafelförmig nach dieser Fläche ausgebildet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a:c = (100):(001)$	$= 85^{\circ} 16'$	—
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	$= 95^{\circ} 18'$	—
$a:o = (\bar{1}00):(\bar{1}11)$	$= 56^{\circ} 21'$	—
$c:o = (001):(\bar{1}11)$	$= 70^{\circ} 21'$	$70^{\circ} 22'$
$p:p = (111):(1\bar{1}1)$	$= 91^{\circ} 8'$	$90^{\circ} 58'$
$c:p = (001):(111)$	$= 65^{\circ} 21'$	$65^{\circ} 19'$
$a:p = (100):(111)$	$= 53^{\circ} 35'$	$53^{\circ} 26'$
$o:p = (\bar{1}11):(111)$	$= 70^{\circ} 4'$	$70^{\circ} 11'$
$o:p = (11\bar{1}):(111)$	$= 44^{\circ} 18'$	$44^{\circ} 19'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $a(100)$, deutlich nach $c(001)$. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene (010) . Durch $c(001)$ tritt eine Axe scheinbar circa 24° gegen die Normale geneigt im spitzen Winkel β aus. Durch $a(100)$ tritt die andere Axe scheinbar circa 30° gegen die Normale geneigt im stumpfen Winkel β aus.

Rubidiumsaccharinat (isomorph mit dem Kaliumsalz).

Krystallsystem: Monoklin.

$$a:b:c = 1,2297:1:0,8171.$$

$$\beta = 92^{\circ} 16'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001), p = (111), o = (\bar{1}11) \text{ und } a = (100).$$

Die Krystalle sind zum grössten Theile tafelförmig nach $c(001)$, zum Theil auch von verzerrter Ausbildung und im Durchschnitte bis zu 4 mm lang bzw. breit und 2 mm dick. Ein grösseres verzerrtes Individuum zeigte Dimensionen von 1 cm. Von den Randflächen herrscht $p(111)$ regelmässig vor, während $o(\bar{1}11)$ und $a(100)$ nur ganz untergeordnet erscheinen und vielfach auch ganz fehlen.

	Beobachtet:	Berechnet:
c : p = (001):(111) =	66° 2'	—
c : o = (001):(111) =	68° 28'	—
p : p = (111):(111) =	90° 18'	—
a : c = (100):(001) =	87° 30'	87° 44'
a : p = (100):(111) =	53° 50'	53° 41'
a : o = (100):(111) =	55° 37'	55° 7'
o : o = (111):(111) =	92° ca.	92° 23½'
o : p = (111):(111) =	71° ca.	71° 12'

Spaltbarkeit vollkommen nach c (001).

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene (010); durch c (001) tritt eine Achse scheinbar circa 13° gegen die Normale geneigt im spitzen Winkel β aus.

Die Drehungsmessungen der wässrigen Lösungen der drei Salze ergaben folgende Werthe:

Natriumsaccharinat.

Nr. der Lösung	g Salz in 100 ccm Lösung c	α für l = 2; t = 20°				
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkelblau
1.	5,34	— 0,43	— 0,61	— 0,76	— 0,92	— 1,23
2.	8,90	— 0,76	— 1,02	— 1,39	— 1,66	— 2,11
3.	16,00	— 1,38	— 1,85	— 2,55	— 3,06	— 3,86
4.	22,40	— 2,00	— 2,67	— 3,76	— 4,35	— 5,47
5.	28,00	— 2,59	— 3,47	— 4,82	— 5,49	— 6,97

Nr. der Lösung	g Salz in 100 ccm Lösung c	$[\alpha]$ 20°					
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkelblau	Dispersions- coefficient Dunkelbau- Roth
1.	5,34	— 4,05	— 5,71	— 7,12	— 8,62	— 11,52	2,84
2.	8,90	— 4,25	— 5,73	— 7,81	— 9,33	— 11,86	2,79
3.	16,00	— 4,31	— 5,78	— 7,97	— 9,56	— 12,06	2,80
4.	22,40	— 4,47	— 5,95	— 8,40	— 9,71	— 12,20	2,74
5.	28,00	— 4,62	— 6,20	— 8,61	— 9,82	— 12,45	2,76

Kaliumsaccharinat.

