

Auszug aus §. Der im letzten Absatz erwähnten Commission wird auch die Vorberathung des Antrags überwiesen, welchen Hr. v. Loeben in der Generalversammlung vom 16. December 1904 gestellt hat (vergl. diese Berichte 37, 4767—4768 [1904]).

Der Vorsitzende:

J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:

W. Will.

Mittheilungen.

6t. P. Walden:

Ueber das Drehungsvermögen optisch-activer Körper.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 9. December 1904.]

(Eingegangen am 16. December 1904.)

Hochgeehrte Anwesende!

Der Zufall, dieser grosse Förderer aller physikalischen Neuerheiten, befähigte mich — sagt Biot — »die Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes in amorphen, organischen Körpern erstmalig zu beobachten. Damit vollzog Biot 1815 eine Entdeckung, die zeitlich zusammenfällt mit dem Entstehen der Molekulartheorie und in der Folgezeit das erfolgreichste Hülffsmittel geworden ist, um den Bau der Moleküle geistig zu erschauen und körperlich zu versinnbildlichen. In den Händen besonders begnadeter Forscher bat das optische Drehungsvermögen als eine wissenschaftliche Wünschelruthe gedient, mit deren Hilfe Verborgenes enthüllt und neue Wasseradern dem Strome des Wissens zugesfübt worden sind.

Das optische Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze einerseits, die Mitscherlich'sche Beobachtung der gleichen Krystallformen des weinsauren und des inactiven traubensauren Natrium-Ammoniums andererseits sind die Triebfedern, welche einen Pasteur (1848) veranlassen, seine denkwürdigen Forschungen über den Zusammenhang der Hemiedrie und Asymmetrie der Krystalle mit der optischen Drehung zu unternehmen; daran schliesst Pasteur seine klassischen Methoden der Spaltung racemischer Formen, d. h. der Synthese optisch activer Substanzen aus den zugehörigen inactiven Körpern. Und wiederum geben

das Drehungsvermögen, welches Wislicenus (1868) an der Fleischmilchsäure entdeckt hatte, sowie die daran geschlossene Bemerkung von Wislicenus, dass diese Thatsachen uns dazu zwingen, zu einer Lagerung der Atome im Raume die Zuflucht zu nehmen, directe Veranlassung dafür, dass J. H. van't Hoff 1874 seine Vorstellungen über die »Lagerung der Atome im Raume« erstmalig entwickelt.

Wir erkennen, dass das optische Drehungsvermögen genetisch mit der Stereochemie verknüpft ist. Jede weitere Etappe in der Entwicklung des Ersteren bedeutet auch eine neue Etappe in dem Werdegang der Letzteren und, umgekehrt, jede Grossthat in der Stereochemie bedeutet einen Markstein in der Lehre vom Drehungsvermögen.

Blicken wir rückwärts, so müssen wir beim Jahre 1879 verweilen; es erscheint ein Werk, das erstmalig das ganze Gebiet des optischen Drehungsvermögens erschöpfend behandelt und zugleich die Grundlagen der Stereochemie bezw. das active, asymmetrische Kohlenstoffatom eingehend würdigt: »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen« von H. Landolt. Ein Meister der exacten Forschung lehrt seinen starken und stützenden Arm der jungen und so unzweideutig abgelehnten Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, weist an dem damals über optische Activität vorliegenden Thatsachenmaterial die Richtigkeit jener Lehre nach und wirkt ermunternd auf alle Kleinmütigen und Arbeitsfreudigen.

Doch wie schnell ändert sich das Bild! Kaum zehn Jahre später, 1887, eröffnet sich für die Stereochemie eine Epoche ihrer schönsten Bestätigungen: Emil Fischer beginnt seine experimentellen Studien über die Synthese der Zucker und schafft eines der glänzendsten Kapitel der organischen Chemie überhaupt. Die Lehre vom optischen Drehungsvermögen aber führt eine selten ergiebige Ernte heim und speichert in ihrer Schatzkammer die mannigfältigsten optisch wirk samen Substanzen auf!

