oder überhaupt bei sämtlichen Mineralien die alten Formeln behalten und zwar um so mehr, weil ein Jeder, dem es beliebt, durch die einfachste Umschreibung die empirischen Formeln in atomistische überführen kann¹⁾.“

Die Umwandlung einer Formel, welche die näheren Oxydverbindungen einer sauerstoffhaltigen Mischung angiebt, in eine atomistische, welche solche nähere Verbindungen zunächst nicht berücksichtigt, kann zur Erklärung von Zersetzungen und Neubildungen, wie bekannt, mit Vortheil gebraucht werden; an sich giebt jedoch für eine normale Species solche Zergliederung in die Elemente, ich möchte sagen nur die Farben, aber nicht das verlangte Bild ihres chemischen Wesens.

**IX. Ueber einen neuen Amylalkohol;
von Dr. G. H. Beignes Bakhoven zu Kampen
in Holland.**

Der Zweck der folgenden Untersuchungen war:

1. Die Veränderungen in dem specifischen Drehungsvermögen und der Auflösbarkeit des Baryumamylsulfats kennen zu lernen, wenn man zur Bereitung der Amylschwefelsäure ungleiche Gewichtstheile Schwefelsäure und Amylalkohol bei verschiedenen Temperaturen mit einander mischt.

2. Den von Chapman²⁾ eingeschlagenen Weg zu verfolgen, um den Amylalkohol, der keine optische Wirkung ausübt, zu erlangen.

1) Vergl. auch H. Kolbe „Moden der modernen Chemie“ und Fr. Mohr „Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie.“ p. 272.

2) *Proceed of the Royal society XVII, vol. No. 109.*

I. Baryumamylsulfat.

Zuerst wurde der im Handel vorkommende Amylalkohol durch fractionirte Destillation von Wasser usw. gereinigt und für die Untersuchungen nur der zwischen 125° und 135° C. übergehende Theil angewandt.

Zwei Amylalkohole von verschiedenem Ursprunge (aus Gerste und Kartoffeln) wurden gebraucht. Der aus Gerste bereitete lenkte die Polarisationsebene in einer Röhre von 500 Mm. um $-7^{\circ},68$ ab. Wenn man nun annimmt, daß der optisch wirksame Gehalt eines Alkohols, der in einer gleich langen Röhre eine Ablenkung von 20° (Pasteur¹⁾) giebt, 100 Proc. ist, so war der Gehalt an optisch activem Amylalkohol des erstgenannten 38,4 Proc.; es waren also 61,6 Proc. optisch inactiven Amylalkohols vorhanden. Bei dem zweiten Alkohol (aus Kartoffeln) wurden 23,6 Proc. optisch activen und 76,4 Proc. inactiven Amylalkohols gefunden. Aus dem ersten Alkohol bereitete ich zwei Amylschwefelsäuren, wozu bei der ersten 38,4 Proc. und 61,6 Proc. H_2SO_4 , und bei der zweiten 23,6 und 76,4 Proc. H_2SO_4 angewandt wurden. Also hatte ich vier Mischungen. Ein Theil einer solchen Mischung von Alkohol und Schwefelsäure wurde bei niedriger Temperatur, der übrige Theil ohne Abkühlung bereitet. Nach 2 bis 3 Tagen wurde jede dieser acht Mischungen in Wasser geschüttet. Wie lange sie auch stehen geblieben waren; jedesmal schied sich eine dunkelgefärbte ölichte Flüssigkeit ab, die, leichter als die Auflösung der übrigen Amylschwefelsäure, mit einer Pipette leicht zu entfernen war. Wenn man diese so abgesonderte ölichte Flüssigkeit in Wasser schüttet, und damit schüttelt, erlangt man eine saure Flüssigkeit, aus welcher durch fractionirte Destillation ein Amylalkohol bereitet werden kann, auch entsteht mittelst Baryumcarbonat, nach erzielter Neutralisation, aus dieser ölichten Flüssigkeit Baryumamylsulfat (Salz des Oels).

Ebenso wurde die Auflösung der Amylschwefelsäure in Wasser, welche von der ölichten Flüssigkeit befreit

1) *Compt. rend.* 41, 296.

worden, mit Baryumcarbonat neutralisirt und dadurch ein Baryumamylsulfat erlangt (Salz ohne Oel).

Endlich bildete sich nach Hinzufügung von Baryumcarbonat zu der Auflösung die Amylschwefelsäure in Wasser, ohne Entfernung der ölichten Substanz, ein Baryumamylsulfat (Salz mit Oel).

Aus jeder der acht Mischungen wurden also drei Salze erhalten:

- 1° Salz der ölichten Flüssigkeit
- 2° Salz ohne die ölichte Flüssigkeit
- 3° Salz mit der ölichten Flüssigkeit.

