

Die Differenzen, welche die Zahlen für die Basis a unter sich zeigen gleichen sich mit den Differenzen der Exponenten nicht genau aus zu einem constanten Potenzwerth für ein und dieselbe Concentration. Der Exponent b nimmt stetig zu mit zunehmenden Temperaturintervallen und ebenso für zunehmende Concentration, die vereinfachte thermodynamische Formel  $\lg k = BT = \lg b(t + 273)$  ist daher hier nicht anwendbar. Wollte man der Formel von Spohr eine thermodynamische Deutung geben, so müsste man von verschiedenen Nullpunkten der absoluten Temperatur ausgehen, welche Inconsequenz doch nicht zulässig ist, die Exponentialgrösse b muss desshalb noch die Function einer anderen mit der Concentration variirenden Eigenschaft enthalten, Wilhelmy machte vor 55 Jahren die Voraussetzung es sei dies die Ausdehnung der verschiedenen Säurelösungen mit zunehmender Temperatur, und formulierte demgemäß den Temperatureinfluss, doch musste, um zwischen gefundenen und so berechneten Werten, der Ausdehnungscoefficient 50 mal grösser als er ist eingesetzt werden, wodurch die Formel wieder den Charakter einer nur empirischen Interpolationsformel erhielt. Ein besseres Schicksal steht der oben besprochenen thermodynamischen Formel in Ansicht, obschon sie in ihrer gegenwärtigen Gestalt nicht durchweg Anwendbarkeit hat auch nicht auf flüssige und in Wasser gelöste Reactionssysteme.

Es kommt aber in Frage, ob nicht statt der Entropie das thermodynamische Potential von P. Duhem<sup>1)</sup>, d. i. die freie Energie von v. Helmholtz zur Formulirung des Temperatureinflusses auf die Reactionsgeschwiidigkeit als Kräftefunction zu verwenden ist, da letztere auch die Richtung der Reaction bestimmt.

Tübingen, den 25. Mai 1887.

**394. Richard Pribam: Ueber die specifische Drehung optisch activer Substanzen in sehr verdünnten Lösungen.**

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Landolt.]

Die specifische Rotation der verschiedenen activen Substanzen erleidet bekanntlich durch Zusatz steigender Mengen indifferenter Lösungsmittel entweder eine fortschreitende Vermehrung oder Verminderung, welche in sehr ungleich starkem Grade sich äussert. In dem Falle der Abnahme kann ferner bei einigen Substanzen sogar die Erscheinung auftreten, dass das Drehungsvermögen bei einem gewissen

<sup>1)</sup> P. Duhem, Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris, A. Hermann. 1886.

Prozentgehalt an inaktiver Flüssigkeit vollständig verschwindet und sodann bei weiterer Verdünnung in der entgegengesetzten Richtung zunimmt.

Als Ursache dieser Veränderlichkeit der specifischen Rotation lassen sich drei Vermuthungen aufstellen:

1. Die active Substanz theilt sich beim Lösen nicht in einzelne Moleküle, sondern es bleiben Molekül-Aggregate bestehen, welche bei zunehmender Verdünnung immer mehr zerfallen.

Wird diese Annahme gemacht, welche auch schon anderseitig<sup>1)</sup> zur Erklärung der Verdünnungswärme, sowie der bei einigen Körpern auftretenden Abweichung vom Gefrierpunktsgesetz ausgesprochen worden ist, so muss man dann weiter in Hinsicht auf die Erscheinungen der optischen Drehung die Vorstellung bilden, dass auch diesen Molekülgruppen eine ähnliche active d. h. asymmetrische Structur zukommt, wie sie die activen Einzelmoleküle bezüglich ihrer Atomlagerung besitzen. Je nachdem die asymmetrische Constitution der Einzelmoleküle und diejenige der Molekül-Aggregate in dem Sinne der Drehungsrichtung übereinstimmt oder entgegengesetzt ist, könnte ein fortschreitender Zerfall der Aggregate eine Vermehrung oder Verminderung der specifischen Rotation verursachen.

Diese Ansicht lässt sich durch den Versuch prüfen, denn es ist wohl anzunehmen, dass bei zunehmender Menge des Lösungsmittels die Dissociation der activen Molekülgruppen endlich eine bestimmte Grenze erreicht, bei welcher entweder ein vollständiger Zerfall stattgefunden hat oder Aggregate von constanter Zusammensetzung geblieben sind. Man darf also erwarten, dass von gewissen Verdünnungen an die specifische Drehung sich nicht mehr weiter ändert.

