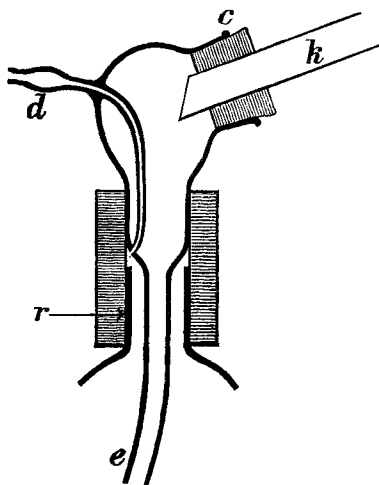


drehen, und stellt man unter der Glocke eine Anzahl Bechergläser oder dergl. im Kreise auf, so lassen sich die sämtlichen Gläser unter der Mündung der Ausflussröhre hinführen.

Fig. 2.



Da sich nun Exsiccator-glocken, wie die oben beschriebene, in sehr grossen Dimensionen herstellen lassen, so wird der Apparat überall da, wo es sich um Fractionirung grösserer Quantitäten von Flüssigkeit handelt, gute Dienste leisten können; selbstverständlich ist derselbe auch für Laboratoriumszwecke geeignet.

Ich bemerke noch, dass sich die Birne *B* auch auf kupfernen Vacuumblasen u. s. w. anbringen lässt; es ist dann nur nöthig, die Vacuumblase mit einem kurzen Rohrstutzen wie bei *r* (Fig. 2) zu versehen, und man sieht, dass sich auf diese Weise die

Fractionirung unbegrenzter Mengen ohne irgend welche Unterbrechung der Destillation bewerkstelligen lässt.

Der oben beschriebene Apparat wird von der Firma C. Desaga in Heidelberg in jeder gewünschten Grösse ausgeführt.

Ziegelhausen bei Heidelberg.

Chemische Fabrik von Dr. Carl Pape & Co.

593. K. Farnsteiner: Ueber die Einwirkung einiger anorganischen Salze auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers ¹⁾.

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Veränderungen, welche das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässriger Lösung durch die Gegenwart anorganischer neutraler Salze erfährt, sind hauptsächlich wegen der Fehler, welche

¹⁾ Auszug aus des Verfassers Dissertation. Jena 1890.)

der Einfluss anorganischer Salze bei der Bestimmung des Zuckers auf optischem Wege verursachen kann, wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen¹⁾. Da diese Ermittlungen sich ihrem Zweck nach nur auf enge Grenzen beschränken, so unternahm ich auf Anregung des Hrn. Prof. Landolt im chemisch-physikalischen Laboratorium der Landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin die im Folgenden in ihren hauptsächlichsten Resultaten mitgetheilte Arbeit.

Untersuchungsmethoden.

Die spezifische Drehung des Zuckers in einer Lösung von a Gewth. Zucker und b Gewth. Wasser sei $[\alpha]_i$. Durch den Zusatz von c Gewth. eines Salzes möge die spezifische Drehung $= [\alpha]_{ii}$ werden; dann ist unter den gegebenen Umständen $[\alpha]_i - [\alpha]_{ii}$ die der Einwirkung von c Gewth. Salz entsprechende Grösse. Einem anderen Werthe von c würde eine andere Differenz entsprechen; man kann so durch Aenderung der Salzmenge bei constantem Verhältniss von Zucker und Wasser für die Einwirkung eines Salzes Werthe gewinnen, welche, da sie die Einwirkung verschiedener Mengen eines Salzes unter denselben Bedingungen darstellen, sehr wohl vergleichbar sind.

Die Einwirkung des Salzes wird ausser von seiner Menge in Bezug auf den Zucker auch von der in der Lösung vorhandenen Wassermenge abhängig sein. Eine solche Abhängigkeit muss aus der Untersuchung von Lösungen hervorgehen, welche ein constantes Gewichtsverhältniss von Zucker und Salz, dagegen steigende Mengen von Wasser enthalten.

Schliesslich kann man noch die Aenderung der specifischen Drehung verfolgen, welche sich aus Lösungen von constantem Gewichtsverhältniss von Salz zu Wasser und wechselnden Mengen von Zucker ergibt.

Diesen Gesichtspunkten entsprechend wurden für jedes Salz drei Gruppen von Lösungen hergestellt und untersucht.

