

### 33. W. Hartmann: Ueber die spezifische Drehung der Rechtscamphersäure und ihrer Salze.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Die vorliegenden Versuche habe ich in der Absicht ausgeführt, zu prüfen, in welchem Grade die spezifische Rotation der Camphersäure durch den Eintritt verschiedener Metalle verändert wird. Zu diesem Zwecke liessen sich die neutralen Alkalisalze, sowie das Magnesium-, Calcium- und Baryumcamphorat verwenden, welche sämmtlich in Wasser leicht löslich sind. Saure Alkalisalze können nicht erhalten werden, denn es fällt aus einer in den betreffenden Verhältnissen dargestellten heissen Lösung von Camphersäure in Alkalien beim Abkühlen stets ein Theil der ersten wieder aus.

In der Folge soll bedeuten:

$p$  der Gewicht-Procentgehalt der Lösungen aus activer Substanz,

$q$  » » » » » » » » Lösungsmittel,

$d$  das spezifische Gewicht der Lösungen bei  $20^0$ , bezogen auf Wasser von  $4^0$  als Einheit,

$\alpha$  der unter Anwendung einer Röhre von 200.00 mm Länge ( $l = 2$ ) bei der Temperatur  $20^0$  beobachtete Drehungswinkel für den Strahl  $D$ ,

$[\alpha]_D = \frac{100 \alpha}{ldp}$  die gefundene spezifische Drehung,

$\delta$  die Abweichungen, welche die aus den Interpolationsformeln ( $[\alpha] = a + bp$ ) berechneten Werthe für die spezifischen Drehungen von den gefundenen zeigen.

Zur Bestimmung der Drehungswinkel der Lösungen stand mir ein mit Lippich'schem Polarisator versehener Halbschattenapparat zu Gebote, dessen Theilkreis hundertstel Grade ablesen liess. Als Lichtquelle diente eine Natriumflamme und es wurden bei jeder Flüssigkeit 40 Beobachtungen unter abwechselnder Einschaltung der gefüllten und der leeren Röhre gemacht.

Bei sämmtlichen Lösungen ergab sich, dass die spezifische Drehung mit steigendem Procentgehalt an activer Substanz zunimmt, jedoch nur in schwachem Grade, und zwar führte die graphische Darstellung der Veränderungen stets zu Curven, welche nur sehr wenig von der geraden Linie abwichen. Somit konnte die Abhängigkeit der spezifischen Rotation von  $p$  oder  $q$  stets durch die Formel:

$$[\alpha] = a + bp \text{ oder } [\alpha] = A - Bq$$

ausgedrückt werden, wobei die Constante  $a$  die spezifische Drehung der Substanz bei grösster Verdünnung, und  $A$  diejenige bei grösster Concentration der Lösungen bezeichnet.

Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4 = 199.54$ .

Das angewandte Präparat war durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, sein Schmelzpunkt betrug  $178^\circ$ . Da Wasser von  $20^\circ$  nur sehr wenig von der Substanz aufnimmt, so wurde Eisessig, Aceton und absoluter Alkohol als Lösungsmittel angewandt und bis zu den grösstmöglichen Concentrationen gegangen<sup>1)</sup>.

Lösungs- mittel	$p$	$q$	$d$	$\alpha$	$[\alpha]_D$	$\delta$
Essigsäure . .	16.051	83.949	1.0711	32.110	46.710	— 0.002
	15.645	84.355	1.0695	31.240	46.686	+ 0.003
	10.938	89.062	1.0651	21.640	46.444	+ 0.013
	10.507	89.493	1.0643	20.777	46.441	— 0.005
	5.705	94.295	1.0589	11.164	46.201	— 0.005
Aceton . . . .	15.455	84.545	0.8509	13.366	50.821	— 0.003
	13.658	86.342	0.8448	11.721	50.806	— 0.003
	7.898	92.102	0.8270	6.630	50.750	+ 0.005
Alkohol . . . .	43.350	56.650	0.9301	38.510	47.755	— 0.067
	35.473	64.527	0.9038	30.465	47.510	+ 0.086
	28.731	71.269	0.8818	24.064	47.496	+ 0.021
	22.875	77.125	0.8620	18.721	47.470	— 0.022
	16.929	83.071	0.8425	13.522	47.401	— 0.022

<sup>1)</sup> Das Drehungsvermögen der Camphersäure ist zuerst bestimmt worden von Bouchardat (Compt. rend. 28, 319—1849), welcher unter Anwendung einer 10procentigen alkoholischen Lösung bei der Temperatur  $11^\circ$  für mittleres gelbes Licht fand:  $[\alpha]_j = + 50.52$ .