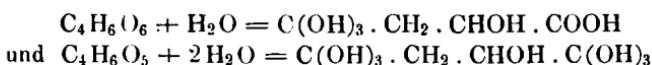
2. Die active Substanz geht mit einer bestimmten Anzahl Moleküle des Lösungsmittels chemische Verbindungen ein, z. B. mit Wasser Hydrate, welche ein anderes, entweder stärkeres, schwächeres oder entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, als der ursprüngliche Körper. Je nach der Anzahl der entstandenen Moleküle dieser Verbindungen, die mit wachsender Verdünnung sich vermehren müssten, könnte eine Zu- oder Abnahme der specifischen Rotation eintreten.

Diese Hypothese ist namentlich von Bremer<sup>2)</sup> aufgestellt und zur Erklärung des Wechsels der Rotationsrichtung angewandt worden, welche die Aepfelsäure in verschiedenen concentrirten wässerigen Lösungen

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Lothar Meyer: Moderne Theorien der Chemie, 5. Aufl. § 155, S. 327, sowie Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie, I. Bd., S. 817.

<sup>2)</sup> Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1884, III, 162, 336.

zeigt. Nach den Untersuchungen von Schneider<sup>1)</sup> zeigt die gewöhnliche Aepfelsäure z. B. in Lösungen mit 30 pCt. Wasser die specifische Rotation  $[\alpha]_D = 3.20^\circ$  nach rechts; dieser Werth vermindert sich bei zunehmender Verdünnung, er wird bei dem Prozentgehalt 65.76 an Wasser gleich Null und geht bei noch geringeren Concentrationen in wachsende Linksdrehung, z. B.  $2.17^\circ$  für die Wassermenge von 90 pCt. über. Bremer schreibt dies der Entstehung von Hydraten:



zu, welche linksdrehend sein sollen, während die reine Aepfelsäure rechtsdrehend ist. Nimmt man an, dass die Lösung sowohl ursprüngliche wie hydratisirte Säuremoleküle enthält und die Anzahl der letzteren mit der Verdünnung zunimmt, so würde sich hieraus die Veränderung, sowie der Wechsel der specifischen Rotation erklären lassen. In gleicher Weise deutet Bremer die starke Zunahme, welche das Drehungsvermögen der Weinsäure bei steigendem Wassergehalt der Lösungen erfährt. Wenn auch bei gewissen activen Substanzen das Entstehen von Hydraten, bei welchen das Wasser in die Constitution des Moleküls eingetreten ist, vorkommen kann, so dürfte doch bei vielen anderen, wie z. B. Rohrzucker, eine solche Annahme kaum möglich sein. Sie fällt endlich ganz ausser Betracht, wenn andere Lösungsmittel als Wasser zur Anwendung gelangen; so ist z. B. die Abnahme, welche nach Versuchen von Landolt<sup>2)</sup> der Campher bei Gegenwart der verschiedensten Flüssigkeiten, wie Alkohol, Essigsäure, Essigäther, Benzol, Dimethylanilin u. dergl. erleidet, in keinem Falle mehr auf die Bildung von Verbindungen zurückführen.

Die Hypothese von Bremer lässt sich ebenfalls der Prüfung durch den Versuch unterwerfen, denn man kann erwarten, dass bei Weinsäure und Aepfelsäure von einer gewissen Wassermenge der Lösung an endlich alle Moleküle in Hydrat übergegangen sind, und somit weitere Verdünnungen keine Änderung der specifischen Rotation mehr hervorrufen werden. Dieselbe muss schliesslich einen constanten Werth annehmen.

3. Eine letzte Vermuthung wurde von Landolt<sup>3)</sup> mit folgenden Worten ausgesprochen: »Es ist denkbar, dass wenn zwischen die Moleküle einer activen Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle eine gleiche Anziehung aufeinander ausüben, andere Moleküle (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Anziehungsintensität einwirken, dadurch eine gewisse Modification in der Structur der ersten her-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 620.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 333.