Heute feiert die Lehre von der »Lagerung der Atome im Raume« ihr dreissigjähriges Jubiläum, und die Lehre vom »optischen Drehungsvermögen« begeht auch ihrerseits ein Fest: sind doch fünfundzwanzig Jahre verstrichen, seit Landolt's berühmtes Werk erschien. — Die Lehre vom optischen Drehungsvermögen, in der Rolle der älteren Schwester, gedenkt der gemeinsamen Interessen, und, indem sie über die Leistungen und den Rum der jüngeren Schwester sich freut, richtet sie ihren Blick in die Ferne, fragend: welches wird der Weg sein, den die Stereochemie künftig wandeln wird, und welche neuen experimentellen Errungenschaften wird sie machen? Es ist gewiss, dass jede neue Phase in der Entwicklung der Stereochemie dem

optischen Drehungsvermögen zu Gute kommen muss, dass das Letztere vererbt, ohne zu säen«, und dass es trotz alledem immer wieder um Mitwirkung angegangen werden wird.

Als ich der ehrenvollen Aufforderung des Vorstandes dieser so hoch angesehenen Gesellschaft seiner Zeit willig Folge gab und »das optische Drehungsvermögen« zum Gegenstand meines zusammenfassenden Vortrages wählte, gesebah es mit Rücksicht auf den Ehrentag der Stereochemie und den Gedenktag des optischen Drehungsvermögens. Doch erst nachher bin ich mir bewusst geworden, ein wie schwierig zu bewältigendes Gebiet ich betreten und wie enorm mannigfaltig und umfangreich das vorliegende Thatsachenmaterial ist. Schliesslich habe ich's in meiner Art zu meistern versucht. Die Bewunderung, welche mich mehr als ein Jahrzehnt für das optische Drehungsvermögen und die Stereochemie erfüllt hat, galt gerade dieser Manigfaltigkeit, die durch die verschiedensten äusseren Factoren bedingt ist. Und ich hege die Ueberzeugung, dass wir in dem Drehungsvermögen eine Eigenschaft besitzen, deren Bedeutung und Verwendung trotz — oder auch wegen — der kaum übersehbaren Fülle von That-sachenmaterial noch nicht ausreichend erkannt worden ist.

Natur und Zahl der optisch-activen Stoffe.

Bekanntlich war Terpentinöl diejenige Flüssigkeit, an welcher (1815) Biot die optische Activität amorpher, organischer Substanzen entdeckte; alsdann beobachtete er dieselbe Eigenschaft noch an den wässrigen Lösungen von Weinsäure und Zucker. Diese drei Körper bilden auch das wesentliche Material, mit dessen Hülfe Biot bis 1860 die Gesetze des Drehungsvermögens physikalisch aufbaute und seine physiko-chemischen Studien über die Lösungen vollführte.

Seebeck (1816) bestätigte die neue Entdeckung und erweiterte diese drei historischen Objecte durch verschiedene Campher und ätherische Oele.

Bereits 1835 konnte Biot einen stattlichen Zuwachs constatiren¹⁾; er äussert sich folgendermaassen:

»Unter den organischen Verbindungen findet man grosse Klassen, welche — falls sie nicht gänzlich des Drehungsvermögens beraubt sind, was zu beaupten gewagt sein dürfte — wenigstens ein solches nur in relativ sehr schwachen Graden besitzen: es sind dies die deutlich alkalischen oder sauren Stoffe, die nichtflüchtigen Oele, die Producte der Gährung. Andere Klassen dagegen scheinen im allgemeinen diese Eigenschaft in mehr oder weniger scharf ausgeprägter Form zu besitzen, zuweilen jedoch in sehr deutlicher Weise: es sind dies die

¹⁾ Biot. Mémoire de l'Acad. 15, 138.

ätherischen Oele, die Campher (natürliche und künstliche), verschiedene Arten von Gummi und Zuckern, die Säfte der Früchte Unter den Producten des animalischen Lebens habe ich diese Eigenschaft gefunden im Milchzucker und den Secretionen, welche ihn enthalten, im Eiweiss und in der Gelatine«.

Eine neue, grosse Klasse activer Körper wurde seit 1843 von Bouchardat¹⁾ in den Pflanzenalkaloïden erschlossen; es ist bekannt, welche Bedeutung diese stark drehenden und basischen Körper (Chinaalkaloïde u. a.) für den Fortgang der Studien Pasteur's und für die Spaltung der racemischen Säuren in die activen Componenten überhaupt gehabt haben.

Als J. H. van't Hoff²⁾ im Jahre 1874 sein Gebäude der Stereochemie errichtete, verfügte er über ca. 30 optisch-active Körper, deren Constitution mehr oder weniger geklärt war.