Nr. der Lösung	g Salz in 100 ccm Lösung c	α für $l = 2$; $t = 20^\circ$				
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkelblau
1.	10,02	— 0,72	— 1,11	— 1,45	— 1,80	— 2,46
2.	11,96	— 0,97	— 1,37	— 1,79	— 2,21	— 2,97
3.	16,00	— 1,35	— 1,84	— 2,40	— 2,97	— 4,06
4.	20,00	— 1,75	— 2,44	— 3,27	— 3,99	— 5,14
5.	23,00	— 2,08	— 2,87	— 3,88	— 4,67	— 6,09
6.	25,05	— 2,29	— 3,20	— 4,28	— 5,12	— 6,75

Nr. der Lösung	g Salz in 100 ccm Lösung c	$[\alpha] 20^\circ$					
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkelblau	Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
1.	10,02	— 3,59	— 5,54	— 7,23	— 8,98	— 12,27	3,42
2.	11,96	— 4,05	— 5,73	— 7,48	— 9,24	— 12,42	3,07
3.	16,00	— 4,23	— 5,75	— 7,50	— 9,29	— 12,68	3,00
4.	20,00	— 4,37	— 6,10	— 8,17	— 9,97	— 12,85	2,94
5.	23,00	— 4,52	— 6,25	— 8,43	— 10,15	— 13,24	2,93
6.	25,05	— 4,57	— 6,39	— 8,54	— 10,22	— 13,47	2,95

Rubidiumsaccharinat.

Nr. der Lösung	g Salz in 100 ccm Lösung c	α für $l = 2$; $t = 20^\circ$				
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkelblau
1.	8,00	— 0,32	— 0,59	— 0,69	— 0,89	— 1,19
2.	12,00	— 0,545	— 0,95	— 1,13	— 1,46	— 1,99
3.	16,00	— 0,81	— 1,36	— 1,72	— 2,17	— 2,92
4.	20,00	— 1,13	— 1,86	— 2,46	— 3,17	— 4,12
5.	24,00	— 1,72	— 2,52	— 3,27	— 4,03	— 5,34

Nr. der Lösung	g Salz in 100 ccm Lösung c	[α] 20°					Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
		Roth	D	Grün	Hell- blau	Dunkel- blau	
1.	8,00	— 2,02	— 3,71	— 4,34	— 5,58	— 7,45	3,69
2.	12,00	— 2,27	— 3,96	— 4,71	— 6,07	— 8,28	3,65
3.	16,00	— 2,53	— 4,25	— 5,37	— 6,78	— 9,12	3,60
4.	20,00	— 2,82	— 4,65	— 6,15	— 7,92	— 10,30	3,65
5.	24,00	— 3,58	— 5,25	— 6,82	— 8,40	— 11,13	3,10

Bei allen drei Salzen wächst daher mit steigender Concentration die Linksdrehung, während in den Lösungen des freien Saccharins unter gleichen Umständen die Rechtsdrehung abnimmt. Die oben gefundene spezifische Drehung für Natriumsaccharinat weicht nun von den Angaben Scheibler's¹¹⁾, die er selbst allerdings als nur vorläufige bezeichnet, vollständig ab. Nach Scheibler gilt für Natriumsaccharinat $[\alpha]_D = -17,2$, während wir für die Concentration 5 bis -28 $[\alpha]_D$ zu $-5,71$ bis $-6,20$ fanden.

Die Molekulardrehungen $[M]$ der drei Salze sind, gemessen für die D-Linie, folgende, wobei in üblicher Weise, wenn P das Molekulargewicht ist,

$$[M] = [\alpha] \cdot P \cdot 10^{-2}$$

gesetzt ist.