Ferner theilt Landolt (Optisches Drehungsvermögen S. 225) folgende Beobachtungen mit, bei welchen  $c$  die Anzahl Gramme Säure in 100 ccm Lösung bedeutet, und die sich auf die Temperatur  $20^\circ$  beziehen.

Lösungsmittel: Wasser	$c = 0.64$	$[\alpha]_D = 46.2$
» Alkohol von	$c = 2.562$	» $= 47.5$
» 98 Gewichtsprocent	$c = 19.294$	» $= 47.4$
» Essigsäure von	$c = 3.026$	» $= 46.3$
» 50 Gewichtsprocent	$c = 6.052$	» $= 46.2$
	$c = 12.100$	» $= 46.0$

Aus diesen Beobachtungen leiteten sich folgenden Interpolationsformeln ab, welche wie die Differenzen  $\delta$  zeigen, einen sehr guten Anschluss an die erstere besitzen.

Lösungen in Essigsäure	Grenzen der Gültigkeit
$[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 45.921 + 0.04904 p \\ 50.825 - 0.04904 q \end{cases}$	$p = 6 \text{ bis } 16$ $q = 84 \text{ » } 94$

Lösungen in Aceton	
$[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 50.689 + 0.00835 p \\ 51.524 - 0.00835 q \end{cases}$	$p = 8 \text{ » } 15.5$ $q = 84.5 \text{ » } 92$

Lösungen in Alkohol	
$[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 47.178 + 0.01174 p \\ 48.352 - 0.01174 q \end{cases}$	$p = 17 \text{ » } 43$ $q = 57 \text{ » } 83$

Die spezifische Drehung der Camphersäure ist hiernach in ziemlich starkem Grade abhängig von der Natur des Lösungsmittels, und zwar würden z. B. dem Gehalte von  $p = 15$  folgende Zahlen entsprechen:

	Lösung in:		
	Essigsäure	Alkohol	Aceton
$[\alpha] =$	46.66	47.35	50.81

Was die Werthe für die Constanten  $A$ , d. h. die vom Einfluss des Lösungsmittels befreite wirkliche spezifische Drehung der Camphersäure anbelangt, so müssten diese bei allen 3 Flüssigkeiten nahe übereinstimmend ausfallen. Da aber selbst die concentrirtesten der angewandten Lösungen noch sehr weit von dem Procentgehalte  $p = 100$  entfernt sind, so zeigen die betreffenden Zahlen, nämlich für:

Essigsäure	Aceton	Alkohol
50.8	51.5	48.35

auch erhebliche Abweichungen von einander und es kann denselben die erwähnte Bedeutung nicht zugeschrieben werden.

Im Anschluss an die obigen Versuche habe ich auch eine Prüfung des Camphersäureanhydrids vorgenommen, welches nach Montgolfier<sup>1)</sup> schwache Linksdrehung besitzen soll, und zwar war von demselben für eine 2.7 procentige Lösung in Benzol bei Anwendung einer 2 dm langen Röhre der Ablenkungswinkel  $\alpha_D = -0.38^\circ$  ( $[\alpha]_D = -7$ ) beobachtet worden. Ich benutzte ein durch Behandlung von Camphersäure mit Acetylchlorid dargestelltes krystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt  $217^\circ$ . Als 4 procentige Lösungen in Benzol sowie in Chloroform mittelst einer Röhre von 4 dm Länge im Pola-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (5) 14, 5.

risationsapparate untersucht wurden, erwiesen sich dieselben vollständig inactiv. Vermuthlich ist die geringe Drehung, welche Montgolfier gefunden hatte, durch Pressung der an der Flüssigkeitsröhre befindlichen Deckgläser verursacht worden; ein Umstand, der bekanntlich häufig nicht genügend berücksichtigt wird.

Beim Erhitzen mit Wasser geht, wie auch Montgolfier fand, das Anhydrid wieder in rechtsdrehende Camphersäure über. Worauf die Inactivität desselben beruht, vermag ich nicht zu entscheiden; die bis jetzt aufgestellten Constitutionsformeln der Verbindung enthalten sämmtlich asymmetrischen Kohlenstoff.

