

Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 341—360

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 367

26. April 1930, Nr. 17

Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XI.*) Über die Bedeutung und Anwendung der Rotationsdispersion (R.D.) für chemische Fragen.

Von Dr.-Ing. G. KORTÜM,
Physikalisch-chemisches Seminar der Universität Würzburg.

(Eingeg. 29. Januar 1930.)

I. Meßmethodik, besonders im Ultravioletten.

Die Methodik zur Bestimmung der Rotationsdispersion im sichtbaren Spektralgebiet ist eingehend in der Literatur beschrieben¹⁾. Für genaue Messungen kommt heute wohl ausschließlich die Methode von Lippich in Frage, die das Halbschattenprinzip mit allen den Vorteilen verbindet, die sich aus der spektralen Reinigung des Lichtes vor dem Eintritt in das Polarisator ergeben. Eine allgemeine, oft sogar die wichtigste Fehlerquelle bei polarimetrischen Messungen ist — richtige Justierung¹⁾ des Apparates und einwandfreier Strahlengang vorausgesetzt — das sogenannte falsche Licht, d. h. diffuses Licht anderer Wellenlängen, das durch Reflexion und Beugung stets mit austritt. Es verursacht, besonders bei größeren Drehungswinkeln, eine Aufhellung des Gesichtsfeldes in der Auslöschungsstellung des Halbschattens und bei physiologisch schwächer wirkenden Spektrallinien außerdem eine verschiedene Färbung der einzelnen Teile des Gesichtsfeldes, die erhebliche Fehler in der Einstellung hervorrufen kann. Die Reinigung des Lichtes vor dem Eintritt in das Polarisator kann man beliebig weit treiben, z. B. durch doppelte spektrale Zerlegung mittels zweier hintereinandergestellter Monochromatoren und außerdem noch durch Einschalten von Filtern; dagegen muß man sich im allgemeinen damit begnügen, weißes Licht nach dem Durchgang durch das Polarisator einfach spektral zu zerlegen, wobei man niemals ein reines Spektrum erwarten kann. Deshalb ist für exakte Messungen immer das erstere Verfahren vorzuziehen. Ferner empfiehlt es sich, statt einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum eine solche mit Linienspektrum zu verwenden (Quecksilberlampe, Cadmiumbogen, Flammenspektren). Auch für diesen Fall ist die Verwendung von Farbfiltern anzuraten²⁾.

Während die Entdeckung der optischen Aktivität durch Biot im Jahre 1815 eine sehr frühzeitige Entwicklung der Polarimetrie im sichtbaren Spektralgebiet hervorgerufen hat, ist die Methodik der Rotationsdispersionsmessung im Ultravioletten erst in neuerer Zeit entwickelt worden; in den letzten Jahren hat sich die Möglichkeit ergeben, auch in diesem Bereich Messungen zu machen, deren Genauigkeit mit der im Sichtbaren möglichen verglichen werden kann. Da diese Me-

thoden bisher noch nicht im Zusammenhang besprochen sind, soll im folgenden dargelegt werden, wie weit die einzelnen den heutigen Anforderungen an Genauigkeit entsprechen³⁾ und welche von ihnen für den Gebrauch im chemischen Laboratorium am geeignetsten erscheinen.

1. Fluoreszenzmethoden. Diese ältesten von Soret und Sarasin⁴⁾, van Schaik⁵⁾ und Borel⁶⁾ entwickelten Methoden beruhen auf der Benutzung eines fluoreszierenden Okulars zur Sichtbarmachung des ultravioletten Spektrums. Sie sind nicht hinreichend genau, da der Einstellungsfehler bis zu einigen Graden beträgt, und brauchen daher nicht im einzelnen beschrieben werden.

2. Photographische Methoden. Die photographische Platte, zuerst von P. Joubin⁷⁾ an Stelle des Fluoreszenzschilders eingeführt, hat gegenüber dem Auge zwei Vorteile: Erstens schaltet sie alle mit der direkten Beobachtung des Gesichtsfeldes verbundenen subjektiven Fehlerquellen aus, zweitens vermag sie innerhalb eines weiten Spektralbereichs kleine Brüche an Lichtenergie über längere Zeit zu summieren und gestattet ihre bequeme Registrierung, während das Auge stets auf die Bestimmung momentaner Energiewerte beschränkt bleibt. Daher kann man mit photographischen Methoden auch in wenig intensiven Spektralgebieten und mit schwachen Lichtquellen genaue Drehungswerte erhalten. Demgegenüber haben alle photographischen Methoden den Nachteil, daß die Genauigkeit der Messung von der gleichmäßigen Empfindlichkeit der photographischen Schicht abhängt, da die Messung auf dem photometrischen Vergleich der Schwärzung an verschiedenen Stellen der Platte beruht⁸⁾. Aus diesem Grunde ist die photographische Methode nicht mehr geeignet zur Bestimmung kleiner Drehungsdifferenzen, sobald diese in den Bereich der Empfindlichkeitschwankungen der Schicht fallen; für solche Fälle ist sicherlich die später zu beschreibende photoelektrische Methode vorzuziehen. Die Abhängigkeit der Meßgenauigkeit von richtiger Beleuchtung und Reinheit des Lichtes ist bei der außerordentlich verschiedenen spektralen Empfindlichkeit der Platte eher noch größer als bei visuellen Messungen.

Will man in der photographischen Polarimetrie die größtmögliche Empfindlichkeit erreichen, so ist auch die Anwendung des Halbschattenprinzips erforderlich. Die erste photographische Halbschattenmethode wurde von Voigt⁹⁾ angegeben; später haben

* Eine genauere Behandlung dieser Frage soll demnächst gegeben werden.

¹⁾ Geneva Archives (III) 8, 1—59, 97—132, 201—229 [1882].

²⁾ Arch. Néerland. 17, 373 [1882].

³⁾ Arch. Sciences physiques nat., Genève (4) 16, 24 [1903].

⁴⁾ Ann. de Chimie et de Physique (6) 16, 78 [1889].

⁵⁾ Nach Weigert, l. c., S. 78, zeigen nebeneinanderliegende Plattenstellen bei gleicher Belichtung und Entwicklung Verschiedenheiten bis zu etwa 5% in der Lichtschwächung.

⁶⁾ St. Landau, Physikal. Ztschr. 9, 417 [1908].

sie Darmois¹⁰), Lowry¹¹), Mallemann¹²) Schönrock¹³) und Kuhn¹⁴) erweitert und verbessert. Das gemeinsame Prinzip aller dieser Methoden geht aus Abb. 1 hervor.

Das Bild der Lichtquelle A wird durch die Linse L₁ in der Blende B entworfen. P₁ ist ein feststehendes Halbschattenprisma, das so angebracht ist, daß die Trennungslinie des Halb-

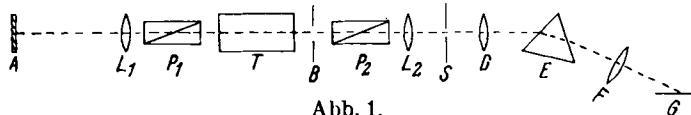


Abb. 1.

schattens horizontal liegt und den vertikal stehenden Spalt S des Spektrographen halbiert. P₂ ist der mit einem Teilkreis versehene Analysator, T die aktive Substanz. L₂ bildet den Polarisator P₁ auf den Spalt S ab. Der Spektrograph DEF entwirft dann auf der Platte G ein Spektrum, das durch eine horizontale Trennungslinie in zwei Hälften geteilt erscheint, die den beiden Feldern des Halbschattens entsprechen.

Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Ausführungsformen unterscheiden sich in allgemeinen nur darin, daß entweder Polarisator und Analysator in ihrer Stellung vertauscht sind oder daß verschiedene Halbschattenprismen verwendet werden. Optisch einwandfreie Resultate erzielt man mit Glan-Thompson-Prismen mit Glycerin- oder Ricinusölkittung, die sich durch ein sehr gleichmäßiges Gesichtsfeld und verhältnismäßig großen Öffnungswinkel auszeichnen¹⁵). Letzterer gibt die maximale Divergenz an, die das durchtretende Lichtbündel haben darf, um noch vollständig polarisiert zu werden. Die Verwendung von Glan-Prismen mit Luftzwischenschicht ist auf die Fälle beschränkt, wo man Gewähr für besonders gute Parallelität des Lichtes übernehmen kann, da diese Prismen einen Öffnungswinkel von nur 7° besitzen. Als Linsen dienen Quarzobjektive oder besser Quarz-Flußspat-Achromate.