Natriumsaccharinat.

c	=	5,34	8,90	16,00	22,00	28,0
$[M]_D$	=	— 11,55	— 11,59	— 11,69	— 12,03	— 12,54.

Kaliumsaccharinat.

c	=	10,02	11,96	16,00	20,00	23,00	25,05
$[M]_D$	=	— 12,09	— 12,51	— 12,55	— 13,32	— 13,64	— 13,95.

Rubidiumsaccharinat.

c	=	8,00	12,00	16,00	20,00	24,00
$[M]_D$	=	— 9,82	— 10,48	— 11,24	— 12,31	— 13,89.

¹¹⁾ Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2212.

Die nahe Uebereinstimmung der Molekulardrehungen der drei in correspondirenden Lösungen wohl ziemlich gleichstark dissociirten Salze entspricht dem Landolt-Oudemans'schen Satze¹²⁾ und beweist zugleich schon, dass bei unserer Messung des Natriumsalzes ein Irrthum nicht vorliegen kann. Zur völligen Sicherheit wurde jedoch das Natriumsaccharinat ganz von Neuem nach der Eingangs beschriebenen Methode dargestellt. Die Analyse des neuen Präparates ergab vollständige Reinheit und für eine Lösung von 8,8952 g in 100 ccm Wasser fand sich die specifische Drehung genau wiederum: $[\alpha]_D^{20} = -5,73$ wie bei den früheren Versuchen. Es muss also entweder ein Irrthum Scheibler's vorliegen, oder eine Unreinheit seiner Substanz.

Den Einfluss der Temperatur endlich auf die Drehung der Saccharinate in wässriger Lösung haben wir beim Kalium- und Natriumsalz untersucht, und zwar so, dass eine bei 20° hergestellte Lösung bestimmter Concentration in der Röhre auf eine höhere Temperatur gebracht und bei dieser direct gemessen wurde. Natürlich ändert sich durch die Ausdehnung die Concentration. Die in der zweiten Spalte gegebenen Werthe für *c* sind rechnerisch aus der Anfangsconcentration und zwar so ermittelt, dass für die betreffenden Salzlösungen als Ausdehnungscoefficient für das Intervall 20—35° der Werth 0,0005; 35—50° 0,0006; 50—60° 0,0007 eingesetzt wurde, Mittelwerthe aus den bekannten Ausdehnungscoefficienten für Rohrzucker- bzw. Natriumchloridlösungen entsprechender Concentration. Die in der Wahl dieser Mittelwerthe liegende Unsicherheit beeinflusst im äussersten Falle (bei 60°) die Hundertstel der specifischen Drehung, liegt also völlig innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen.

¹²⁾ Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1077 (1873); Oudemans, diese Annalen **182**, 33, 58 (1876); **197**, 48, 66 (1879); Haedrich, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 476 (1893).

*Drehung des Kaliumsaccharinats
bei verschiedenen Temperaturen.*

Temp. 0°	c	α für 1 = 2				
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkel- blau
20	25,05	— 2,29	— 3,20	— 4,28	— 5,12	— 6,75
25	24,99	— 1,85	— 2,86	— 3,95	— 4,67	— 6,26
30	24,93	— 1,72	— 2,50	— 3,52	— 4,25	— 5,76
35	24,86	— 1,62	— 2,40	— 3,21	— 3,89	— 5,15
40	24,79	— 1,41	— 2,11	— 3,01	— 3,58	— 4,77
45	24,72	— 1,21	— 1,93	— 2,62	— 3,22	— 4,50
50	24,64	— 0,97	— 1,60	— 2,21	— 2,79	— 3,82
55	24,56	— 0,84	— 1,45	— 2,06	— 2,57	— 3,38
60	24,47	— 0,66	— 1,20	— 1,61	— 2,24	— 3,06