Als 1877 H. Landolt³⁾ seine fundamentalen »Untersuchungen über optisches Drehungsvermögen« veröffentlichte, konnte er eine Schaar von ungefähr 120 natürlichen, organischen Substanzen aufführen, während die Zahl sämmtlicher, activer Derivate etwa ebensoviel betrug, — insgesamt waren es ca. 240 Körper.

Zwei Jahre darauf (1879), in seinem Buch »Das optische Drehungsvermögen«, konnte Landolt⁴⁾ bereits 140 natürliche, active Substanzen, oder zusammen mit den activen Derivaten gegen 300 optisch-active Kohlenstoffverbindungen registriren.

Im Jahre 1898, bei der Neuauflage dieses »Standardwork«, gelangte Landolt⁵⁾ bei der neuen Zählung der activen Individuen zu der »Bevölkerungsziffer« von über 700 benannten, drehenden Substanzen.

Gegenwärtig (1904), 30 Jahre nach der Begründung der Raumchemie und 25 Jahre seit dem Erscheinen von Landolt's Werk, führt uns eine schnelle Ueberschlagsrechnung zu etwa 750 rechts- und links-drehenden, und etwa 100 racemischen Formen, insgesamt mit den Derivaten — über 900 activen Körpern. Es sind nicht allein Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs, sondern auch neue, active, asymmetrische Elemente sind hinzugereten: der fünfwerthige Stickstoff (Le Bel, Pope, Wedekind u. A.), der vierwerthige Schwefel (Pope, Smiles), das vierwerthige Selen (Pope) und das vierwerthige, active Zinnatom (Pope).

¹⁾ Bouchardat, Ann. chim. phys. [3] 9, 213 [1843].

²⁾ Archiv. Néerland. 9, 447 [1874]. ³⁾ Ann. d. Chem. 189, 248 [1877].

⁴⁾ Optisches Drehungsvermögen, S. 14 [1879].

⁵⁾ Optisches Drehungsvermögen, S. 35 [1898].

Diese knappe Statistik ist überaus beredt; sie zeigt uns, wie der vor drei Jahrzehnten von J. H. van't Hoff errichtete, mit nur wenigen chemischen Individuen rechnende, wissenschaftliche Bau noch heute für immerfort zuströmende und dem Tausend sich nähernde Insassen Fassungsraum hat, wie er noch heute tragfähig ist, wo neue, active Elemente einen Aufbau erfordert haben. Die Raumchemie beschäftigt noch heute — und heute noch mehr als einst — eine unermüdliche Schaar von Forschern, und dieses Interesse ist ein sicheres Kennzeichen für die bestrickende Kraft und für die Wahrscheinlichkeit, die der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoff innewohnen.

Im Zusammenhang mit dem enormen Anwachsen der Zahl der optisch-active Individuen und der Vermehrung der Arten derselben ist auch das Arbeitsmaterial für die Untersuchung des Drehvermögens und sind auch unsere Kenntnisse über Drehungsgrößen entsprechend erweitert worden. Hierbei sind wir immer mehr vom Einfachen zum Complicirten vorgeschritten. Die mannigfältigsten Stoffe sind in den Beobachtungskreis getreten; die Grenzen der Drehungsgrößen erreichen einerseits den Werth $[\alpha]_D = +900^\circ$ (Parasantonid), andererseits die Linksdrehung $[\alpha]_D = -500^\circ$ (uranyläpfelsaures Natrium); die Rolle der Temperatur, der Einfluss der verschiedenen Radicale, die Frage nach der Mitwirkung des Lösungsmittels, nach der Bedeutung der Concentration und der Lichtart, — all' dies hat an dem vermehrten Untersuchungsmaterial, dank der unermüdlichen Arbeit vieler Forscher und den neu geschaffenen Messapparaten, sowie den neu erschlossenen physikalisch-chemischen Methoden, von neuen Gesichtspunkten aus untersucht werden können.

Mathematischer Ausdruck für das Drehungsvermögen.