### Neutrale camphersaure Salze.

Die Lösungen des Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalzes wurden durch Sättigen abgewogener Mengen Camphersäure mit dem berechneten Volum titrirter Alkalilaugen bereitet. Die übrigen Salze habe ich im krystallisirten Zustande dargestellt und als die Verbindungen  $\text{Li} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (entwässert) abgewogen. In den folgenden Tabellen bezieht sich der Procentgehalt  $p$  immer auf die wasserfreien Salze; dieselben sind nach steigendem Moleculargewicht geordnet:

$p$	$q$	$d$	$\alpha$	$[\alpha]$	$\delta$
Lithiumsalz, $\text{Li}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 211.56$ .					
25.271	74.729	1.1092	13.282	23.69	— 0.07
22.103	77.897	1.0947	11.039	22.81	+ 0.08
18.963	81.037	1.0805	9.048	22.08	+ 0.08
16.536	83.464	1.0698	7.612	21.52	+ 0.08
13.282	86.718	1.0553	5.864	20.91	— 0.07
Magnesiumsalz, $\text{Mg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 221.48$ .					
15.908	84.092	1.0847	7.209	20.86	0.00
12.149	87.851	1.0638	5.209	20.16	0.00
8.162	91.838	1.0488	3.322	19.40	+ 0.01
Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 233.56$ .					
37.007	69.993	1.1028	17.905	21.93	— 0.22
29.100	70.890	1.0805	12.860	20.44	+ 0.15
25.508	74.492	1.0720	10.895	19.92	+ 0.16
20.440	79.560	1.0576	8.341	19.29	— 0.20
10.908	89.092	1.0301	4.080	18.16	— 0.16

$p$	$q$	$d$	$\alpha$	$[\alpha]$	$\delta$
Calciumsalz, $\text{Ca} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 237.45$ .					
6.335	93.665	1.0305	2.250	17.23	+ 0.01
5.440	94.560	1.0259	1.912	17.12	0.00
2.957	97.043	1.0133	1.008	16.82	0.00
Natriumsalz, $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 243.54$ .					
39.438	60.562	1.1931	21.906	23.28	— 0.11
31.132	68.868	1.1634	15.440	21.32	+ 0.09
22.416	77.584	1.1161	9.760	19.51	+ 0.04
17.202	82.798	1.0868	6.814	18.22	+ 0.22
13.368	86.632	1.0675	5.101	17.86	— 0.24
Kaliumsalz, $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 275.60$ .					
43.370	56.630	1.2169	20.526	19.45	— 0.30
38.642	61.358	1.1946	16.997	18.41	+ 0.08
34.839	65.161	1.1725	14.556	17.82	+ 0.14
27.451	72.549	1.1417	10.493	16.69	+ 0.23
18.935	81.065	1.0935	6.576	15.88	— 0.15
Baryumsalz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 334.44$ .					
36.163	63.837	1.2833	14.487	15.61	— 0.01
31.263	68.737	1.2379	11.450	15.14	— 0.17
27.007	72.993	1.2045	9.255	14.23	+ 0.19
22.127	77.873	1.1599	7.023	13.68	+ 0.10
17.916	82.084	1.1265	5.386	13.34	— 0.11

Aus diesen Beobachtungen ergaben sich nachstehende Interpolationsformeln:

Camphersaures:		Gültig zwischen:
Lithium . . $[\alpha]_D^{20} =$	$\{17.750 + 0.23257 p$	$p = 13-25$
	$\{41.007 - 0.23257 q$	$q = 75-87$
Magnesium $[\alpha]_D^{20} =$	$\{17.824 + 0.18779 p$	$p = 8-16$
	$\{36.653 - 0.18779 q$	$q = 84-92$
Ammonium $[\alpha]_D^{20} =$	$\{16.447 + 0.14242 p$	$p = 11-37$
	$\{30.689 - 0.14242 q$	$q = 63-89$
Calcium . . $[\alpha]_D^{20} =$	$\{16.457 + 0.12276 p$	$p = 3-6$
	$\{28.733 - 0.12276 q$	$q = 94-97$
Natrium . . $[\alpha]_D^{20} =$	$\{14.778 + 0.21288 p$	$p = 11-37$
	$\{36.066 - 0.21288 q$	$q = 63-89$

Camphersaures:	Gültig zwischen:
Kalium . . $[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 13.081 + 0.13994 p \\ 27.075 - 0.13994 q \end{cases}$	$p = 19-43$ $q = 57-81$
Baryum . . $[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 10.908 + 0.12980 p \\ 23.888 - 0.12980 q \end{cases}$	$p = 18-36$ $q = 64-82$