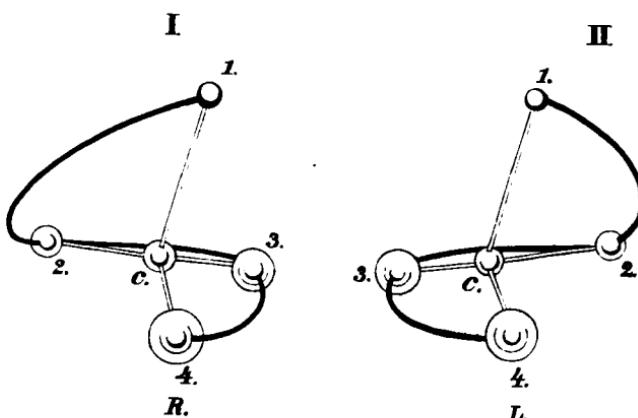
<sup>3)</sup> Opt. Drehungsvermögen S. 59.

vorgebracht wird, und zwar in der Weise, dass in jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen sich ändert. Damit wird auch die Dissymmetrie in der Aetherdichtigkeit, welche die Aktivität bedingt, modifizirt und diese Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inactiven Moleküle zunimmt. Löst man den activen Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muss sich ebenfalls eine abweichende specifische Drehung ergeben, da jede Art von Molekülen mit anderer Anziehung einwirkt.

Zu der gleichen Ansicht ist auch van 't Hoff<sup>1)</sup>) bei seinen Untersuchungen über die störenden Wirkungen gelangt, welche ein Verdünnungsmittel auf den Gang einer in demselben erfolgenden chemischen Reaction ausüben kann.

Man hat sich indessen noch eine Vorstellung darüber zu bilden, wie diese Beweglichkeit der Atomlagerung zu einem Wechsel der Rotationsrichtung führen kann, und eine solche ergiebt sich nicht schwer bei Annahme der bekannten van 't Hoff'schen Hypothese über die Constitution des activen Moleküls.

In den beigefügten Figuren I und II stellen die ungleich grossen Kugeln 1, 2, 3, 4 die mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom C verbundenen 4 verschiedenen Atome oder Gruppen dar, welche die Ecken eines irregulären Tetraäders bilden. Bleibt die Lage von 1, 4



unverändert, so brauchen bloss die Kugeln 2, 3 ihre Stellung zu tauschen, um beim Legen einer Schraubenlinie durch 1, 2, 3, 4, diese letztere entweder nach rechts (I) oder nach links (II) verlaufend zu erhalten. Es ergiebt sich hierdurch ein Bild der beiden entgegengesetzten activen Modificationen eines Moleküls. Denkt man sich nun

<sup>1)</sup> Études de dynamique chimique p. 34—42.

weiter die Atome 2, 3 zu einander in gleichbleibender Lage und beide mit der Ebene 2, 3, C aus der Stellung I in die von II sich herumdrehend, so könnte dies eine Vorstellung geben von der durch Einfluss eines inactiven Mediums bewirkten fortschreitenden Aenderung des Drehungsvermögens, sowie von dem endlich erfolgenden Wechsel der Rotationsrichtung. Der Durchgang durch den inactiven Zustand, den man in letzterem Falle beobachtet, würde dann eintreten, wenn die Ebene 2, 3, C zusammenfällt mit derjenigen, in welcher die Kugeln 1, 4, C liegen.

Nimmt man diese Verhältnisse als Ursache der Zu- oder Abnahme des Rotationsvermögens an, so wird bei fortgesetzter Verdünnung die allmäßige Aenderung der Atomgruppierung immer weiter vor sich gehen können, und es ist kein Grund vorhanden, dass von gewissen Wassermengen an eine Constanz der specifischen Drehung eintreten muss.