Die Nullstellung des Polarisators auf gleiche Intensität der beiden Gesichtshälften kann als unabhängig von der Wellenlänge betrachtet werden. Man ermittelt sie ungefähr mit Hilfe einer in G eingesetzten fluoreszierenden Mattscheibe und stellt dann den zu untersuchenden Teil des Spektrums in die Mitte derselben ein. Der exakte Nullpunkt läßt sich sehr genau bestimmen, indem man eine Reihe von Aufnahmen des Spektrums macht, wobei jeweils die Platte vertikal verschoben und der Analysator um wenige Minuten gedreht wird. Von den einzelnen — möglichst photometrierten — Aufnahmen gibt diejenige den Nullpunkt an, bei der beide Hälften des Spektrums oben und unten gleich hell erscheinen. Schaltet man nun die aktive Substanz ein und dreht den Analysator um bestimmte Winkel, wobei man jedesmal eine Aufnahme macht, so erhält man eine Reihe von Spektren; dann gibt es in jeder Aufnahme eine Wellenlänge, bei welcher die übereinanderliegenden Hälften des Spektrums gleiche Intensität zeigen. Die zugehörige Stellung des Analysators gibt die Drehung für diese Wellenlänge an. Dies gilt zunächst nur für kontinuierliche Spektren. Zur richtigen Ablesung der Wellenlängen photographiert man oben und unten auf der Platte ein bekanntes Linienspektrum mit. Um die Messung von dem Einfluß örtlicher Plattenfehler unabhängig zu machen, macht man mehrere Aufnahmen bei der gleichen Analysatorstellung und vergleicht sie im Photometer.

Wesentlich ist, daß der Spalt S sehr gleichmäßig beleuchtet wird, da sonst, wie man sofort erkennt, leicht systematische Fehler entstehen können. Lowry¹⁶) zieht es deshalb vor, statt eines Halbschattenpolarisators mit zweiteiligem einen solchen mit dreiteiligem Gesichtsfeld zu verwenden, der Ungleichmäßigkeit der Beleuchtung sofort dadurch verrät, daß die Intensität der Schwärzung im oberen und unteren Drittel nicht die gleiche ist.

¹⁰) Ann. de Chimie et de Physique, 8. Serie, 22, 247 [1911].

¹¹) Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 81, 472 [1908].

¹²) Ann. de Physique (II) 5, 59 [1924]; Philos. Trans. Roy. Soc. London 226, 413 [1927]. ¹³) I. c., S. 766.

¹⁴) Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1727 [1929].

¹⁵) Siehe H. Schulz, Handb. der Experim.-Physik, Bd. 18, Leipzig 1928. ¹⁶) I. c.

In der beschriebenen Anordnung ist der Kalkspat das am stärksten lichtabsorbierende Material. Bei Messungen in den Spektralgebieten, die der Grenze der Lichtdurchlässigkeit von Kalkspat nahekommen (220 bis 200 mμ), kann die verschieden starke Absorption in den beiden Feldern eines Lippich'schen Halbschattenpolarisators eine Verschiebung des Nullpunktes hervorrufen. Diesen Fehler vermeidet Schönrock¹⁷) durch Verwendung eines Halbschattenprismas, das zwar einen festen Halbschatten besitzt, jedoch für beide Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Absorption zeigt.

Mit der Wellenlänge noch unter 220 mμ herunterzugehen, ist nur möglich bei Verwendung von Quarzprismen, für die neuerdings W. Kuhn¹⁸) eine brauchbare Form angegeben hat. Es handelt sich um Rochon- bzw. Sénarmontprismen, wie sie in Abb. 2 schematisch

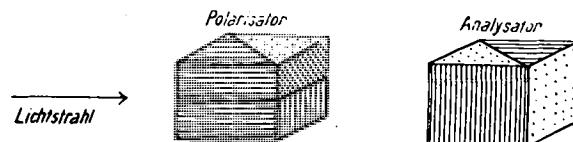


Abb. 2.

dargestellt sind; die Achsenrichtungen des Quarzes sind durch Schraffierung angedeutet.

Der Polarisator besitzt einen festen Halbschatten; von den beiden aus dem Polarisator austretenden Strahlen wird der außerordentliche durch die Blende B (Abb. 1) ausgeblendet¹⁷). Bei dieser Anordnung ist die optische Aktivität des Quarzes zu berücksichtigen, außerdem der Umstand, daß Licht, welches senkrecht zur Achsenrichtung des Quarzes läuft, nicht linear, sondern schwach elliptisch polarisiert wird¹⁹). Die Einzelheiten sind an leicht zugänglicher Stelle beschrieben.

Benutzt man bei den bisher beschriebenen Methoden ein diskontinuierliches Spektrum (z. B. Quecksilberlampe), so muß man aus der Reihe der Aufnahmen diejenigen herausuchen, bei denen die Hälften gerade an den Stellen einer Spektrallinie die gleiche Intensität besitzen. Das wird in allgemeinen nur zufällig eintreten, und man muß dann gewöhnlich in der Nähe der betreffenden Analysatorstellung nochmals eine Reihe von Aufnahmen machen, indem man den Analysator jeweils um entsprechend kleinere Winkel dreht. Die relative Genauigkeit der Messung hängt naturgemäß von der Kleinheit dieser Winkel und der absoluten Größe der Drehung ab in dem Sinne, daß bei kleinen Drehungen auch entsprechend kleine Winkelintervalle zu wählen sind. So machte Darmois¹⁹), der Drehungen bis zu 92° maß, in der Nähe der Auslösungsstellen Aufnahmen in Intervallen von 10', Landau¹⁹) bei der Messung kleiner magnetischer Drehungen solche von 3', Lowry¹⁹) dagegen erreichte schon mit Intervallen von 2—3° bei der Bestimmung der Rotationsdispersion einer $\frac{1}{2}$ m langen Quarzsäule infolge der außerordentlich hohen Drehwerte (etwa 12 000—100 000°) eine Genauigkeit von 0,002° pro Millimeter Quarz. Weiter hängt die Genauigkeit der Messung noch von dem gewählten Linienspektrum ab²⁰), da sowohl schwache Linien als auch Stellen, an denen Häufungen auftreten, nur schwer die genaue Auslösungsstellung ermitteln lassen.

Diese Methoden sind also geeignet, rasch ein Bild der Rotationsdispersionskurve einer Substanz zu liefern, und daher für eine allgemeine Orientierung besonders brauchbar; dagegen sind für sehr genaue Drehungs-

¹⁷) Über die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßnahmen vgl. O. Schönrock, I. c.

¹⁸) Vgl. Szivessy, Kristalloptik, Handb. der Physik, Bd. XX, S. 811 ff. ¹⁹) I. c.

²⁰) Über Lichtquellen im Ultravioletten vgl. Weigert, I. c.

messungen an vielen Stellen des Spektrums auch sehr viele Aufnahmen erforderlich, so daß die Messungen langwierig werden. Aus diesem Grunde haben Cotton und Doscamps²¹⁾ ein photographisches Spektropolarimeter konstruiert, das ein bedeutend schnelleres Meßverfahren erlaubt und die Drehbewegung des Analysators kontinuierlich registriert. Man erhält so nicht eine begrenzte Anzahl von Aufnahmen für bestimmte feste Werte der Analysatorstellung, sondern für jede Spektrallinie eine kontinuierliche Kurve der Intensitätsänderungen, die durch gleichmäßige Drehung des Analysators hervorgerufen werden. Das Prinzip der Me-

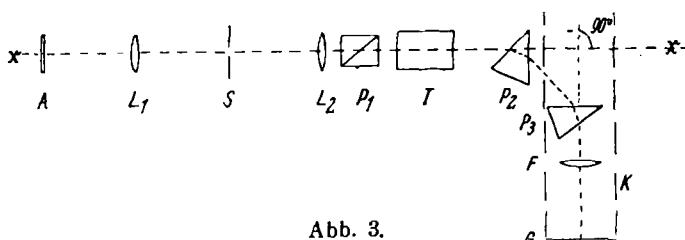


Abb. 3.

thode geht aus Abb. 3 hervor, die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Abb. 1.