Versucht man mit Hülfe dieser Formeln Beziehungen zwischen dem Rotationsvermögen der verschiedenen Salze aufzufinden, so ist Folgendes zu beachten:

Zunächst werden die Werthe, welche sich ergeben, wenn man  $p = 100$  oder  $q = 0$  setzt, zu einer Vergleichung nicht brauchbar sein, da die Lösungen sämmtlich eine zu geringe Concentration besaßen, um diesen Zahlen mit einiger Sicherheit die Bedeutung der vom Einfluss des Wassers befreiten specifischen Drehungen beilegen zu können. In der That zeigen dieselben untereinander nicht die mindeste Regelmässigkeit.

Etwas grössere Sicherheit bieten die durch Einsetzen von  $p = 0$  oder  $q = 100$  resultirenden Werthe, welche die specifische Rotation bei unendlich grosser Verdünnung ausdrücken, indem hier die Gültigkeitsgrenzen der Formeln in weniger starkem Grade überschritten wird. Indess ist zu bedenken, dass bei dem Maximum der Wassermenge die ursprüngliche specifische Drehung der reinen Salze die grösste Veränderung erfahren hat, deren sie fähig ist, und dass, wenn diese Aenderung bei den verschiedenen Körpern ungleichmässig erfolgt, die betreffenden Zahlen ebenfalls nicht untereinander vergleichbar sein werden.

Am zweckmässigsten ist es jedenfalls, nur solche specifische Rotationen in Betracht zu ziehen, welche innerhalb der Grenzen der Interpolationsformeln bleiben. Sind zugleich die Aenderungen des Drehungsvermögens bei den verschiedenen Substanzen einigermaassen übereinstimmend, so werden etwaige Regelmässigkeiten am sichersten erkennbar sein. Da bei den camphersauren Salzen die von  $p$  oder  $q$  abhängigen Constanten wenigstens Zahlen derselben Ordnung sind, so habe ich in der nachfolgenden Tabelle den Versuch gemacht, solche Vergleichungen anzustellen. Es wurden die specifischen Drehungen für die Procentgehalte 20, 15, 10 und 5 berechnet, und daraus durch Multiplication mit den Moleculargewichten  $P$  die sogenannten molecularen Rotationen  $[M] = \frac{[\alpha] \cdot P}{100}$  abgeleitet, aus welchen weiter mittelst Division durch das Moleculargewicht der Camphersäure 199.54 die specifischen Drehungen der den Salzen entsprechenden Mengen freier Säure sich ergab. In einigen Fällen musste etwas über die

Gültigkeitsgrenzen der Interpolationsformeln hinausgegangen werden, was aber da dieselben linear sind, keinem Bedenken unterlag. Schliesslich habe ich auch die Werthe für unendlich verdünnte Lösungen ( $p = 0$ ) beigefügt.

$C_{10}H_{14}O_4$	$Li_2$	Mg	$(NH_4)_2$	Ca	$Na_2$	$K_2$	Ba
Mol.-Gew.	211.56	221.48	233.56	237.45	243.54	275.60	334.44

$p = 20.$

Salz $[\alpha]$ . . .	22.40	21.58	19.30	18.91	19.04	15.88	13.50
Salz $[M]$ . . .	47.39	47.80	45.07	44.91	46.36	43.77	45.16
Säure $[\alpha]$ . . .	23.75	23.95	22.58	22.51	23.23	21.93	22.63

$p = 15.$

Salz $[\alpha]$ . . .	21.24	20.64	18.58	18.30	17.97	15.18	12.86
Salz $[M]$ . . .	44.93	45.72	43.40	43.45	43.77	41.84	42.99
Säure $[\alpha]$ . . .	22.52	22.91	21.75	21.77	21.93	20.97	21.55

$p = 10.$

Salz $[\alpha]$ . . .	20.08	19.70	17.87	17.69	16.91	14.48	12.21
Salz $[M]$ . . .	42.47	43.64	41.74	41.99	41.18	39.91	40.82
Säure $[\alpha]$ . . .	21.29	21.87	20.92	21.04	20.64	20.00	20.46

$p = 5.$

Salz $[\alpha]$ . . .	18.91	18.76	17.16	17.07	15.84	13.78	11.56
Salz $[M]$ . . .	40.01	41.56	40.08	40.54	38.58	37.98	38.65
Säure $[\alpha]$ . . .	20.05	20.83	20.08	20.31	19.34	19.03	19.37

$p = 0.$

Salz $[\alpha]$ . . .	17.75	17.82	16.45	16.46	14.78	13.08	10.91
Salz $[M]$ . . .	37.55	39.48	38.41	39.08	35.99	36.05	36.48
Säure $[\alpha]$ . . .	18.82	19.78	19.25	19.58	18.04	18.07	18.28

Aus dieser Tabelle lässt sich Folgendes ersehen:

1. Die spezifische Rotation der camphersauren Salze nimmt bei gleicher Concentration um so mehr ab, je höher das Moleculargewicht ist.