$[\alpha]$						
Temp. 0°	Roth	D	Grün	Hell- blau	Dunkel- blau	Dispersions- coefficient Dunkelbau- Roth
20	— 4,57	— 6,39	— 8,54	— 10,22	— 13,47	2,95
25	— 3,70	— 5,72	— 7,90	— 9,35	— 12,52	3,38
30	— 3,45	— 5,02	— 7,06	— 8,53	— 11,56	3,35
35	— 3,26	— 4,83	— 6,46	— 7,82	— 10,36	3,18
40	— 2,84	— 4,26	— 6,07	— 7,22	— 9,62	3,39
45	— 2,45	— 3,90	— 5,30	— 6,51	— 9,10	—
50	— 1,97	— 3,25	— 4,48	— 5,66	— 7,75	—
55	— 1,71	— 2,95	— 4,19	— 5,23	— 6,88	—
60	— 1,35	— 2,40	— 3,29	— 4,58	— 6,25	—

*Drehung des Natriumsaccharinats
bei verschiedenen Temperaturen.*

Temp. 0°	c	α für $l = 2$				
		Roth	D	Grün	Hellblau	Dunkel- blau
20	24,33	— 2,21	— 2,90	— 4,10	— 4,93	— 6,17
25	24,27	— 1,92	— 2,75	— 3,63	— 4,65	— 5,65
30	24,21	— 1,68	— 2,44	— 3,43	— 4,36	— 5,17
40	24,08	— 1,41	— 1,97	— 2,86	— 3,65	— 4,72
50	23,93	— 1,11	— 1,39	— 2,33	— 2,91	— 4,27
60	23,77	— 0,83	— 1,25	— 1,94	— 2,39	— 3,61

Temp. 0°	$[\alpha]$					
	Roth	D	Grün	Hell- blau	Dunkel- blau	Dispersions- coefficient Dunkelblau- Roth
20	— 4,54	— 5,96	— 8,43	— 10,13	— 12,68	2,79
25	— 3,96	— 5,67	— 7,48	— 9,58	— 11,64	2,94
30	— 3,47	— 5,04	— 7,08	— 9,01	— 10,68	3,08
40	— 2,93	— 4,09	— 5,94	— 7,58	— 9,80	3,34
50	— 2,32	— 2,90	— 4,87	— 6,08	— 8,92	—
60	— 1,75	— 2,63	— 4,08	— 5,03	— 7,59	—

Mit wachsender Temperatur finden wir sowohl bei Kalium- wie bei Natriumsaccharinat eine beträchtliche Abnahme der specifischen Drehung bei allen Lichtarten.

Angeschlossen finden sich noch einige Beobachtungen über die Leitfähigkeit der Saccharinate.

Kaliumsacchararinat. t = 25°.

v =	8	16	32	64
1000 κ =	8,210	4,512	2,465	1,287
Δ =	65,68	72,20	78,87	82,35
v =	128	256	512	1024
1000 κ =	0,6644	0,3423	0,1783	0,09687
Δ =	85,04	87,63	91,31	99,19.

Rubidiumsaccharinat. $t = 25^{\circ}$.

$v =$	8	16	32	64
$1000 \alpha =$	8,1514	5,3707	2,8352	1,4715
$A =$	65,21	85,93	90,73	94,18
$v =$	128	256	512	1024
$1000 \alpha =$	0,75605	0,38502	0,1975	0,10184
$A =$	96,77	98,56	101,12	104,29.

Auf Grund dieser Zahlen ergibt sich nach der Ostwaldschen Valenzregel die Basicität der Saccharinsäure zu

$$(A_{1024} - A_{32}) \cdot 10^{-1} = \begin{cases} 2,03 \text{ (aus dem Kaliumsalz),} \\ 1,36 \text{ (aus dem Rubidiumsalsz).} \end{cases}$$

Da die einbasische Natur dieses Körpers wohl zweifellos ist, so stellt sich hiernach die Saccharinsäure als eine recht schwache Säure dar, deren Alkalisalze bereits einer starken Hydrolyse unterliegen, das Rubidiumsalsz weniger als die Kaliumverbindung.