Die Herstellung der Lösungen richtete sich nach den Eigenschaften der Salze. Alle Substanzen wurden stets abgewogen; die hygroskopischen Salze wurden in genau analysirten Lösungen zugesetzt. Die Bestimmung des Drehungswinkels geschah bei einer Temperatur von 17.5° C. an einem Halbschattenapparat mit Quarzkeilcompensation und Ventzke'scher Zuckerscala. (1 Theilstrich, Glasflamme $= 0.3465$ Kreisgrade Natriumflamme — nach Landolt, Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1887, XLVIII). Die Dichte der Lösungen wurde bei 17.5° C. bestimmt und auf Wasser von 4° C. bezogen.

¹⁾ Müntz, Sostmann und Pellet, — siehe Landolt, das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. — Bodenbender und Steffens, Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker-Industrie, 31, 808.

I. Einwirkung steigender Mengen von Salzen bei constantem Verhältniss von Zucker zu Wasser.

Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Zahlen der ersten Versuchsreihe über den Einfluss von Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum. In allen Lösungen ist das Gewichtsverhältniss von Zucker zu Wasser = 1 : 8.643 und nur die Menge der Salze wechselt.

Reihe	Zugesetztes Salz	No.	I. Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker, 8.643 Gewichtstheile Wasser	II. $\alpha_{17.5}^{\circ}$ l = 2 dm	III. $d_{40}^{17.5^{\circ}}$	IV. $[\alpha]_D$
A	MgCl ₂	I.	0.000	41.56	1.0404	66.74
		II.	1.670	38.31	1.1686	64.31
		III.	3.267	35.31	1.2693	62.24
		IV.	3.948	34.13	1.3075	61.47
B	CaCl ₂	I.	0.955	39.91	1.1203	65.41
		II.	1.719	38.59	1.1778	64.50
		III.	2.753	36.91	1.2485	63.50
		IV.	2.998	36.00	1.2643	63.41
		V.	3.646	35.79	1.3036	63.23
		VI.	4.195	35.33	1.3350	63.45
		VII.	5.356	35.24	1.3950	65.66
		VIII.	5.676	35.21	1.4085	66.35
		IX.	5.987	35.68	1.4232	67.88
C	BaCl ₂	I.	1.400	39.62	1.1675	65.40
		II.	2.250	38.60	1.2315	64.68
		III.	3.794	36.66	1.3567	63.74
D	SrCl ₂	I.	0.954	40.71	1.1271	66.30
		II.	2.622	39.42	1.2677	66.08

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Chloride des Strontiums, Baryums und Magnesiums die spezifische Drehung des Zuckers herabdrücken. Die Einwirkung nimmt zu mit steigenden Mengen der Salze. Die durch steigende Mengen von Chlorcalcium erzeugte Einwirkung besteht zunächst auch in einer Verminderung des Drehungsvermögens, welche jedoch bei einer gewissen Menge von Salz ein Maximum erreicht, bei weiterem Zusatz null wird und schliesslich in eine Erhöhung des Drehungsvermögens übergeht. Die Dichte der entsprechenden Lösungen

zeigt ein stetiges Wachsthum, nur der direct beobachtete Drehungswinkel bekommt abnorme Werthe bei steigenden Mengen des Salzes.

II. Abhängigkeit der Einwirkung der Salze von der gegenwärtigen Wassermenge.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Untersuchung von 4 Reihen von Lösungen. Die Lösungen jeder dieser Reihen enthielten ein constantes Verhältniss von Zucker zu Salz, dagegen wechselnde Mengen von Wasser.

				I.	II.	III.	IV.
Reihe	Zugesetztes Salz	Verhältniss von Zucker zu Salz	No.	Verhältniss von Zucker zu Wasser	$\alpha^{17.5}$ l = 2 decm	$d_4^{17.5}$	$[\alpha]_D$
A ₁	Mg Cl ₂	1 : 1.230	I.	1 : 3.182	86.59	1.3030	62.31
			II.	4.019	73.19	1.2559	63.11
			III.	5.195	60.04	1.2103	63.81
			IV.	6.754	48.51	1.1700	64.54
			V.	13.505	26.31	1.0928	65.63
			VI.	29.434	12.60	1.0451	66.12
B ₁	Ca Cl ₂	1 : 0.995	I.	1 : 2.996	93.96	1.2791	63.51
			II.	6.088	53.83	1.1610	64.92
C ₁	Sr Cl ₂	1 : 1.096	I.	1 : 3.132	93.35	1.3178	64.16
			II.	3.949	78.70	1.2663	64.56
			III.	6.365	52.61	1.1795	65.38
			IV.	11.195	31.73	1.1084	65.90
			V.	17.456	21.04	1.0715	66.52
D ₁	Ba Cl ₂	1 : 1.030	I.	1 : 3.135	95.06	1.3130	65.93
			II.	5.044	65.54	1.2175	66.08
			III.	8.266	42.44	1.1414	66.31
			IV.	13.603	26.69	1.0891	66.37
			V.	27.045	13.80	1.0457	66.45