Die Methode ist keine Halbschattenmethode im üblichen Sinne; als Polarisator dient ein gewöhnliches Glan-Prisma P_1 , das Lichtbündel wird durch L_2 parallel gemacht. Der Analysator ist ersetzt durch das erste Prisma P_2 des Spektrographen, das aus Kalkspat besteht, und dessen brechende Kante parallel zur optischen Achse des Kalkspats läuft. Von den beiden aus diesem Prisma austretenden Spektren wird nur das ordentliche verwendet, das außerordentliche wird ausgeblendet. P_3 besteht aus Quarz, und sein brechender Winkel ist so gewählt, daß die Ablenkung für den Bereich des mittleren Ultravioletts (3025 Å) gerade 90° beträgt, wenn beide Prismen die Stellung minimaler Ablenkung haben. Der Quarz-Flußspat-Achromat F entwirft dann für jede Spektrallinie ein Bild des Spaltes S auf dem Film G . Dreht man nun die auf derselben Platte festmontierten Stücke P_2 , P_3 und F sowie den Spalt S gleichmäßig um die Gerade xx als Achse, so beschreibt jedes dieser Bilder auf dem in einer zylindrischen Kassette K liegenden Film eine Kreislinie senkrecht zur Zeichenebene, die an der Auslösungsstelle ein Minimum an Intensität besitzt. Man läßt in Praxis den beweglichen Teil des Apparats keine vollen Umdrehungen, sondern hin- und hergehende Schwenkungen von etwa 60° ausführen. Gleichzeitig bringt man oben und unten auf dem Film durch geeignete Belichtung Bezugszeichen an, deren Abstand voneinander einer bekannten Drehung entspricht. Die Entfernung einer Auslösungsstelle von einem dieser Bezugszeichen gibt direkt die Drehung der Substanz für die betreffende Wellenlänge an, wenn auf einem zweiten Film die Nullstellung mit den gleichen Bezugszeichen aufgenommen wird.

Aus der gegenseitigen Lage der Auslösungsstellen bekommt man mit einer einzigen Aufnahme ein Bild von dem Verlauf der Rotationsdispersion der Substanz. Die Methode eignet sich daher besonders für eine rasche Orientierung über den allgemeinen Charakter der Kurve (Anomalität). Will man die einzelnen Drehungswerte selbst messen, so muß man längs jeder Kurve das Minimum der Schwärzung bestimmen, am besten mit Hilfe eines selbstregistrierenden Mikrophotometers. Voraussetzung für exakte Resultate ist eine sehr konstant und ruhig brennende Lichtquelle, weswegen die Methode zunächst auf die Verwendung des Quecksilberbogens beschränkt blieb; ferner eine sehr gleichmäßige Entwicklung des ganzen Films, der keine merklichen Empfindlichkeitsänderungen in der Nähe der Extinktionen zeigen darf. Die letzte Fehlerquelle läßt sich durch mehrere Aufnahmen bei verschiedenen Belichtungszeiten sehr vermindern, doch büßt dadurch die Methode einen Teil ihrer Vorzüge ein. Außerdem verlangen die Justierung der Prismen und die ganze Mechanik des Apparats höchste Prä-

zisionsarbeit, die nur von einer ersten optischen Werkstatt geleistet werden kann. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalliteratur verwiesen.

Eine letzte photographische Methode wurde von Brughat und Pauthenier²²⁾ beschrieben, die sich von den übrigen prinzipiell dadurch unterscheidet, daß monochromatisches Licht zur Messung verwendet wird, daß also die spektrale Reinigung vor dem Eintritt des Lichtes in das Polarimeter geschieht. Dadurch ist sie besonders für Präzisionsmessungen geeignet, erfordert aber andererseits ein ziemlich zeitraubendes Verfahren, weil für jede Wellenlänge eine Anzahl Aufnahmen gemacht und ausphotometriert werden müssen.

Das Prinzip der Anordnung ist das gleiche wie in Abb. 1 in umgekehrter Reihenfolge; es entsteht schließlich ein monochromatisches Bild der Lichtquelle von etwa $\frac{1}{2} \text{ mm}$ Dmr. auf der Platte. Man macht eine Reihe von Aufnahmen dieses Bildes, mit genau gleicher Belichtungsdauer und jede von der vorhergehenden durch eine gleich große Drehung des Analysators getrennt. Das Verfahren wird vollkommen automatisch (durch ein Uhrwerk) geregelt. Zur Ermittlung des Drehwertes trägt man die im Mikrophotometer bestimmten Schwärzungen der einzelnen Bilder auf in Abhängigkeit von den Drehungen des Analysators. Man erhält so eine Kurve (Abb. 4), deren vertikaler Durchmesser die Stelle der Auslösungsangibt.

Die Genauigkeit der Messung ist um so größer, je genauer sich die Lage dieses Durchmessers bestimmen läßt. Dazu eignen sich naturgemäß diejenigen Punkte der Kurve am besten, die der normalen Schwärzung der Platte entsprechen und die durch Verlängerung der Belichtungszeit und Verbreiterung des Lichtbündels beliebig nahe an die Auslösungsstelle selbst verlegt werden können. Es stellt also auch diese Methode, obgleich keine Halbschattenprismen benutzt werden, in gewissem Sinne eine Halbschattenmethode dar, wobei der Halbschattenwinkel der Differenz zwischen dem wahren Drehwinkel und dem Winkel der normalen Schwärzung entspricht. Die Empfindlichkeitsgrenze ist auch hier wieder durch die Ungleichmäßigkeit der photographischen Schicht und durch Mitwirkung falschen diffusen Lichtes gegeben. Ein Kriterium für die Genauigkeit der Messung ist die völlige Symmetrie der Schwärzungskurve. Die Verfasser geben an, unter günstigen Bedingungen die Achse dieser Kurve und damit die Drehung auf $\frac{1}{10}'$ genau bestimmen zu können.

3. Lichtelektrische Methode. Die Messung optischer Drehungen mittels photoelektrischer Zellen ist der Messung mit dem Auge insofern vergleichbar, als es sich hier auch um die Bestimmung momentaner Energiewerte handelt; es wäre daher prinzipiell richtig, sich bei dieser Methode aller der Vorteile zu bedienen (monochromatisches Licht, Halbschattenprismen, Linienpektren usw.), die Drehungsmessungen im sichtbaren Spektralgebiet so überaus exakt auszuführen gestatten, und lediglich die visuelle Beobachtung durch eine Registrierung mittels Photozelle und Elektrometer zu ersetzen. Dieses Prinzip ist bis heute infolge technischer Schwierigkeiten noch nicht restlos durchgeführt; daher scheint die photoelektrische Methode noch weiterer Entwicklung fähig. Dennoch erreicht die Methode, wie sie von v. Halban und Mayrhofer²³⁾ angegeben und

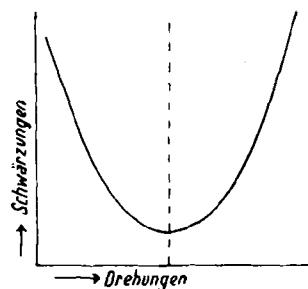


Abb. 4.

²¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 182, 22 [1926]. Revue d'Optique 5, 481 [1926].

²²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 182, 888 [1926].

²³⁾ Dissertation, Würzburg 1924. Vgl. ferner: H. v. Halban und H. Geigel, Ztschr. physikal. Chem. 96, 214 [1920]; H. v. Halban und K. Siedentopf, Ebenda 100, 208 [1922]; H. v. Halban und L. Ebert, Ztschr. Physik 14, 182 [1923].

erstmalig zu Messungen benutzt wurde, bereits eine Genauigkeit, die der der photographischen Methoden nicht nachsteht, sondern sie in den meisten Fällen erheblich übertrifft. Abb. 5 zeigt die Meßanordnung.