Der Entdecker des optischen Drehungsvermögens, Biot, entwickelte bereits 1835¹⁾) einen Ausdruck, welcher uns die Verwendung dieser Eigenschaft zur Charakterisirung jeder activen Substanz ermöglichen sollte: er gab uns die Bezugseinheiten. Biot bezeichnete: mit α — den beobachteten Drehungswinkel, mit e — die Dicke der verwandten Flüssigkeitsschicht in Millimetern, mit ε — die Substanzmenge pro Gewichtseinheit der Flüssigkeit (oder Lösung), mit δ — die Dichte dieser Flüssigkeit; alsdann ist nach dieser Bezeichnung die für jede Substanz charakteristische und constante Drehung:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{e \cdot \varepsilon \cdot \delta} = \text{Const.},$$

d. h. der Drehungswinkel, welcher auf die Einheit der Gewichtsmenge, der Dichte und der Schichtendicke (= 1 mm) bezogen ist. Diesen

¹⁾ Biot, Mémoire de l'Acad. 13, 116 [1835].

Werth bezeichnet Biot als »la force de rotation moléculaire«, oder später als »le pouvoir rotatoire moléculaire«, auch »le pouvoir rotatoire spécifique«; der Ausdruck hiess demnach das Biot'sche Gesetz vom molekularen (constanten) Drehungsvermögen.

Je nach der Lichtart ist nun die Drehung veränderlich, in Folge dessen multiplicirt Biot¹⁾ den Winkel α mit dem Factor m, also

$$[\alpha] = \frac{m \cdot z}{z \cdot e \cdot \delta}.$$

Da nach dieser Berechnungsart die »molekulare Drehung« kleine Grössen ergiebt, so führt Biot²⁾ in der Folge die Multiplication mit 100 ein, d. h. er bezieht das Drehungsvermögen auf eine Schichtendicke von 100 mm = 1 dm, und bezeichnet es als »le pouvoir rotatoire moléculaire pour 100 millimètres«.

Noch 1863 wird dieser Ausdruck in dem damals bekanntesten »Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie«³⁾ als »spezifische Drehkraft oder Molekularrotationsvermögen« bezeichnet, — und noch bemerkenswerther ist es, dass in einem modernen französischen Lehrbuch⁴⁾, also in unseren Tagen, jener Ausdruck noch immer als »le pouvoir rotatoire moléculaire« charakterisiert und das Biot'sche Gesetz von der Constanze des Drehvermögens benannt wird.

Es liegt nun auf der Hand, dass die von Biot gewählte Bezeichnung »molekulares Drehungsvermögen« nicht berechtigt ist, wenn wir die verschiedenen activen Stoffe bei der Schichtendicke von 1 mm und der hypothetischen Dichte = 1 untersuchen; die auf diese Dichte reducirete Volumeinheit verschiedener Substanzen enthält ja nicht die gleiche Anzahl Molekülen. Schon 1850 wies Wilhelmy⁵⁾ auf diesen Umstand hin und schlug vor, 1. die nach der Biot'schen Formel erhaltenen Zahlen mit dem Molekulargewicht zu multiplizieren, oder 2. den Molekulargewichten proportionale Mengen der verschiedenen Stoffe bei gleicher Temperatur und auf gleiche Volumina möglichst indifferenter Lösungsmittel zu verteilen, — die durch derartige Lösungen erhaltenen Drehungen würden alsdann unmittelbar das gegenseitige Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen angeben.

¹⁾ Biot, Comp. rend. 15, 621, 695 [1842].

²⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3] 59 [1860].

³⁾ Vergl. Buff, Kopp und Zamminer, Lehrbuch der physikal. und theoret. Chemie 1, 387 [1863].

⁴⁾ Vergl. z. B. Fousserai, Polarisation rotatoire, S. 108 [1893].

⁵⁾ Poggend. Annal. d. Phys. u. Chemie [1] 81, 527 [1850].

Die Bedenken und Vorschläge Wilhelmy's wurden erst 1871 von Krecke¹⁾ eingehend gewürdigt und verworfen; erst seit Krecke begann man, das molekulare Drehungsvermögen von dem spezifischen Drehungsvermögen streng zu unterscheiden. Als Letzteres wird der nach Biot berechnete Werth bezeichnet, d. h.

$$\text{spec. Drehung} = [\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d_1} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d} = \frac{100 \cdot \alpha \cdot v}{l \cdot g};$$

hierin bedeuten:

α der abgeles. Drehungswinkel,

l die Rohrlänge in Decimetern,

d_1 das spec. Gewicht der homogenen, flüssigen, activen Substanz,
 d das spec. Gewicht der Lösung.

p den Procentgehalt (an activer Substanz) der Lösung,

c ($= p \cdot d$) die Concentration (auf 100 ccm) der Lösung,

v Gramm activer Substanz auf v cem der Lösung.