Ueberall tritt auf Zusatz von Wasser eine Erhöhung des Drehungsvermögens, also eine Verminderung der Einwirkung der Salze auf. In den verdünntesten Lösungen wird die Einwirkung der Salze fast ganz aufgehoben. Dieses Ergebniss zeigt, dass bei Untersuchungen, deren schliesslicher Zweck der Vergleich der Einwirkungen wechselnder Mengen eines Salzes oder gleicher Mengen verschiedener Salze ist, es durchaus geboten ist, das in den Lösungen vorhandene Wasser zu berücksichtigen.

III. Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Menge des Zuckers in Lösungen, in denen das Verhältniss von Salz zu Wasser constant ist.

Es ergab sich, dass in solchen Lösungen das spec. Drehungsvermögen des Zuckers von der Menge desselben innerhalb sehr weiter Grenzen fast unabhängig ist. Die für zwei Versuchsreihen erhaltenen Resultate seien hier angeführt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
No.	100 Gewichtstheile der MgCl_2 -Lösung enthalten Gewichtstheile MgCl_2	1 Gewichtstheil Zucker ist gelöst in Gewichtstheilen MgCl_2 -Lösung	$\alpha^{17.5}$ $l = 1 \text{ dcm}$	$d_4^{17.5}$	$[\alpha]_D$
I.	31.79	0.935	130.89	1.4254	61.56
II.	»	1.516	86.59	1.3929	61.57
III.	»	1.841	86.38	1.3813	61.56
IV.	»	3.461	53.66	1.3486	61.55
V.	»	9.911	21.36	1.3149	61.49
VI.	»	29.418	7.57	1.3021	61.27
VII.	8.82	0.987	121.23	1.2832	64.89
VIII.	»	3.848	44.90	1.1518	65.49
IX.	»	8.817	21.37	1.1108	65.44
X.	»	18.677	10.46	1.0917	65.30

Die Chloride der Alkalien, Chlorlithium, Chlornatrium, Chlorkalium schliessen sich bezüglich ihrer Einwirkung auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers vollkommen den Chloriden der alkalischen Erden an.

Vergleich der Einwirkung verschiedener Salze.

Die Einwirkung der Chloride der alkalischen Erden und Alkalien besteht durchweg in einer Verminderung des Drehungsvermögens, deren Betrag für bestimmte Mengen der Salze immer in folgender Weise ermittelt wurde. Eine Lösung von 1 Gewth. Zucker, w Gewth. Wasser und s Gewth. Salz ergab die spec. Drehung $[\alpha]_s$; in der entsprechenden salzfreien Lösung von 1 Gewth. Zucker und w Gewth. Wasser sei die spec. Drehung $[\alpha]_w$. Dann wurde die Grösse $[\alpha]_w - [\alpha]_s$ als die s Gewth. des Salzes zukommende Verminderung oder Depression angesehen. Die Werthe von $[\alpha]_w$ wurden aus den folgenden Formeln, in denen p den Procentgehalt an Zucker bezeichnet, berechnet:

$$\text{I. } [\alpha]_D = 66.878 - 0.01555 p - 0.0000525 p^2 \text{ (für } p = 4 - 18)$$

$$\text{II. } [\alpha]_D = 66.464 + 0.015035 p - 0.0003986 p^2 \text{ (für } p = 18 - 69)$$