Nach den obigen Erörterungen bot es somit Interesse, die spezifische Rotation einiger activer Körper in verdünnten Lösungen zu ermitteln und dadurch zu prüfen, ob die Drehungscurven asymptotisch endigen oder ihren früheren Verlauf beibehalten. Bei allen bisher durchgeföhrten Untersuchungen ist man gewöhnlich nicht unter einen Gehalt von etwa 10 pCt. an activer Substanz heruntergegangen, weil die Fehler in den entsprechenden kleinen Ablenkungswinkeln einen sehr erheblichen Einfluss auf das Resultat ausüben. Seitdem jedoch in der Neuzeit die Construction der Halbschatten-Polaristrobometer durch Lippich<sup>1)</sup> sowie Landolt<sup>2)</sup> wieder wesentliche Verbesserungen erfahren hat, durch welche eine Genauigkeit in der Bestimmung der Drehungswinkel bis auf 0.01° und noch weniger erreicht werden kann, ist die Vornahme derartiger Versuche möglich geworden. Ich habe dieselben im Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt, unter Benutzung eines mit Lippich'schem Polarisator versehenen Halbschattenapparates aus der Werkstatt von F. Schmidt und Haensch. Das Instrument besass einen Theilkreis von 3 dm Durchmesser und doppelte Trommelablesung auf 0.001°; die eingelegte Flüssigkeitsröhre hatte 3.9990 dm Länge und war mit Wasserbadmantel versehen, vermittelst dessen man bei allen Versuchen die constante Temperatur 20° herstellte. Eine etwaige durch Druck auf die Verschlussplatten erzeugte Störung der Gleichbeschattung des Gesichtsfeldes, welche bei einem so empfindlichen Apparate leicht Fehler verursachen kann, habe ich stets sorgfältig vermieden.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensc. in Wien, Bd. 85, 268. — Zeitschr. für Instrumentenkunde II, 167.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Instrumentenkunde II, 121.

Als Lichtquelle diente die von Landolt<sup>1)</sup> angegebene Natriumlampe, und es wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass immer vor oder nach jeder Einstellung bei gefüllter Röhre die zugehörige Nullpunktsbestimmung erfolgte, um einer gleichen Beschaffenheit der Beleuchtungsflamme möglichst sicher zu sein. Als Beispiel der bei Feststellung der Drehungswinkel erreichten Genauigkeit theile ich im Folgendem eine Beobachtungsreihe vollständig mit.

Leeres Rohr				Gefülltes Rohr				Erhaltener Durchgangswinkel	
Halbkreis I		Halbkreis II		Halbkreis I		Halbkreis II			
Scala B	Scala A	Scala A	Scala B	Scala B	Scala A	Scala A	Scala B		
177.574	177.583	357.601	357.589	171.298	171.311	351.314	351.305	6.280°	
585	593	593	584	298	311	333	325	6.273	
564	573	606	594	301	315	328	318	6.259	
561	572	571	559	305	319	315	306	6.255	
561	572	571	559	305	319	317	307	6.254	
569	579	57	565	294	307	311	301	6.269	
Mittel		Mittel		Mittel		Mittel		Mittel	
177.569	177.5786	357.5863	357.575	171.3001	171.3136	351.3196	351.3103	6.266	
177.5735		357.5801		171.3068		351.3149			

Somit ergiebt sich für den Ablenkungswinkel in:

Halbkreis I

$$\alpha_D = 6.2667^\circ$$

Halbkreis II

$$\alpha_D = 6.2652^\circ$$

Also im Mittel:

$$\alpha_D = 6.2660^\circ$$

Ferner berechnet sich:

- als mittlerer Fehler einer Bestimmung . . .  $\pm 0.0107^\circ = 38$  Sec.
- » » » des Resultats . . . .  $\pm 0.0053^\circ = 19$  »
- » wahrscheinlicher Fehler einer Bestimmung  $\pm 0.0072^\circ = 26$  »
- » » » des Resultats . . .  $\pm 0.0036^\circ = 13$  »

Die specifischen Gewichte der Lösungen wurden mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers von ungefähr 15 cbcm Inhalt bei der Temperatur 20° bestimmt, wobei die Abweichungen erst in der fünften Decimalstelle aufraten. Bei den grössten Verdünnungen sinkt das specifische Gewicht, wenn dasselbe auf Wasser von 4° als Einheit bezogen wird, unter 1. Endlich ist noch zu bemerken, dass sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt worden sind.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Instrumentenkunde IV, 390.