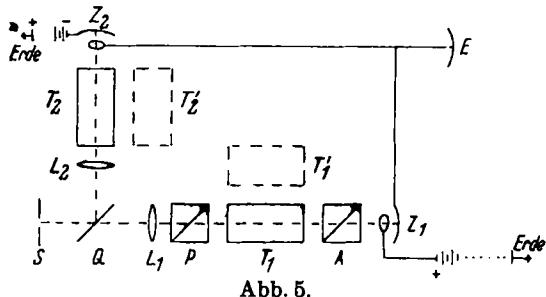


Abb. 5.

Aus dem Spalt S eines Monochromators fällt das Licht auf eine unter 45° zur optischen Achse des Apparates geneigte Quarzplatte Q, die einen Teil des Lichtes (etwa 10%) nach der Seite reflektiert, den übrigen Teil durchläßt. Dadurch erhält man zwei Lichtbündel von konstantem Intensitätsverhältnis, die durch die Quarzlinsen L_1 und L_2 parallel gemacht werden. Diese Teilung des Lichtweges hat den Zweck, die Messung von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle unabhängig zu machen, was man dadurch erreicht, daß man die am Ende der beiden Lichtwege entstehenden Photoströme gegeneinander schaltet. Man kompensiert die beiden Ströme durch Variation der an den Zellen liegenden Spannungen auf Null und benutzt das Elektrometer E als Nullinstrument.

Die Stärke des von den beiden Prismen P und A (Glänsche Luftprismen) durchgelassenen Lichtes ist proportional $\cos^2\alpha$, wenn α das Azimut der Schwingungsebenen beider Prismen bezeichnet. Sie ist besonders empfindlich gegen kleine Änderungen dieses Winkels, wenn dieser 45° beträgt, da in diesem Fall $\frac{d(\cos^2\alpha)}{da}$ ein Maximum ist; man wird daher möglichst in der Nähe dieser Stellung messen, um die Empfindlichkeit der Methode auszunützen.

Der Gang einer Messung ist folgender: Man füllt die beiden gleich langen Tröge T_1 und T_2 mit reinem Lösungsmittel und kompensiert beide Photoströme auf Null. Ersetzt man dann das Lösungsmittel durch die Tröge T'_1 und T'_2 mit der aktiven Lösung, so wird die Lichtintensität geändert und man muß den Analysator so lange nachdrehen, bis wieder Kompensation erreicht ist. Der abgelesene Winkel gibt die Drehung der aktiven Substanz an. Die Tröge T_1 und T'_1 haben den Zweck, die Messung von dem Einfluß der Absorption freizumachen, die sonst ebenfalls eine Änderung in dem Intensitätsverhältnis beider Lichtströme hervorrufen und dadurch eine Drehung vorläuschen würde. In der Apparatur von v. Halban und Mayrhofer wurde der Polarisator P festgestellt und der Analysator A stand fest, damit stets Licht gleicher Schwingungsrichtung auf die Zelle falle. Diese Anordnung scheint jedoch theoretisch nicht ganz einwandfrei, da das aus Q austretende Licht bereits infolge der Brechungen und Reflexionen innerhalb des Monochromators und der Quarzplatte Q zu erheblichem Teil (linear oder elliptisch) polarisiert sein wird; deswegen können beim Drehen von P bereits ohne Einschalten der aktiven Substanz Intensitätsänderungen eintreten, die einer Drehung durch die Lösung äquivalent sind. Es ist daher wohl zu empfehlen, den Polarisator fest anzurufen und A zu drehen, zumal bisher eine Abhängigkeit des Photostromes von der Schwingungsrichtung des auffallenden Lichtes nicht festgestellt werden konnte. Für den Fall, daß diese dennoch auftreten sollte, wäre die Zelle Z_1 mit dem Analysator A zusammen zu drehen.

Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit der Zellen gegen kleine Intensitätsänderungen des Lichtes ist diese Methode besonders für die Messung kleiner Drehungswinkel geeignet, die daher mit sehr viel größerer Genauigkeit bestimmt werden können, als mit photographischen Methoden. Außerdem erlaubt diese Methode ein rascheres Meßverfahren im ultravioletten Spektralgebiet. Dem stehen die Nachteile gegenüber,

dass die spektrale Empfindlichkeit der Zellen stark von Zelle zu Zelle variiert, so daß hier eine sorgfältige Auswahl notwendig ist; ferner muß aus dem gleichen Grunde auf sehr vollkommene Reinigung des monochromatischen Lichtes der größte Wert gelegt werden, da unreines Licht auch hier eine sehr gefährliche Fehlerquelle darstellt.

II. Anwendungen.

Schon Biot selbst hat wiederholt auf die Wichtigkeit von Dispersionsmessungen der optischen Drehung hingewiesen²⁴⁾, da er erkannte, daß die Form der R. D.-Kurve für die spezifischen Eigenschaften eines Moleküls ein ebenso wichtiges Kriterium bildet wie die Existenz der Drehung selbst. Tatsächlich besitzt die R. D. für die Aufklärung konstitutionsschemischer Probleme eine große Bedeutung, so daß sie heute bereits als eine der wichtigsten Methoden für die Erforschung des Molekülbaues anzusehen ist. Im folgenden soll ein Überblick gegeben werden über die neueste Entwicklung dieses Gebietes unter besonderer Berücksichtigung solcher Fälle, in denen die Beziehungen zwischen R. D. und chemischer Konstitution besonders klar erscheinen.

1. Der Cotton-Effekt (C. E.). (Anomalie der R. D. in bestimmten Absorptionsgebieten.) Die grundlegende Erscheinung des C. E. gestattet oft, einen sicheren Schluß zu ziehen, welcher Teil eines komplizierten Moleküls Sitz der optischen Asymmetrie ist. Hierzu kommt man durch folgende Überlegung: Nach Fresnel ist das optische Drehungsvermögen einer Substanz proportional der Differenz ihrer Brechungsindizes für rechts- und links-zirkularpolarisiertes Licht: $\alpha = \frac{\pi d}{\lambda} (n_r - n_l)$, wobei d die Schichtdicke angibt. Nach Fresnels Vorstellung spaltet sich also ein in das aktive Medium eintretender linear polarisierter Lichtstrahl in einen rechts- und einen links-zirkularpolarisierten Strahl, die verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten besitzen und sich daher beim Austritt zu einem linear polarisierten Strahl zusammensetzen, dessen Schwingungsebene gegen die frühere um α gedreht ist. α stellt also ein überaus empfindliches Maß dar für die sehr kleine Differenz $n_r - n_l$, die sich ihrer Bestimmung mit den Methoden der Refraktionsmessung im allgemeinen wegen ihrer Kleinheit entzieht. (Diese Differenz beträgt auch bei stark drehenden Stoffen nur einige Einheiten in der 6. Dezimalen.)

Da die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge und der Zusammenhang zwischen Brechungskoeffizient und Absorptionskoeffizient eines Stoffes aus den allgemeinen Dispersionsgleichungen bekannt ist, so ergibt sich aus der Fresnelschen Annahme die Vermutung, daß auch der Verlauf der R. D. ähnlichen Gesetzen folgen wird. Cotton^{24a)} fand dies tatsächlich zuerst an alkalischen Lösungen von Kupfer- und Chromtartraten bestätigt. Diese Zusammenhänge gehen aus der (schematischen) Abb. 6 hervor, welche zeigt:

- a) die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten ϵ_r und ϵ_l eines aktiven Stoffes für rechts- und links-zirkulare Licht von der Wellenlänge. Die Verschiedenheit von ϵ_r und ϵ_l bezeichnet man als Zirkulardichroismus,

²⁴⁾ Mem. Acad. Sci. 2, 41 [1817]; Ann. chim. phys. (3) 59, 206 [1860].

^{24a)} Ann. chim. phys. (7) 8, 347 [1896].

- b) die Dispersionskurven von rechts- und links-zirkularem Licht (zirkuläre Doppelbrechung) desselben Stoffes,
 - c) den Verlauf der Drehung in Abhängigkeit von der Wellenlänge (R. D.).