Diese Formeln sind aus den entsprechenden Formeln von Tollens (diese Berichte XIII, 2297) durch Erhöhung der Constante A um 0.078 — die mittlere Differenz zwischen den spezifischen Drehungen bei 20° C. nach Tollens und einigen bei 17.5° C. beobachteten erhalten. Die Werthe von $[\alpha]$, wurden mittelst graphischer Interpolation bestimmt. Die erste Gruppe der Versuche umfasst nur Lösungen, welche ein constantes Gewichtsverhältniss von Zucker und Wasser und steigende Mengen verschiedener Salze enthalten. Trägt man auf Millimeterpapier die aus den Lösungen berechneten spezifischen Drehungen als Ordinaten eines rechtwinkligen Systems, die in den Lösungen auf 1 Gewth. Zucker, 8.643 Gewth. Wasser kommende Anzahl der Gewichtstheile der Salze als Abscissen auf, so erhält man durch Verbinden der den einzelnen Versuchsreihen entsprechenden Punkte Curven, deren Verlauf das Wachsthum der Einwirkung der Salze darstellt. Dieser Tafel können die den gleichen Salzmengen entsprechenden Depressionen mit genügender Genauigkeit entnommen werden. Die folgende Tabelle enthält die Depressionen für 1, 2, 3 und 4 Gewth. der Salze. (D_s). Spalte IV enthält die Producte aus den Depressionen und den Moleculargewichten der Salze ($M_s D_s$).

I.		II.	III.	IV.
Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker		$[\alpha]_D$	D_s	$M_s \cdot D_s$
1 Gewichtstheil	Ba Cl ₂	66.27	0.47	98
	Sr Cl ₂	65.72	1.02	161
	Ca Cl ₂	65.32	1.42	158
	Mg Cl ₂	65.20	1.54	145
2 Gewichtstheile	Ba Cl ₂	66.10	0.64	133
	Sr Cl ₂	64.90	1.84	291
	Ca Cl ₂	64.20	2.54	282
	Mg Cl ₂	63.87	2.87	270
3 Gewichtstheile	Sr Cl ₂	64.20	2.54	401
	Ca Cl ₂	63.40	3.34	371
	Mg Cl ₂	62.57	4.17	392
4 Gewichtstheile	Sr Cl ₂	63.70	3.04	480
	Mg Cl ₂	61.43	5.31	499

Die Depressionen für die gleichen Salzmengen sind um so grösser, je kleiner das Moleculargewicht der Salze ist. Die Producte $M_s \cdot D_s$ sind mit Ausnahme von $M_{BaCl_2} D_{BaCl_2}$ annähernd einander gleich.

Daher sind für diese Salze die Depressionen umgekehrt proportional den Moleculargewichten. Diese Regelmässigkeit gilt in derselben Weise für verschiedene Concentrationen des Zuckers. Construiert man nach den Zahlen der zweiten Gruppe der Versuche wie vorher eine Curventafel, indem man als Abscissen die Anzahl der Gewth. Wasser abträgt, welche in den Lösungen auf 1 Gewth. Zucker kommen, so erhält man daraus Depressionen, welche zwar gleichen Wassermengen, aber etwas verschiedenen Salzmen gen entsprechen. Diese Werthe müssen daher vor dem Vergleich auf die gleichen Salzmen gen reducirt werden; eine einfache Interpolation genügt.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Gewichts- theile Wasser auf 1 Ge- wichtstheil Zucker	Specifische Drehungen des Zuckers in den salzfreien Lösungen	Gewichts- theile Salz auf 1 Ge- wichtstheil Zucker	$[\alpha]_D$	D_s für die Salz- men gen in Spalte III	D_s für 1 Ge- wichts- theil Salz	$D_s \cdot M_s$
3 Gewichts- theile	66.60	1.030 BaCl ₂	65.95	0.65	0.63	131
		1.096 SrCl ₂	64.12	2.48	2.27	358
		0.996 CaCl ₂	63.52	3.08	3.12	346
		1.230 MgCl ₂	62.17	4.43	3.60	342
4 Gewichts- theile	66.65	1.030 BaCl ₂	66.02	0.63	0.61	127
		1.096 SrCl ₂	64.58	2.07	1.89	298
		0.996 CaCl ₂	63.97	2.68	2.69	299
		1.230 MgCl ₂	63.05	3.60	2.93	278
5 Gewichts- theile	66.67	1.030 BaCl ₂	66.10	0.57	0.55	114
		1.096 SrCl ₂	65.00	1.67	1.52	240
		0.996 CaCl ₂	64.42	2.25	2.27	252
		1.230 MgCl ₂	63.70	2.97	2.41	237
6 Gewichts- theile	66.70	1.030 BaCl ₂	66.15	0.55	0.53	110
		1.096 SrCl ₂	65.25	1.45	1.32	208
		0.996 CaCl ₂	64.85	1.85	1.86	207
		1.230 MgCl ₂	64.22	2.48	2.02	192
10 Gewichts- theile	66.75	1.030 BaCl ₂	66.35	0.40	0.39	81
		1.096 SrCl ₂	65.85	0.90	0.82	129
		1.230 MgCl ₂	65.30	1.45	1.18	112

Auch hier kommt die Regelmässigkeit deutlich zum Ausdruck.