Nach Krecke ist das molekulare Drehungsvermögen für die Substanz vom Molekulargewicht m oder $M^2)$:

$$[m] = [M] = \frac{[\alpha] \cdot m}{100} = \frac{[\alpha] M}{100},$$

d. h. die Drehung, welche auftreten müsste, wenn in der Raumeinheit (1 ccm) ein Mol des activen Stoffes enthalten wäre und die untersuchte Schicht eine Dicke von 1 mm besitzt.

Daneben wird gelegentlich noch der zweite Vorschlag Wilhelmy's verwendet und als molekulares Drehungsvermögen diejenige Drehung bezeichnet, welche erhalten wird, wenn 1 Mol oder dessen Bruchtheile in einem Liter gelöst worden sind³⁾.

Schliesslich erwähnen wir noch des Versuches von Ph. A. Guye⁴⁾, eine neue Constante, die sog. molekulare Deviation (la déviation moléculaire) einzuführen:

$$[\delta] = \frac{3}{l} \sqrt{\frac{M}{d}}.$$

Nur des historischen Interesses wegen sei dieser Ausdruck angeführt, da er keinerlei besondere Vorzüge vor den älteren Formeln besitzt, seine Grundlagen nicht einwandsfrei sind⁵⁾ und er bisher keine Verwendung gefunden hat⁶⁾.

¹⁾ Krecke, Arch. Néerland. 6, 354 [1871]; s. a. Joam. für prakt. Chem. [2] 5, 12 [1872].

²⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, S. 6 [1898].

³⁾ Vergl. z. B. Haller, Compt. rend. 108, 109, 110, 112.

⁴⁾ Ph. A. Guye, Compt. rend. 116, 1453 [1893]; 120, 876 [1895].

⁵⁾ Aignan, Compt. rend. 120, 723 [1895].

⁶⁾ Vergl. auch Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1898.

Ebenfalls nur theoretisches Interesse besitzt ein Versuch Kanonnikoff's¹⁾), die optische Drehung mit der Lichtbrechung zu verknüpfen:

$$\frac{\alpha - \alpha_1}{\varphi - \varphi_1} = A = \text{Const.},$$

worin α und α_1 die für zwei beliebige Concentrationen des activen Stoffes beobachteten Drehungswinkel, φ und φ_1 die denselben Lösungen zukommenden Winkel für das Minimum der Ablenkung des gebrochenen Strahles bedeuten. Falls die eine Lösung unendlich verdünnt ist, d. h. das reine Lösungsmittel wird, alsdann wandelt sich der Ausdruck um²⁾ in:

$$\frac{\alpha}{\varphi - \varphi_1} = A.$$

Ferner ist

$$[\alpha]_D = x \cdot A,$$

d. h. x wird eine für jedes Lösungsmittel charakteristische Constante, während A eine für jeden activen Stoff charakteristische Grösse ist.

Panormoff²⁾ zeigte, dass beiden Formeln keine Constanze kommt — A und x erwiesen sich veränderlich mit der Concentration und abhängig von den beiden Lösungsgenossen.

Ueber die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens.

Der vorangeschickte historische Rückblick veranschaulichte uns die Wandlungen, welche die mathematische Formulirung und die Bezeichnung des Drehvermögens im Laufe der Zeiten erfahren haben. Es sei jedoch noch an eine andere Wandlung erinnert, welche viel tiefgehender ist, weil sie zugleich mit dem Wesen des Drehvermögens engstens verknüpft werden muss. Ich meine die Wandlung, welche das sogenannte »Biot'sche Gesetz« durchgemacht, wonach jener Ausdruck $[\alpha] = \frac{\alpha}{e \cdot \epsilon \cdot \delta} = \frac{\alpha}{1 \cdot d} = \text{Const.}$ eine für jede gegebene active Substanz constante Grösse sein sollte, die nur von der Zahl der Molekülen jener Substanz abhängig, weil ausschliesslich an die Molekel geknüpft ist.

In der Entwicklungsgeschichte unserer physikalisch-chemischen Kenntnisse begegnen wir oft der Thatsache, dass neue Naturgesetze und Gesetzmässigkeiten anfänglich durch die einfachsten Verhältnisse beherrscht erscheinen, in die einfachste mathematische Form sich

¹⁾ Kanonnikoff, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. **20**, 571, 686 [1888]; **22**, 85 [1890]; **23**, 367 [1891].