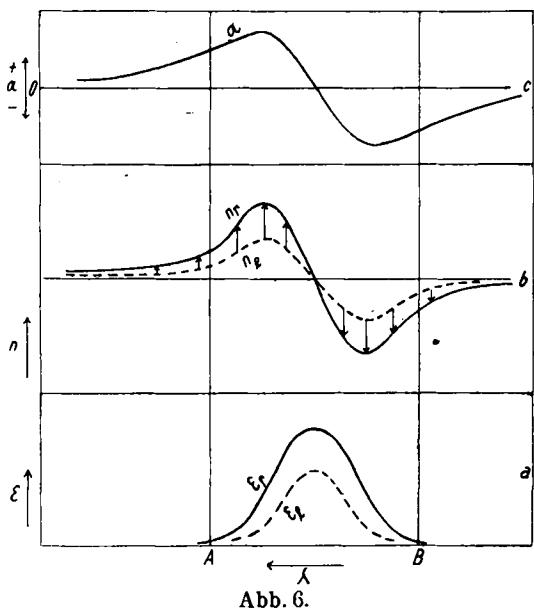


Abb. 6.

Der Drehungswinkel ist ein Maß für die Differenz der beiden n-Kurven nach Größe und Vorzeichen (in der Abb. b durch Pfeile angedeutet). Wechselt das Drehungsvermögen einer Substanz innerhalb einer Absorptionsbande von hohen positiven zu hohen negativen Werten, so liegt Zirkulardichroismus vor, und umgekehrt muß α an den Stellen verschiedener Absorptionskoeffizienten ϵ_r und ϵ_l ausgeprägte Anomalien zeigen (Cotton-Effekt). Diese werden jedoch nur dann auftreten, wenn die Elektronengattungen, welche die Absorption hervorrufen, auch gleichzeitig die Träger der Aktivität oder mit den Elektronen des asymmetrischen Systems gekoppelt sind. Da man die selektive Absorption vieler Chromophore kennt, so gibt diese Tatsache ein wichtiges Mittel in die Hand, Lage und Art von Absorptionszentrum und Asymmetriezentrum eines Moleküls in bezug auf ihre Entfernung und gegenseitige Beeinflussung festzulegen²⁵⁾. Diese Zusammenhänge haben bereits L. Tschugaeff²⁶⁾ und H. Ruppe²⁷⁾, in neuerer Zeit vor allem I. Lifschitz²⁸⁾ und W. Kuhn²⁹⁾ zur Behandlung stereochemischer Fragen herangezogen. Dafür sollen im folgenden einige Beispiele gegeben werden. —

Lischitz betrachtet den Einfluß der verschiedenen artigen chemischen Bindungen (im Sinne Werners) zwischen Absorptions- und Asymmetriezentrum auf das Drehungsvermögen. Dabei ergibt sich eine charakteristische Verschiedenheit in dem Verhalten heteropolarer und homöopolarer Hauptvalenzbindung sowie

²⁵⁾ Über die Größe des Beitrags, den verschiedene Absorptionsbanden einer Substanz zu der Drehung außerhalb dieser Banden leisten, siehe die neueren Arbeiten von W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. 4, 14 [1929] und Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 190 [1930]. Dort wird auch eine quantitative Beziehung zwischen Drehungsvermögen und Zirkulardichroismus angegeben. Diese Fragen sollen später eingehender behandelt werden.

²⁹⁾ Vgl. z. B. Tschugaeff u. Ogorodnikoff, Ztschr. physikal. Chem. 73, 503 [1910]; 85, 481 [1913].

27) Rupe u. Kopp, Ann. Chim. 440, 215 [1924].

²⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 105, 27 [1923]; 114, 485 [1924].

29) l. c.

reiner Nebenvalenzbindung. Bei nicht ionogenen (organischen) Verbindungen tritt ein C. E. nur dann auf, wenn der Chromophor durch eine direkte Valenz mit dem asymmetrischen C-Atom verbunden ist, mit anderen Worten, wenn absorbierendes und asymmetrisches System Elektronen gemeinsam haben oder eng gekoppelt sind.

Abb. 7 zeigt die R. D. des gelben Campherchinons (Kurve a), die einen ausgeprägten C.E. aufweist. Da der Chromophor des Chinons in der CO-CO-Gruppe liegt, die in

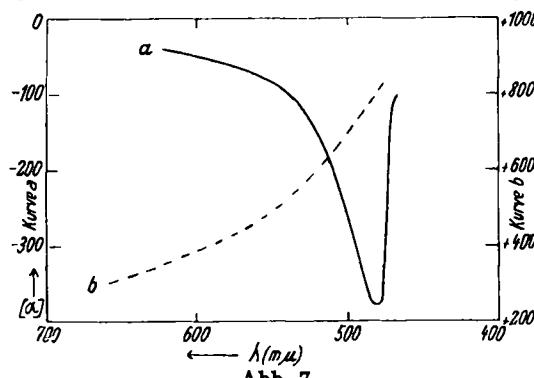
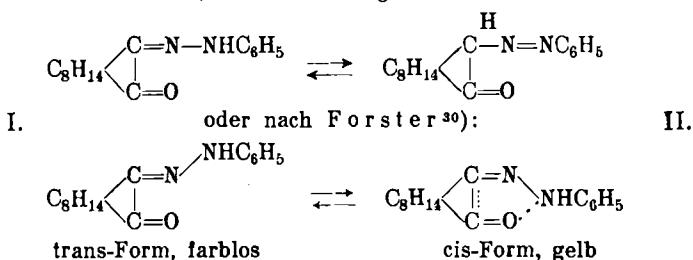
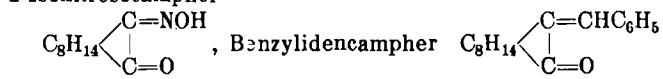


Abb. 7.

direkter Bindung mit den beiden asymmetrischen C-Atomen steht, so war dies zu erwarten. Die zweite Kurve b gibt die R. D. des ebenfalls gelben Camph er chinon phenylhydrazons wieder und ist normal. Lifschitz gibt dafür folgende Erklärung: Das Hydrazon besteht aus zwei stereoisomeren Formen, die im Gleichgewicht miteinander stehen:



Die Formen I sind farblos und können daher im Sichtbaren keinen C. E. aufweisen. Bei den Formen II liegt der Chromophor in der Azogruppe bzw. in dem Nebenvalenzring, die beide nicht in direkter Bindung mit den asymmetrischen C-Atomen stehen. Daher ist hier ebenfalls kein C. E. möglich. — Das gleiche Verhalten zeigen farblose Campherderivate, bei denen das selektive Absorptionsband nach Ultraviolet verschoben ist. d-Isonitrosocampher



sowie Campher selbst haben normale Dispersionskurven. Dies gilt natürlich nur für das sichtbare Spektrum; im ultravioletten Bereich vermochte D a r m o i s³¹⁾ auch für Campher den C. E. nachzuweisen, da dieser bei $290 \text{ m}\mu$ ein schwaches Absorptionsband zeigt, das auf die CO-Gruppe zurückgeht.

Liegt eine heteropolare Verbindung vor, handelt es sich also um optisch aktive Elektrolyte, so ist die optische Drehung eine reine Ioneneigenschaft³²⁾), sofern völlige Dissoziation eingetreten ist. Daher besitzen z. B. starke Säuren, wie α -Bromcampthersulfinsäure und ihre Salze, bei gleichen Konzentrationen auch annähernd gleiches Drehungsvermögen. Beim Zusatz großer Mengen inaktiver Ionen treten allerdings starke Änderungen des Drehungsvermögens auf, infolge der

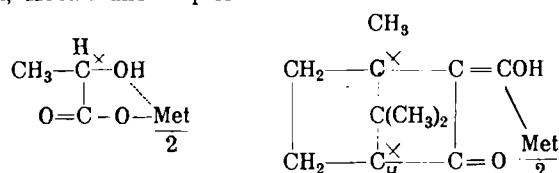
³⁰⁾ Forster u. Zimmerli, Chem. Ztbl. 1911, II, 145, 1416.
³¹⁾ Thèse de Doctorat, Paris 1910.