In analoger Weise wurden die Depressionen der Chloride des Kaliums, Natriums und Lithiums untersucht — mit denselben Resultaten.*

I.		II.	III.	IV.	V.
Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker		$[\alpha]_D$	D_s	M_s	$D_s \cdot M_s$
1 Gewichtstheil	KCl	65.50	1.24	74.4	92
	NaCl	65.08	1.66	58.4	97
2 Gewichtstheile	KCl	64.52	2.22	74.4	165
	NaCl	63.72	3.02	58.4	176
3 Gewichtstheile	KCl	63.60	3.14	74.4	234
	NaCl	62.40	4.34	58.4	253

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Zucker	$[\alpha]_D$ des Zuckers in salzfreier Lösung	Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker	$[\alpha]_D$ aus den salzhaltigen Lösungen	D_s für die in Spalte III angegebene Salzmenge	D_{s_1} für 1 Gewichtstheil Salz	$M_s \cdot D_{s_1}$
3 Gewichtstheile	66.60	1.083 KCl	63.55	3.05	2.82	210
		1.0036 NaCl	62.47	4.13	4.12	241
		1.008 LiCl	61.57	5.03	4.98	211
5 Gewichtstheile	66.65	1.083 KCl	64.55	2.10	1.94	144
		1.0036 NaCl	63.80	2.85	2.84	165
		1.008 LiCl	63.18	3.47	3.44	146

Diese Beziehungen bestehen jedoch nur innerhalb jeder Gruppe der Chloride. Für zwei Salze aus verschiedenen Gruppen haben sie keine Gültigkeit. Es ist z. B.

für 1 Gewth. Salz, 3 Gewth. Wasser, 1 Gewth. Zucker

$$M_{MgCl_2} \times D_{MgCl_2} = 342$$

$$M_{NaCl} \times D_{NaCl} = 241.$$

Die Grösse der Depression ist also nicht nur von der Grösse des Moleküls, sondern auch von seiner chemischen Natur abhängig.

Die hier beobachteten Regelmässigkeiten sind vielleicht einer Verallgemeinerung fähig sowohl für Salze der nach dem periodischen System homologen anorganischen Elemente als auch für homologe inactive organische Verbindungen. Ferner ist vielleicht zu erwarten, dass auch die Veränderung des Drehungsvermögens durch Lösungsmittel allein sich in irgend einer Weise abhängig von dem Moleculargewicht und der chemischen Natur der Lösungsmittel zeigen wird.

594. Roland Scholl: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoketone.

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Isonitrosoketone lassen sich bekanntlich durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin mit Leichtigkeit in die entsprechenden Glyoxime verwandeln. Wie ich gelegentlich meiner im letzten Hefte dieser Berichte erschienenen Arbeit »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Glyoxime« gefunden habe, ist indess bei der Darstellung monoalkylierter Glyoxime aus Isonitrosoketonen mit endständiger Oximidogruppe die Anwendung salzsauren Hydroxylamins zu vermeiden, wenn nicht die Ausbeuten durch einen theilweise anderen, auf die freiwerdende Salzsäure zurückzuführenden, Reactionsverlauf bedeutend vermindert werden sollen. Im letzteren Falle werden nämlich, wie am Isonitrosoaceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ und am Isonitrosoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ nachgewiesen werden soll, neben den zu erwartenden Glyoximen höhermoleculare, stickstoffärmere Substanzen erhalten, deren Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Isonitrosoaceton und salzsaures Hydroxylamin.

Werden siedende concentrirte wässrige Lösungen von Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin zusammengebracht, so bleibt die Flüssigkeit durch die freiwerdende Reactionswärme noch einige Zeit in kräftigem Sieden, scheidet indess beim Erkalten und längeren Stehen kein Methylglyoxim aus. Erst beim Neutralisiren der stark sauren Lösung mit Natronlauge fällt in reichlicher Menge ein gelbliches Pulver, welches filtrirt und getrocknet bei seiner Schwerlöslichkeit in Aether von etwas beigemengtem Methylglyoxim durch Auswaschen mit Aether leicht getrennt werden kann. Auch dem Filtrat wird durch Aether noch eine ziemliche Menge Methylglyoxim