## I. Weinsäure.

Wie die früheren Versuche von Biot, Arndtsen u. A. gezeigt haben, nimmt die specifische Rotation der Weinsäure in wässerigen Lösungen mit steigender Verdünnung in erheblichem Grade zu. Bezeichnet  $q$  den Prozentgehalt an Wasser, so stellt sich nach Arndtsen<sup>1)</sup> die Änderung in Bezug auf den Strahl  $D$  durch die Formel

$$[\alpha] = 1.950 + 0.1393 q$$

dar, welche zwischen den Grenzen  $q = 50$  bis  $95$  und für die Temperatur  $25^{\circ}$  gilt. Verdünntere Lösungen als solche mit 5 pCt. Säure sind nicht geprüft worden. Zu den Versuchen wurde Weinsäure benutzt, welche durch mehrmaliges Umkristallisiren gereinigt worden war. In folgender Tabelle sind die Resultate der verschiedenen Beobachtungsreihen zusammengestellt:

Versuch	Weinsäure $p$	Wasser $q$	$d_{4}^{20}$	$\alpha_{D}^{20}$ für $l = 3.999 \text{ dm}$	$[\alpha]_{D}^{20}$ $= \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$
I	4.7161	95.2839	1.01993	2.731°	14.198°
II	3.0893	96.9107	1.01254	1.785	14.270
III	2.2339	97.7661	1.00858	1.304	14.472
IV	1.2586	98.7414	1.00405	0.740	14.651
V	0.5771	99.4229	1.00098	0.360	15.584
VI	0.3471	99.6529	0.99986	0.226	16.284

Aus den angeführten Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass die specifische Drehung der Weinsäure sich bis zu der grössten Verdünnung immerfort vermehrt und zwar in derselben regelmässigen Weise, wie es bei den concentrirteren Lösungen der Fall ist.

## 2. Nicotin.

Bei dieser Substanz, welche im reinen Zustande die specifische Rotation  $[\alpha]_{D}^{20} = 161.55$  nach links besitzt, findet nach den Untersuchungen Landolt's<sup>2)</sup> bei steigendem Wasserzusatz eine rasche Abnahme des Drehungsvermögens statt, welche keinem einfachen Gesetze folgt und sich durch eine stark gekrümmte Curve darstellt. Der Verlauf derselben wurde von Landolt bei einer Reihe von Lösungen ermittelt, deren Gehalt an Nicotin von 90 bis zu 9 pCt: heruntersank.

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. (3) 54, 403.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 321.

Nicotin mischt sich bekanntlich mit Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, was auf die Bildung von Hydraten hindeutet. Stellt man verdünntere Lösungen als etwa zwanzigprocentige dar, so tritt bei dem Zusatz von Wasser stets eine Trübung der Flüssigkeit ein, welche nach längerem Stehen wieder verschwindet. Man kann, wie ich fand, die Klärung beschleunigen, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig auf etwa  $40^{\circ}$  erwärmt; beim Abkühlen trübt sie sich jedoch von Neuem und ebenso tritt Trübung ein, wenn man die Temperatur bis etwa  $50^{\circ}$  steigert. Es zeigt sich dann eine sehr hübsche Erscheinung. Anfangs bilden sich weisse Wölkchen, die beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwinden, bei weiterer Erhöhung der Temperatur jedoch zunehmen, so dass zwischen  $50$  und  $60^{\circ}$  die ganze Flüssigkeit milchig getrübt ist. Beim Abkühlen auf oder unter  $50^{\circ}$  verschwindet die Trübung wieder vollständig. Hatte man jedoch bis über  $70^{\circ}$  erhitzt, dann theilt sich, namentlich bei concentrirteren (20 bis 30 pCt. Nicotin enthaltenden) Lösungen, die Flüssigkeit in zwei Schichten, von welchen die untere Nicotin, die obere Wasser ist, welches jedoch noch Nicotin gelöst enthält. Sehr verdünnte Lösungen trüben sich nicht beim Erwärmen. Offenbar hängt die ganze Erscheinung mit der Hydratbildung<sup>1)</sup> zusammen, und es scheint, dass letztere eine gewisse Zeit beansprucht, dass aber die Hydrate sehr unbeständig sind und bei Temperaturen über  $50^{\circ}$  C. wieder zerstetzt werden, und zwar um so leichter, je grösser, innerhalb gewisser Grenzen, die Concentration ist. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht steht die Thatsache, dass sich das Drehungsvermögen wässriger Nicotinlösungen bei längerem Stehen anfangs erheblich vermehrt, dann aber constant wird. Zur Erläuterung dieses Verhaltens möge folgender Versuch hier angeführt werden.