³²⁾ Vgl. z. B. H. Hädrich, Ztschr. physikal. Chem. 12, 476 [1893]. P. Walden, ebenda 15, 196 [1894]. Dies gilt nach einer neueren Arbeit von Walden (Monatsh. Chem. 53/54, 14 [1929]) nicht nur für die freien, sondern auch für latente, noch nicht abdissoziierte Ionen.

elektrostatischen, deformierenden und dehydratisierenden Wirkungen der Ionen aufeinander³³⁾). Doch kann niemals ein inaktives, gefärbtes Ion einem aktiven Ion einen C. E. aufprägen. Zerfällt etwa ein farbiges Metallsalz einer einfachen aktiven Säure, die selbst keine selektive Absorption im sichtbaren Spektralbereich zeigt, in seine Ionen, so wird man in Lösungen immer nur die R. D.-Kurve des Anions beobachten, die zwar in verschiedenen Fällen erheblich verschoben sein kann, die aber niemals prinzipielle Unterschiede gegenüber der Kurve der reinen Säure oder ungefärbter Salze zeigen darf. Selbst in festen, heteropolaren Stoffen sollte man, solange ein Ionengitter im Kristall vorliegt, keinen C. E. erwarten, der durch die Banden des inaktiven, farbigen Ions hervorgerufen wäre. Tritt ein solcher dennoch auf, wie z. B. bei den farbigen Tartraten des Kupfers oder Chroms, so kann man auf innerkomplexe Bindungen schließen. Die Messung der R. D. gibt also auch hier ein Mittel an Hand, auf Grund der erhaltenen Kurven den valenzchemischen Aufbau eines Moleküls zu ermitteln.

Innernkomplexe Bindung bei Metallsalzen liegt bekanntlich dann vor, wenn das Metallatom außer durch eine Hauptvalenz auch noch durch Nebenvalenz mit dem Anion verkettet ist. Über das Auftreten eines C. E. fand Lifschitz in diesem Falle folgendes: Ist ein farbiges Metallatom innerkomplex an ein farbloses aktives Säuremolekül gebunden, so tritt in den Absorptionsbanden des sichtbaren Spektrums ein C. E. nur dann auf, wenn der Nebenvalenzring das asymmetrische C-Atom enthält; andernfalls fehlt der C. E.

Dafür gibt es eine ganze Reihe von Beispielen. Erwähnt seien hier die Lactate³⁴⁾ und Oxymethylenchamphorate³⁵⁾ von Nickel, Kobalt und Kupfer.



Die Lactate dieser gefärbten Metallionen zeigen ausgesprochene Anomalie der R. D. im Sichtbaren, die Oxymethylenchamphorate dagegen nicht. Auch hier beruht dieser Unterschied offenbar auf der in einem Fall sehr engen, im andern sehr lockeren bzw. nicht vorhandenen Kopplung der Elektronensysteme von Asymmetrie- und Absorptionszentrum.

Hat man es mit reiner Nebenvalenzbindung zu tun, etwa mit einer Koordinationsverbindung farbloser aktiver Moleküle an einen farbigen Metallkomplex, so beobachtet man keinen C. E. Hierher gehören vor allem die Komplexe zweiwertiger Metalle wie Co, Ni, Cu, UO₂ mit aktivem Propyldiamin, Nitrocampher, Oxymethylenchampher, Alanin, Asparagin usw., die nicht in optischen Isomeren auftreten. Eine Ausnahme machen hier nur einige Komplexe des Kupfers. So zeigt z. B. [Cu l-pn]₂SO₄ einen C. E. in blaugrün. Das weist auf die Möglichkeit hin, daß diesen Komplexen eine tetraedrische Konfiguration zukommt, so daß sie selbst spaltbar sein müßten, was auch auf Grund des Fehlens von cis-trans-Isomerie bei den Cupralsalzen der Aminosäuren geschlossen wurde³⁶⁾.

³³⁾ Vgl. vor allem die neueren Arbeiten von Darmois: Einfluß von Neutralsalzen auf das Drehungsvermögen der Weinsäure und Tartrate, Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1438 [1927]; Ann. Phys. X, 70 [1928]. Ferner Lucas: R. D. von Lösungen, Ann. Phys. IX, 381 [1928].

³⁴⁾ M. Volk, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3744 [1912].

³⁵⁾ I. Lifschitz, l. c. Dasselbst weitere Literatur.

³⁶⁾ Vgl. H. Ley und Th. Temm, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2712 [1926].

Ein sehr weites Feld zur Beobachtung des C. E. bieten die zuerst von A. Werner³⁷⁾ dargestellten optisch aktiven Komplexe der dreiwertigen Metalle wie Co, Cr, Fe, Ir, Rh usw. vom Typus der Hexamin- oder der Triacido-Salze dar, deren Aktivität sich bekanntlich durch das Oktaederschema erklären läßt. Hier liegt bereits ein ausgedehntes Versuchsmaterial vor³⁸⁾, und es soll im folgenden nur an zwei Beispielen gezeigt werden, daß auch hier die Untersuchung der R. D. ein äußerst wertvolles Mittel darbietet zur Entscheidung von Fragen, die mit anderen Methoden kaum zu gewinnen ist.

Abb. 8 gibt die R. D.-Kurven von drei Bromiden des Dinitroäthylendiamin-propyldiaminkobalts nach Messungen Werners wieder, von denen zwei den C. E. zeigen. Da alle drei Salze gleiche selektive Absorption aufweisen, so läßt das Fehlen des C. E. in dem einen Fall darauf schließen, daß hier die Aktivität nur dem pn zuzuschreiben ist, während der Komplex als Ganzes razemisch ist. Die Kurve der R. D. gibt also hier direkt an, ob eine „komponentenaktive“ oder eine „totalaktive“ Verbindung vorliegt. Es wurde nun mehrfach beobachtet, daß bei der Darstellung solcher spaltbarer Komplexe mit Hilfe aktiver Komponenten häufig nur die totalaktive Form erhalten wurde, was eine partiell asymmetrische Synthese mit einschließt. So stellte Smirnoff³⁹⁾ die Salzreihen $[Pt\text{d-pn}_3]X_4$ und $[Pt\text{l-pn}_3]X_4$ dar, die außerordentlich hohe und entgegengesetzte gleiche Drehungen aufwiesen, die sich nur durch eine Asymmetrie des Gesamtkomplexes erklären lassen. Da diese Salze farblos sind, ist ein C. E. im sichtbaren Spektralgebiet nicht zu erwarten, doch müßte hier im Ultravioletten ein doppelter C. E. auftreten bei den Frequenzen, die der Absorption des Gesamtkomplexes und bei denen, welche der des pn entsprechen. Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf das Ultraviolett wäre also sehr erwünscht. F. M. Jaeger⁴⁰⁾ hat im besonderen darauf hingewiesen, daß Komplexsalze von diesem Typus ein spezielles Interesse für die Erforschung des Zusammenhangs zwischen R. D. und Konstitution darbieten, weil hier wegen der Identität der Substituenten die Drehungseffekte ausschließlich von der molekularen Dissymmetrie des Gesamtkomplexes herrühren.

2. Anomalien der R. D. außerhalb der Absorptionsgebiete. (Intra- und extramolekulare R. D.-Anomalie). Für diejenigen Gebiete des Spektrums, die genügend weit von selektiven Absorptionsgebieten entfernt liegen (in Abb. 1 etwa links von A), hat Drude aus der Dispersionstheorie eine Gleichung abgeleitet, mittels deren sich die meisten R. D.-Kurven darstellen lassen:

$$[\alpha] = \Sigma i \frac{k_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

Man nennt die k Rotationskonstanten, die λ_i Dispersionskonstanten; letztere haben die Bedeutung von Eigenfrequenzen bestimmter, dem asymmetrischen System angehöriger Elektronengattungen, entsprechen also den Absorptionsbanden. Aus der Gleichung geht hervor, daß

³⁷⁾ Helv. chim. Acta 1, 5 [1918].

³⁸⁾ Siehe u. a. F. M. Jaeger und H. B. Blumenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175, 161 [1928]; I. Lifschitz, l. c., und Lifschitz und Rosenbaum, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 19, 198 [1920]; Ley und Temm, l. c.; A. Smirnoff, Helv. chim. Acta 3, 177 [1920].

³⁹⁾ l. c.