2. Die Werthe für die molecularen Drehungen  $[M]$ , welche äquivalenten Mengen der Salze entsprechen, sind sehr nahe untereinander übereinstimmend, und dasselbe muss dann auch der Fall sein bezüglich der aus den Salzen abgeleiteten specifischen Rotation

der freien Camphersäure. Es behält also die active Atomgruppe in allen obigen Verbindungen die gleiche Stärke ihres Drehungsvermögens.

Die Uebereinstimmung der Zahlen ist in den Fällen am grössten, wo bei den Rechnungen die geringsten Extrapolationen vorkommen, nämlich bei den  $p = 10$  entsprechenden Werthen. Nimmt man das Mittel der aus den Salzen abgeleiteten specifischen Rotationen der freien Säure und bestimmt die Summen der positiven und negativen Abweichungen ( $\Sigma\delta$ ) vom Mittel, so-ergiebt sich für:

$p$	=	20	15	10	5	0
$[\alpha]$ Mittel	=	22.94	21.91	20.89	19.86	18.83
$\Sigma\delta$	=	4.22	3.23	3.13	3.67	4.23

Man sieht also, dass bei  $p = 0$  die Uebereinstimmung wieder vom weniger gute ist, da hier aus dem Bereich der Versuchsgrenzen herausgegangen wird.

Die Gleichheit der specifischen Drehung der Camphersäure in ihren verschiedenen Salzen zeigt sich noch deutlicher wenn man Interpolationsformeln anwendet, welche bloss aus den Bestimmungen für die verdünntesten Lösungen berechnet worden sind. Solche Formeln sind Folgende:

Li-Salz:	$[\alpha]_D^{20} = 18.403 + 0.18839 p$
Mg- » »	$= 17.867 + 0.18836 p$
NH <sub>4</sub> - » »	$= 16.855 + 0.11928 p$
Ca- » »	$= 16.457 + 0.12276 p$
Na- » »	$= 16.594 + 0.09468 p$
K- » »	$= 14.073 + 0.09535 p$
Ba- » »	$= 11.906 + 0.08026 p$

Bei Zugrundelegung derselben resultiren für  $p = 10$  und  $p = 0$  die nachstehende Zahlen:

$p = 10$	Li	Mg	NH <sub>4</sub>	Ca	Na	K	Ba
Salz $[\alpha]$ . . .	20.29	19.75	18.05	17.69	17.54	15.03	12.71
Säure $[\alpha]$ . .	21.50	21.92	21.12	21.05	21.40	20.74	21.29
$p = 0$							
Salz $[\alpha]$ . . .	18.40	17.87	16.86	16.46	16.59	14.07	11.91
Säure $[\alpha]$ . .	19.51	19.83	19.72	19.58	20.24	19.41	19.94

Man sieht dass nunmehr die specifische Rotation der Campher- in allen untersuchten Salzen ganz übereinstimmend geworden ist.

Die Erscheinung, dass verschiedene Metalle, wenn sie eine active Säure eintreten, die Rotationskraft des letztern alle in gleichem Maasse beeinflussen, ist auch schon von andern Forschern beobachtet worden,



und zwar zuerst von Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> in Bezug auf einige Salze und Ester der Cholalsäure. Die nämlichen Verhältnisse hat sodann Landolt<sup>2)</sup> bei den Tartraten, und Oudemans<sup>3)</sup> bei den podocarpinsäuren sowie chinasauren Salzen erkennen können. Da aber alle diese frühere Versuche sich immer nur auf wenige Concentrationen erstreckten, und Interpolationsformeln für die Veränderlichkeit der specifischen Drehungen nicht aufgestellt worden waren, so liess sich in keinem dieser Fälle das Gesetz mit solcher Schärfe nachweisen, wie dies die vorliegenden Beobachtungen gestattet haben.