Eine wässrige Nicotinlösung, welche 20.1694 g Nicotin in 100 Theilen enthielt ( $d_4^{20} = 1.01487$ ), wurde gleich nach ihrer Herstellung auf ihr Drehungsvermögen geprüft, hierauf im Beobachtungsrohre längere Zeit stehen gelassen und zwischendurch wiederholt untersucht. Hierbei wurden nachstehende Resultate gewonnen:

	$\alpha_D^{20}$ für $l = 3.999^{\text{dm}}$	[ $\alpha$ ] $^{20}$
Unmittelbar nach Herstellung der Lösung	7.188 $^0$	87.812 $^0$
Nach 12 Stunden . . . . .	7.623 $^0$	93.126 $^0$
Nach 18 Stunden . . . . .	7.903 $^0$	96.547 $^0$
Nach 48 Stunden . . . . .	7.904 $^0$	96.559 $^0$

<sup>1)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass sich dieser Versuch recht gut in Vorlesungen zur Demonstration der Bildung und Zersetzung von Hydraten verwenden liesse.

Die specifische Drehung des Nicotins bei grossen Verdünnungen wurde aus folgenden Lösungen abgeleitet:

Versuch	Nicotin <i>p</i>	Wasser <i>q</i>	$d_{4}^{20}$	$\alpha_{D}^{20}$ für $l = 3.999\text{dm}$	$[\alpha]_D^{20}$
I.	4.0289	95.9711	1.00115	12.425°	77.030°
II.	2.0125	97.9875	0.99984	6.266°	77.870°
III.	1.3244	98.6756	0.99926	4.143°	78.283°
IV.	0.8826	99.1174	0.99908	2.797°	79.319°

Es zeigt sich somit, dass auch hier keine Constanze der specifischen Reaction eintritt, sondern dieselbe, wenn auch in geringem Grade, mit der zunehmenden Wassermenge sich vergrössert. Die Drehungscurve, welche nach den Beobachtungen von Landolt zuerst stark abfällt, scheint daher gegen ihr Ende zu wieder etwas zu steigen. Welcher Mischung von Nicotin und Wasser das kleinste Drehungsvermögen zukommt, müsste durch weitere Versuche festgestellt werden.

### 3. Rohrzucker.

Nach den Beobachtungen von Schmitz<sup>1)</sup> und Tollen<sup>2)</sup> erfährt der Rohrzucker bei steigendem Wassergehalt der Lösungen eine schwache Vermehrung seiner specifischen Rotation. Der letztere For- scher hatte aus der Untersuchung von 17 Lösungen, deren Procent- gehalt an Zucker (*p*) zwischen den Grenzen 3.8 und 69.2 sich be- wegte, die Formel:

$$[\alpha]_D = 66.386 + 0.015035p - 0.0003986p^2$$

abgeleitet, welche die Versuchsresultate bis auf einige Einheiten in der zweiten Decimale wiedergiebt. Diese Formel zeigt die Eigenthümlichkeit, dass wenn man die Werthe für *p* von etwa 70 pCt. an kleiner werden lässt, sie der allmählichen Zunahme der specifischen Drehung bis zu dem Zuckergehalte von 18.86 pCt. anfangs vollständig folgt, dann aber von dieser Grenze an für noch geringere Concentrationen wieder abnehmende Zahlen liefert. So erhält man beispielsweise:

für <i>p</i> = 70	$[\alpha]_D = 64.485^{\circ}$
» 60	» 65.853°
» 50	» 66.141°
» 40	» 66.349°
» 25	» 66.513°
» 18.86	» 66.528°
» 10	» 66.496°
» 5	» 66.451°

<sup>1)</sup> Schmitz, Diese Berichte X, 1414.

<sup>2)</sup> Tollen, Diese Berichte X, 1403.

Ob wirklich eine solche Abnahme der specifischen Rotation in den verdünnten Lösungen stattfindet, hat bis jetzt nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. Tollens, welcher hierüber<sup>1)</sup> Versuche angestellt hat, lässt die Frage unentschieden; er schliesst aus seinen Beobachtungen an 5 bis 1 prozentigen Lösungen nur, dass bei diesen mit zunehmender Verdünnung eher eine kleine Verminderung der Drehung constatirt werden könne, als eine Vermehrung.