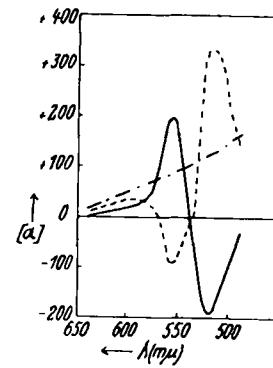


Abb. 8.

anomale R. D. auch außerhalb einer Absorptionsbande auftreten kann, sofern mindestens zwei Terme mit verschiedenem Vorzeichen zur Darstellung der Kurve erforderlich sind, die dann also die Überlagerung zweier Hyperbeln darstellt:

$$[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

Ist im besonderen $k_1 > k_2$, und gleichzeitig $|\lambda_1^2| < |\lambda_2^2|$, so treten alle die Merkmale auf, die man als charakteristisch für anomale R. D. anzusehen pflegt, Maximum, Wendepunkt und Vorzeichenwechsel⁴⁰.

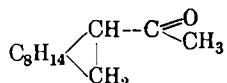
Nach einem Vorschlag von L. Tschugaeff⁴¹) teilt man die verschiedenen Arten der durch Superposition von Partialdrehungen hervorgerufenen anomalen R. D. in zwei Gruppen ein:

I. Extramolekulare Dispersionsanomalie tritt auf bei Gemischen mehrerer Molekülarten von entgegengesetztem Drehungsvermögen und verschiedener Dispersion und wurde bereits von Biot⁴²) an Lösungen von rechtsdrehendem Campher in Essigsäure und linksdrehendem Terpentinöl beobachtet.

II. Intramolekulare Dispersionsanomalie beruht auf dem entgegengesetzten Drehungsvermögen mehrerer Asymmetriezentren im gleichen Molekül. Ein Beispiel für diesen Typus fand Tschugaeff⁴³) im d-β-Camphersulfonsäure-1-Menthylester, der ein Minimum der Drehung bei 527 m μ zeigt, während der 1-β-Camphersulfonsäure-Menthylester normal dispergiert.

Beobachtet man also bei einem chemisch reinen Stoff anomale R. D. außerhalb von Absorptionsgebieten, so bleibt zunächst die Frage offen, ob man es mit mehreren isomeren Formen zu tun hat — deren jede ihre eigene R. D. besitzt — oder ob man in dem Molekül mehrere Asymmetriezentren anzunehmen hat. Solche Schlüsse sind oft schwierig und selten überzeugend eindeutig. Schon sehr geringfügige Änderungen in der Konstitution können den Charakter der R. D. völlig verändern. Aus der großen Zahl der Beispiele seien folgende genannt:

Nach H. Rupe und E. Kopp⁴⁴) besitzt das Methylcamphan-keton



eine totale Anomalie der R. D., die sich in einem Maximum der Kurve äußert. Bei dem entsprechenden Athyl-derivat fehlt dieses Maximum. Rupe erklärt dies durch verschiedene Valenzbeanspruchung der beiden Radikale. Diese starke Beeinflussung beruht wohl darauf, daß das Drehungsvermögen ein äußerst empfindliches Maß darstellt für Effekte in der kleinen Differenz $n_r - n_i$.

Sehr auffallend und oft bearbeitet sind diese Verhältnisse bei der Weinsäure und ihren Derivaten. Während die Weinsäure und ihre Ester eine schon seit langem bekannte sehr ausgesprochene Anomalie der R. D. besitzen, dispergiert z. B. der Methylenester der Weinsäure völlig normal, und seine Kurve läßt sich sogar durch eine eingliedrige Drudesche Formel ausdrücken⁴⁵). Das steht offenbar im Zusammenhang

⁴⁰) Vgl. Großmann u. Wreschner, Die anomale R. D. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 26, 259 [1923]. H. Ley: Polarisation und chem. Konstitution. Handb. der Physik, Bd. XX [1928]. Über die mathematische Formulierung der Begriffe „einfache“ und „komplexe“ R. D. siehe Lowry u. Dickson, Journ. chem. Soc. London 103, 1068 [1913]; 107, 1173 [1915].

⁴¹) Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2023 [1911].

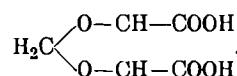
⁴²) Ann. Chim. Phys. (3) 36, 405 [1852]. S. auch Großmann u. Wreschner, I. c.

⁴³) I. c. Weitere Beispiele siehe bei H. Ley, I. c.

⁴⁴) Ann. Chem. 440, 215 [1924].

⁴⁵) Austin u. Carpenter, Journ. chem. Soc. London 125, 1939 [1924].

damit, daß anomale R. D. besonders bei Verbindungen angetroffen wird, die Hydroxylgruppen enthalten (Weinsäure, Äpfelsäure u. a.). Werden diese Hydroxylgruppen fixiert, wie beim Methylenester



so verschwindet die Anomalie. Das macht sich schon darin bemerkbar, daß auch die Abhängigkeit der Drehung von Konzentration und Lösungsmittel sehr gering wird; eine solche Abhängigkeit geht im allgemeinen mit ausgeprägter Anomalie der R. D. Hand in Hand. Ebenso ist die R. D. von Diacetylweinsäure und ihrem Anhydrid in trockenem Aceton als Lösungsmittel normal⁴⁶). Da jene linksdrehend, das Anhydrid dagegen rechtsdrehend ist, und da die Dispersionskonstanten k beider Verbindungen verschieden groß sind, so sind bei der Hydrolyse des Anhydrids in feuchtem Aceton alle Voraussetzungen gegeben für die Entstehung extramolekularer Dispersionsanomalie.

Abb. 9 bestätigt diese Annahme. Das Diacetylweinsäure-anhydrid erleidet in wäßrigem Aceton Mutarotation, wobei die

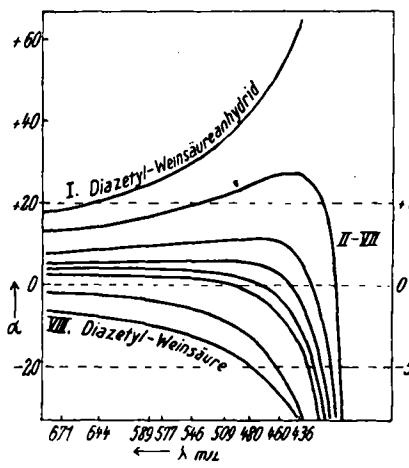


Abb. 9.

ursprünglich normale R. D.-Kurve I alle Phasen der Anomalität (II—VII) durchläuft, um schließlich wieder normal zu werden (VIII), wenn die Hydrolyse beendet ist.

Diese Verhältnisse legen den Gedanken nahe, daß auch die Anomalie der R. D. der Weinsäure selbst und ihrer Ester auf der Überlagerung der Dispersionskurven zweier isomerer Formen beruht, daß also auch hier extramolekulare Dispersionsanomalie vorliegt.

Diese Ansicht wurde schon 1858 von Arndt sen. ausgesprochen und später verschiedentlich gestützt. Longchambon⁴⁷) fand, daß feste kristalline Weinsäure reine Linksdrehung und normale Dispersion zeigt, und schloß daraus, daß in Lösungen zwischen dieser linksdrehenden α -Form und einer reversibel daraus entstehenden rechtsdrehenden β -Form ein Gleichgewicht vorliege, das die Anomalie der R. D. hervorruft. Lowry und Austin⁴⁸) stellten die R. D. 50%iger wäßriger Weinsäurelösung durch die Gleichung dar:

$$[\alpha] = \frac{17,485}{\lambda^2 - 0,03} - \frac{12,080}{\lambda^2 - 0,074}$$

und es ist bemerkenswert, daß das experimentell bestimmte Dispersionsverhältnis $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{578}} = 2,14$ für kristalline Weinsäure mit dem aus dem negativen Term der Gleichung errechneten 2,2 übereinstimmt. Für den Einfluß der elektrolytischen Dissoziation stellten Viles und Velling⁴⁹) eine Gleichung auf, die jedoch die Beobachtungen auch nicht vollständig wiederzugeben vermochte. Darmois⁵⁰) versuchte durch Messungen an CaCl_2 -haltigen Weinsäurelösungen von gleichem pH-Wert und verschiedenem Gehalt an CaCl_2 nachzuweisen, daß sich die anomale R. D. nicht durch die Dissoziation allein erklären läßt,

⁴⁶) Austin u. Park, ebenda 127, 1926 [1925].