Diese Salze haben dieselbe Zusammensetzung. Sie enthalten 6,2 bis 7 Proc. H_2O und 44,7 bis 45,67 Proc. $BaSO_4$. Bei der Bereitung der Salze wurde nach Neutralisirung der Amylschwefelsäure durch Baryumcarbonat, das gefällte Baryumsulfat abfiltrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme abgedampft. Nach Abkühlung schied das Baryumamylsulfat sich aus und wurde zwischen Filtrirpapier getrocknet. Aus einigen dieser Salze ist später auch der Alkohol bereitet und von diesem letzteren, wie von den Salzen, das specifische Drehungsvermögen bestimmt. Aus den Bestimmungen der Auflöslichkeit der Salze stellte sich heraus, daß diejenigen am meisten auflöslich waren, die durch Neutralisirung der abgesonderten ölichten Flüssigkeit gebildet worden, wenn die Mischung bei niedriger Temperatur stattgefunden hatte. Was die Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens dieser Salze betrifft, so lenkten einige den polarisirten Lichtstrahl nach links, andere nach rechts. Das specifische Drehungsvermögen der Salze war $\pm 3,7$ mal größer, als dasjenige des aus diesen Salzen bereiteten Alkohols. Das specifische Drehungsvermögen der Salze war ein Maximum, wenn bei der Bereitung 23,6 Proc. oder 38,4 Proc. H_2SO_4 unter Abkühlung angewendet waren. Das Maximum der linken Drehung fand sich bei den so bereiteten Salzen des Oels. Das Maximum der rechten dagegen bei den Salzen ohne Oel. Ein Minimum der Ablenkung wurde bei den

Salzen gefunden, bei denen die dazu angewendete Amylschwefelsäure mit 76,4 Proc. und 61,6 Proc. H_2SO_4 bereitet war. Aus der mit Wasser geschüttelten ölichten Flüssigkeit läßt sich durch Destillation ein Amylalkohol bereiten.

So war das spec. Drehungsvermögen der Salze, welche bereitet worden:

unter Abkühlung	ohne Abkühlung
1. mit 38,4 Proc. H_2SO_4	1. mit 61,6 Proc. H_2SO_4
Salz des Oels — 18,57	Salz des Oels + 0,117
Salz ohne Oel + 9,33	Salz ohne Oel — 0,149
Alkohol aus dem Oel — 4,85.	
2. mit 23,6 Proc. H_2SO_4	2. mit 76,4 Proc. H_2SO_4
Salz des Oels — 18,36	Salz des Oels + 0,07
Salz ohne Oel + 9,33	Salz ohne Oel — 0,04.
Alkohol aus dem Salz ohne Oel + 2,47.	

Aus diesen Angaben geht hervor, daß das specifische Drehungsvermögen der links wirksamen Salze zweimal größer als das der rechts wirksamen ist.

Dieses Resultat stimmt mit dem Gesetze der einfachen Multiplen¹⁾ überein, wie dieses von Prof. E. Mulder angegeben wurde. Wenn man in der Formel $C_6H_{11}OH$, das Radical OH , als ein Verdünnungsmittel ansieht, würde das spec. Drehungsvermögen von C_6H_{11} und $C_6H_{11}OH$ sich umgekehrt verhalten, wie die Moleculargewichte. Wenn also für $C_6H_{11}OH$ (m. g. = 88), das specifische Drehungsvermögen = — 4,85 ist, so ist für C_6H_{11} (m. g. = 71) das specifische Drehungsvermögen = 6,01.

So wird das specifische Drehungsvermögen für C_6H_{11} in dem rechts wirksamen Alkohol = 3,06 seyn, wenn für $C_6H_{11}OH$ das spec. Drehungsvermögen = + 2,47 ist. Die Drehungsvermögen der rechts und links wirksamen Alkohole verhalten sich also wie 3,06 : 6,01 = 1 : 1,96.

Dieses Verhältniß darf wohl als 1 : 2 angesehen werden.

1) Prof. E. Mulder. Scheikundige Aantekeningen. Deel I, afl. 2. 7.

Für $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist das Moleculargewicht = 507.

Für $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist das specifische Drehungsvermögen = $-18^{\circ},57$. (Siehe früher.)

Für $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ ist das Moleculargewicht = 142. Also wird das specifische Drehungsvermögen für $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ im Baryumsalze:

$$507 : 142 = x : 18,57 \quad x = 66,30.$$

Bei dem Alkohol, wenn das specifische Drehungsvermögen für $(\text{C}_5\text{H}_{11}) = 6,01$ ist, wird dasselbe = 12,02

$$66,30 : 12,02 = 5,51 : 1.$$

Wo also das Verhältniß in dem specifischen Drehungsvermögen von Alkohol und Salz das nämliche 3,7 ist, ist das specifische Drehungsvermögen des Salzes fünfmal gröfser. Auch dieses Resultat wurde durch den Versuch bestätigt. (Siehe früher.)

Destillation mit NaOH .