Einige Versuche, die ich mit Lösungen anstellte, deren Gehalt bis zu 0.2 Procent herunterging, haben folgende Resultate ergeben:

Versuch	Rohrzucker	Wasser	$d^{\frac{2}{4}}$	$\alpha_D^{20}$ für $l = 3.999_{dm}$	$[\alpha]_D^{20}$ $= \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$
	$p$	$q$			
I.	3.6589	96.3411	1.01256	9.857°	66.531°
II.	2.0536	97.9464	1.00633	5.486°	66.382°
III.	1.0131	98.9869	1.00224	2.680°	66.002°
IV.	0.3201	99.6799	0.99956	0.837°	65.415°
V.	0.2222	99.7778	0.99919	0.579°	65.213°

Hier nach dürfte in der That eine Abnahme der specifischen Rotation mit der Verminderung des Zuckergehaltes in diesen verdünnten Lösungen nachgewiesen sein, und zwar erfolgt dieselbe ziemlich regelmässig.

Vergleicht man die obigen Resultate mit denjenigen, welche die Tollens'sche Formel liefert, so zeigt sich (vergl. die folgende Tabelle), dass die letzteren um so mehr abweichen, je geringer die Concentrationen sind. Die Formel scheint also die Verminderung noch nicht in genügend starkem Grade auszudrücken.

$p$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	Rechnung —
	beobachtet	berechnet	Beobachtung
3.6589	66.531°	66.436°	- 0.095°
2.0536	66.382°	66.415°	+ 0.033°
1.0131	66.002°	66.401°	+ 0.399°
0.3201	66.415°	66.391°	+ 0.976°
0.2222	66.213°	66.389°	+ 1.176°

Als Resultat sämmtlicher bei Weinsäure, Nicotin und Rohrzucker erhaltenen Beobachtungen ergiebt sich, dass die specifische Rotation aller dieser Substanzen auch in den grössten Verdünnungen noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1751.

immerfort eine Zu- oder Abnahme erleidet und dass nirgend ein Constantwerden derselben zu erkennen ist.

Von den drei anfangs erwähnten Hypothesen über die Ursache der Veränderlichkeit des Rotationsvermögens durch den Einfluss inaktiver Medien können daher jedenfalls die zwei ersten als unzulässig bezeichnet werden, während die dritte den Beobachtungen mindestens nicht widerspricht.

**395. W. Markownikoff und J. Spady: Zur Constitution der Kohlenwasserstoffe,  $C_nH_{2n}$ , des kaukasischen Petroleums.**

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ungeachtet dessen, dass im hiesigen Laboratorium verschiedene Derivate der Naphtene dargestellt worden sind, so haben dieselben, in Folge der Schwierigkeit, auf welche man bei ihrer Untersuchung stösst, doch noch wenig zur Aufklärung der Constitution dieser wegen ihres eigenthümlichen Verhaltens in vielen Beziehungen interessanten Kohlenwasserstoffe beigetragen. Beilstein und Kurbatow betrachten dieselben als Hexahydrobenzolderivate, während Markownikoff und Ogleblin sie als eine neue selbständige Reihe angesprochen haben. Beide Ansichten stützen sich hauptsächlich auf das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe gegen Salpetersäure. Beilstein und Kurbatow zeigten, dass bei der Behandlung des Octonaphbens mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure Trinitroetaxytol entsteht. Markownikoff und Ogleblin fanden bei der Wiederholung dieser Reaction mit Octonaphthen und Nonaphthen, dass die Ausbeute an Trinitroxytol und Trinitromesitylen äusserst gering ist. Um sich erklären zu können, wie eine und dieselbe Reaction zu verschiedenen Schlüssen führen konnte, muss man sich der damals bekannten Thatsachen erinnern, welche über das Verhalten der Hexahydrobenzolderivate gegen Salpetersäure und ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure bekannt waren. Bezüglich des Hexahydrobenzols und des Hexahydrotoluols sagt Wreden, dass das erstere bei anhaltendem Erwärmern mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzol liefert, er giebt aber nichts über die Ausbeute an; Hexahydrotoluol reagirt in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure nicht; beim Erwärmen verbrennt es vollständig zu Kohlensäure und Wasser<sup>1)</sup>). Ueber das Hexahydroxylol sind ebenfalls keine Angaben bezüglich der Ausbeute an Trinitroxylol vorhanden. Dagegen sagt Baeyer<sup>2)</sup>, dass das Hexahydromesitylen durch gelindes

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 162 — 163.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 275.