⁴⁷) Compt. rend. Acad. Sciences 178, 951 [1924].

⁴⁸) Philos. Trans. Roy. Soc. London A. 222, 293 [1922].

⁴⁹) Compt. rend. Acad. Sciences 184, 94, 1010, 1284 [1927].

⁵⁰) Ann. Phys. X, 70 [1928].

und schloß ebenfalls auf das Vorhandensein zweier optisch verschiedener Formen. Auf Grund der Leichtigkeit der Umwandlung der beiden Formen ineinander nehmen Lowry und Austin⁶¹⁾ an, daß es sich nur um geringfügige Strukturänderungen handeln könne, die etwa der Keto-Enol-Tautomerie entsprechen.

Trotz aller angeführten Arbeiten ist das Weinsäureproblem noch nicht als gelöst zu betrachten. So fassen Brühat und Pauthenier⁶²⁾ die anomale R. D. der Weinsäure als intramolekulare Dispersionsanomalie auf; hiernach wären also zwei asymmetrische Zentren im Weinsäuremolekül vorhanden. Diese Zentren könnten nach Astbury⁶³⁾ einerseits in der Kette der 4 C-Atome bestehen, andererseits in der Kette der 4 OH-Gruppen, die eine asymmetrische Struktur nur erhalten können unter dem Einfluß richtender Kräfte, wie sie im Kristall vorliegen. Daher soll die Orientierung der OH-Gruppen die Linksdrehung der festen Weinsäure verursachen. Daß diese

⁶¹⁾ Nature 114, 431 [1924].

⁶²⁾ Journ. Physique Radium 8, 153 [1927].

⁶³⁾ Nature 114, 122 [1924].

Linksdrehung auch in Lösung noch teilweise erhalten bleibt, könnte auf einer kettenartigen Gruppenbildung infolge der wahrscheinlich sehr großen Dipolmomente der Moleküle beruhen. Nach einer neueren Arbeit von Wood und Nicholas⁶⁴⁾ kann auch bereits ein einzelnes Asymmetriezentrum Anlaß geben zu anomaler R. D., wenn es Eigenfrequenzen im ultravioletten und infraroten Spektralgebiet besitzt, die Drehungen verschiedenen Vorzeichens zur Gesamtdrehung beitragen.

Wie die wenigen Beispiele zeigen, führt die Betrachtung der R. D. tief in wichtige aktuelle Fragen des Molekülaufbaues. Zweifellos wird die weitere Ausdehnung der Forschung, die besonders im Ultravioletten noch ein weites Gebiet vor sich hat, unsere Kenntnisse vom Molekülbau wesentlich erweitern. —

Herrn Prof. Dr. L. Ebert bin ich für seine Anregungen bei der Abfassung dieses Berichtes zu großem Dank verpflichtet.

[A. 20.]

⁶⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 130, 1671 [1928].

Katalyse in der Maltechnik.

Von Prof. Dr. W. OSTMALD, Großbothen i. Sa.

(Eingeg. 12. März 1930.)

In seinem Buche über Malerei schildert Cennino Cennini (um 1400) die damals gebräuchlichste Technik, die Farbstoffe mit Eiweiß, Eigelb oder dem ganzen Ei zu binden, und schreibt dabei vor, das Eiweiß mit frisch abgeschnittenen Zweigen vom Feigenbaum zu verrühren. An einer anderen Stelle läßt er den Milchsait des Feigenbaums hinzufügen. Über den Zweck dieser merkwürdigen Anweisung sind mancherlei Vermutungen ausgesprochen worden, die aber keine überzeugende Aufklärung gegeben haben. Cennini selbst gibt keinen Grund an. Nachstehend wird ein Gesichtspunkt entwickelt, der das Problem zu lösen scheint.

Wie es aus dem Ei kommt, ist das Eiweiß zum Maleu nicht geeignet, weil es nicht nur schleimig, sondern wegen zahlreicher Zellhäute im Innern gallertartig ist. Es besteht deshalb die sehr alte Vorschrift, das Eiweiß zu Schaum zu schlagen und diesen wieder zusammenfließen zu lassen. Hierbei werden die Häute entfernt, und das Eiweiß wird flüssiger. Cennini kennt das Verfahren.

Ähnlich wirkt die Feigenmilch. Sie enthält Verdauungsfermente¹⁾, welche einen beginnenden Abbau des Eiweißes bewirken und es dadurch flüssiger machen, und zwar viel leichter und schneller, als durch das Schaumschlagen. Daß durch den beginnenden Abbau ein geeigneteres Bindemittel entsteht, geht aus einer anderen Bemerkung Cenninis hervor, daß, wenn das Eiweiß (zum Aufkleben von Goldblättchen) schon etwas stinkt, es um so besser ist.

Ein anderer Fall der Verbesserung eines Bindemittels durch Katalyse hat in jüngster Zeit die Münchener Fachkreise aufgeregt. Der bekannte Maler Urban hat gelegentlich gesehen, daß ein italienischer Anstreicher dem Leim, mit dem er seine Tünchen anmachte, Salpetersäure zugesetzt hat. Er hat dann zahllose Versuche gemacht (11 000 nach seinen eigenen Angaben) und einen Leim erhalten, der bei Zimmertemperatur flüssig bleibt und sich gut zum Grundieren von Leinwand für Ölbilder eignet. Es hat sich dann herausgestellt, daß seit langem Vorschriften bekannt sind, auf solche Weise kaltflüssigen Leim zu bereiten (ich erinnere mich selbst, während meiner Schulzeit damit ex-

perimentiert zu haben), so daß man nicht recht begreift, was jetzt in München so explosiv hat wirken können.

Ich selbst benutze solchen kaltflüssigen Leim seit etwa zehn Jahren, weil er ein sehr gutes Bindemittel für Deckwassertünchen (Guasch) ist. Versuche haben mir gezeigt, daß er Farbpulver nicht schlechter bindet, als eine ebenso starke Lösung von unverändertem Leim, während er wegen seiner Leichtflüssigkeit zum Leimen von Holz nicht geeignet ist.

Natürlich habe ich mir die Frage gestellt, worauf jene Verflüssigung beruht. Man erhält einen kaltflüssigen Leim auch auf ganz anderem Wege, nämlich durch Zusatz von Chloralhydrat im halben Gewicht des Leims. Beide Verfahren kommen trotz ihrer Verschiedenheit auf dasselbe heraus.

Die geronnene Leimlösung ist, wie bekannt, ein Gebilde aus zwei Phasen, in welche die warme einheitliche Lösung beim Abkühlen zerfällt. Die eine ist Wasser mit etwas Leim, die andere Leim mit etwas Wasser. Die gegenseitige Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, und beim Schmelzpunkt der Gallerte haben beide Phasen die gleiche Zusammensetzung.

Dieser Schmelzpunkt wird nach bekannten Gesetzen erniedrigt durch solche dritte Stoffe, welche in beiden Phasen löslich sind und sie dadurch ähnlicher machen. Ein solcher Stoff ist Chloralhydrat. Die gleiche Wirkung haben die bei der Hydrolyse des Leims entstehenden Abbaustoffe. Darum verflüssigen Fäulnisbakterien die Leimgallerte, da sie solche Abbaustoffe erzeugen, wie die Leimfabrikanten zuweilen zu ihrem Schaden erfahren müssen.

Hierauf beruht u. a. das Verfahren, Leimlösungen durch längeres Erhitzen kaltflüssig zu machen. Ferner kann man die Hydrolyse durch Wasserstoffion, Hydroxylion und zahlreiche Verdauungsfermente bewirken. Alle diese Wege führen zu kaltflüssigen Leimen, und wenn die Wirkung rechtzeitig unterbrochen wird, entstehen Lösungen von praktisch ungeschwächter Bindekraft für Pulver.

Die Vorschriften für den Salpetersäure-Leim schreiben rund 10% der gewöhnlichen Salpetersäure von 1,4 sp. G. vom Trockengewicht des Leims vor. Wenn man die Mischung nach der Herstellung in gelinder Wärme gleich abgekühlt, so gerinnt sie, weil die Hydro-

¹⁾ Oppenheimer II, 1105.