Dafs es einen optisch rechts wirksamen Amylalkohol giebt, kann auch durch folgende Untersuchungen bewiesen werden. Der Theil des Amylalkohols, der zwischen 125° und 135° übergeht, wurde mit überschüssigem, festem und trockenem Natronhydrat (NaOH) im Oelbade destillirt, bis eine trockne Masse in der Retorte übrig blieb, aus welcher nach Auflösung im Wasser nur sehr geringe Quantitäten Amylalkohol erlangt werden konnten. Das erste Destillat ohne Wasser wurde aufs Neue mit Ueberschufs von NaOH destillirt, und nach jeder Destillation bestimmte ich das spec. Drehungsvermögen, und jedesmal war es geringer bis endlich nach 5 bis 6 maliger Destillation die Drehung rechts wurde und nach dieser Seite zunahm, bis nach 10 bis 12 maliger Destillation die Drehung eine constante Gröfse von $+10^{\circ}$ in einer Röhre von 500 Mm. erreicht war. Der Siedepunkt dieses Alkohols war 133° bis 134° C. Wenn man den Alkohol, welcher ein Maximum der Ablenkung links verursacht, eine Zeit lang bei 124° erhitzt, so wird die Drehung geringer.

Der rechts wirksame Alkohol dagegen widersteht dieser Einwirkung länger. Wie viele Male die Destillation mit Natronlauge, zur Bereitung des rechts wirksamen Amylalkohols, fortgesetzt werden muß, hängt von dem Drehungsvermögen des primitiv angewendeten Amylalkohols ab.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens.

Zur Herstellung dieses Vermögens wurden zwei Nicols gebraucht; während die Bestimmungen auf der Natriumlinie stattfanden. Zu vielen Beobachtungen dienten im Kupfer eingefasste Glasröhren, für welche jedoch eine große Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich war. Da es oft ziemlich schwierig ist, große Quantitäten chemisch rein zu erhalten, wurden Kautschukröhren gebraucht, wobei keine innere Reflexion statt findet. Eine Kautschukröhre wurde dazu mit den Enden an eine nicht verschlossene Glasröhre befestigt. Das freie Ende dieser letzteren schloß an eine Oeffnung eines hölzernen Brettchens, gegen das mittels Kautschukring eine polirte Glasplatte gedrückt war, so daß die Röhre durch zwei parallele Glasplatten geschlossen wurde. Mittelst zweier Glasröhren, welche senkrecht auf den beiden ersteren standen, ward die Röhre durch Aufsaugen gefüllt. Diese senkrechten verschloß man durch Kautschukhülsen. Die so eingerichtete Kautschukröhre wurde auf hölzerne Brettchen gestellt, an deren Enden gabelförmige Brettchen befestigt waren. Dadurch, daß man Brettchen von verschiedener Länge und Kautschukröhren von verschiedenem Durchmesser anwendete, konnte man die Länge und den Inhalt der Röhren beliebig ändern.

Mit diesen Röhren wurde auch das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers bestimmt und gleich $67^{\circ},42$ gefunden, eine Zahl die mit denen von Clerget ¹⁾, Wild ²⁾ und Andern übereinstimmt. Ob der Kautschuk durch

1) Clerget. *Annales de Chimie et de Phys.* III^{ème} Série 26, 146.

2) Wild, Polaristrobometer S. 52.

Amylalkohol geändert wird, wurde untersucht, nachdem Kautschuk einige Tage in dem Amylalkohol geblieben war.

Das specifische Drehungsvermögen dieses Alkohols war dasselbe geblieben.

Resultate des Vorhergehenden.

1. Wenn man aus dem Amylalkohol, wie man ihn im Handel findet, mittelst Schwefelsäure Amylschwefelsäure bereitet und aus der letztern Säure Baryumamylsulfat bildet, wird die Art des Salzes bestimmt durch:

1. Die Quantität der Schwefelsäure,
2. Die Temperatur bei der Mischung.

2. Bei ungleichen Quantitäten des Alkohols und der Schwefelsäure scheidet sich ein Theil der Amylschwefelsäure mit Zersetzungsproducten, als eine Flüssigkeit von ölichter Consistenz ab. Diese letztere, abgesondert in Wasser geschüttet und neutralisirt, giebt Salze, welche an Drehungsrichtung verschieden sind von den Salzen, die durch Neutralisation der sofort in Wasser aufgelösten Amylschwefelsäure entstanden sind. So wird nicht bloß ein links wirksames, sondern auch ein rechts wirksames Salz (und aus diesem ein rechts und links drehender Amylalkohol) erlangt.

Die Zusammensetzung dieser Salze ist die nämliche.

3. Destillation des Amylalkohols mit Ueberschuß von Natronlauge giebt einen optisch rechts wirksamen Amylalkohol.

4. Das Drehungsvermögen des Radicals C_5H_{11} ist im Baryumamylsulfat fünfmal größer, als unter übrigens gleichen Umständen in dem aus diesen Salzen bereiteten Alkohol.

Kampen (Holland), März 1873.