Schliesslich erübrigt noch zu untersuchen, in welchem Verhältnisse die aus den Salzen berechnete specifische Rotation der Camphersäure sich zu derjenigen verhält, welche die Säure im freien Zustande besitzt. Der Vergleich ist hier durch den Umstand erschwert, dass zur genauen Untersuchung der freien Säure als Lösungsmittel nicht Wasser, wie für die Salze, angewandt werden kann. Um genügend concentrirte Lösungen zu erhalten, habe ich Essigsäure, Aceton oder Alkohol benutzen müssen, und jede dieser Flüssigkeiten wirkt, wie sich zeigte, in anderer Weise auch das Drehungsvermögen ein. Es liegt aber eine Beobachtung von Landolt<sup>4)</sup> vor, welche für eine wässrige Lösung von Camphersäure bei der Concentration 0.54 den Werth  $[\alpha]_D^{20} = 46.2$  ergeben hatte, und da dieser nahe übereinstimmt mit den von mir bei Anwendung von Essigsäure erhaltenen Zahlen, so dürften diese noch am Besten zu einer Vergleichung zulässig sein. Berechnet man aus der früher mitgetheilten Formel die specifische Drehung der freien Säure, so ergibt sich für:

$$p = 10 \quad [\alpha]_D = 46.41$$

$$p = 0 \quad [\alpha]_D = 45.92$$

während das Mittel der aus den Salzen abgeleiteten Werthe ist für:

$$p = 10 \quad [\alpha]_D = 21.19$$

$$p = 0 \quad [\alpha]_D = 19.75$$

Es findet also eine sehr bedeutende Erniedrigung des Drehungsvermögens der freien Camphersäure statt, wenn in dieser 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, und zwar verhalten sich die specifischen Rotationen in den beiden Formen wie 2.18:1 für  $p = 10$ , oder 2.33:1 für  $p = 0$ . Ein einfaches multiples Verhältniss scheint nicht obzuwalten.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (I), 89, 257. — 1863.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1073. — 1876.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 166. — 1885.

<sup>4)</sup> Opt. Drehungsvermögen 225.

Während hiernach die Camphersäure im gebundenen Zustande schwächer dreht als im freien, findet bei andern activen Säuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure, Asparginsäure und Chinasäure das umgekehrte Verhalten statt, sie besitzen in ihren Salzen ein grösseres Rotationsvermögen.

Berlin. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

### 34. F. Selmons: Ueber die Zersetzung der Perjodsäure durch schweflige Säure, und ihren zeitlichen Verlauf.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu Perjodsäure findet man in der Litteratur ganz widersprechende Angaben. Während in mehreren analytischen Handbüchern, wie denjenigen von Rose-Finkener, Classen u. A. angeführt ist, dass schweflige Säure weder in der Kälte noch beim Kochen eine Zersetzung der Ueberjodsäure hervorbringe und hierin ein wesentlicher Unterschied von der Jodsäure vorliege, sprechen andere Werke (z. B. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie; Fehlings Handwörterbuch der Chemie) von einer sofort eintretenden Reaction unter Jodabscheidung. Die letztere Angabe stützt sich auf Beobachtungen, welche 1852 von Langlois<sup>1)</sup> und 1868 von Rammelsberg<sup>2)</sup> veröffentlicht worden sind. Die entgegengesetzte Mittheilung scheint ursprünglich von H. Rose herzustammen und aus dessen 1859 erschienenen *Traité complet de chimie analytique*<sup>3)</sup> in die andere Litteratur übergegangen zu sein.

Die nähere Prüfung des Verhaltens der beiden Substanzen zu einander hat nun ergeben, dass die Meinung, es fände gar keine gegenseitige Einwirkung statt, auf einen Irrthum beruht. Reaction tritt in allen Fällen ein, aber dieselbe kann je nach dem Mengenverhältniss zwischen Schwefligsäure und  $\text{HJO}_4$  in wesentlich verschiedener Weise und zwar sowohl mit als auch ohne Abscheidung von Jod verlaufen.

Vermischt man titrirte Lösungen von wässriger schwefliger Säure und Ueberjodsäure in solchen Mengen, dass auf 4 Mol. Schwefligsäure nicht mehr als 1 Mol.  $\text{HJO}_4$  kommt, so bleibt die Flüssigkeit klar, jedoch lässt sich leicht nachweisen, dass vollständige Reduction der

<sup>1)</sup> Annales de Chim. et de Phys. (3) T. 34 p. 257.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. Bd. 134 p. 534.

<sup>3)</sup> Vol. I p. 623.