²⁾ Panormoff, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. **26**, 193 [1884]; **35**, 678 [1903].

kleiden lassen. Ein eigenbümmlicher Zufall begünstigt die Entdeckung dieser neuen Gesetze, indem er den Forschern Objecte in die Hände spielt, deren Verhalten tatsächlich durch eine einfache Proportionalität zwischen den einschlägigen Factoren vollkommen beschrieben werden kann. In der Folgezeit erweitert sich das Arbeitsmaterial, und neue Messungen zeigen, dass dasjenige, was ursprünglich als eine allgemeine Regel angesehen wurde, nur ein Grenzfall ist; das Naturgesetz wird ein complicirtes, die fragliche Eigenschaft erweist sich abhängig sowohl von den Versuchsbedingungen, als auch von der Eigenart jedes einzelnen Stoffes.

Doch das Einfachste erscheint unserem Geist als das Natürlichste. Wir übersehen jene Complicationen als »Ausnahmen«, um in der ökonomischsten Weise mit der einfachen Regel zu operiren. Und es bedarf wiederholter »Neuentdeckungen« dieser Ausnahmen, damit wir endlich vom Einfachen zum Zusammengesetzten übergehen.

Das optische Drehungsvermögen gibt uns eine Illustration zu dem Gesagten. An dem Rohrzucker entwickelt Biot seit 1816 die Gesetze des »molekularen« (oder specifischen) Drehungsvermögens; der Werth $[\alpha]$ erweist sich als eine Constante, als unabhängig von der Concentration und dem Aggregatzustand, und es resultirt daraus als allgemeines Gesetz, dass für jede Substanz $[\alpha] = \frac{\alpha}{\epsilon \cdot e \cdot \delta} = \text{Const.}$

Der Zufall, welcher mir — wir citiren Biot's eigene Worte¹⁾ — »diese Phänomene unter die Augen geführt hatte, kam endlich nochmals zu Hülfe (1836) . . . Er wies mir eine active Substanz, welche, als eine bisher einzige Ausnahme, ohne Zersetzung sich molekular mit den inaktiven Lösungsmitteln verbindet . . .« Es ist die rechtsdrehende Weinsäure, welche diese Ausnahme repräsentirt, indem ihr Drehungsvermögen sowohl mit der Temperatur als auch in wässrigen Lösungen mit der Verdünnung und ferner in Holzgeist und Alkohol mit der Natur des Lösungsmittels sich veränderlich erweist²⁾. Nach vielen Jahren (1852) entdeckt Biot³⁾, dass die Zahl der Ausnahmen nicht allein auf die Weinsäure beschränkt werden darf: Terpentinöl ist eine weitere Ausnahme, und selbst der Rohrzucker zeigt eine Veränderlichkeit des Drehungsvermögens mit der Temperatur, mit der Concentration und mit dem Lösungsmittel. In seiner letzten Arbeit über das Drehungsvermögen (1860) sah sich Biot⁴⁾ veranlasst, aus-

¹⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3] 59, 9 [1860].

²⁾ Biot, Mém. de l'Acad. 15, 141, 240 [1836]; 16, 229 [1837].

³⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3] 52, 275 [1852]. Jodin (Compt. rend. 58, 613 [1864]) fand eine weitere Ausnahme in der Lävulose.

⁴⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3] 59, 206 [1860].

drücklich hervorzuheben, dass jedes active Individuum mit dem inactiven Solvens molekulare Reactionen giebt, und dass die Bildung dieser neuen Systeme in Lösung durch die Veränderlichkeit der spezifischen Drehung sich kundgiebt. In diesem Schlusswort spricht Biot die Hoffnung aus, dass die künftigen Experimentatoren auch einer anderen Frage genügende Beachtung zuwenden werden, nämlich der besonderen Art der Dispersion, welche jede active Substanz gegenüber dem polarisierten Licht von verschiedener Brechbarkeit besitzt, »denn« — fährt Biot fort — »dies ist eine specifische Eigenschaft der Substanzen . . . und ebenso wesentlich, wie die Existenz des Drehungsvermögens selbst«.

Trotz alledem fuhr man fort, die Rolle des Lösungsmittels für die Grösse und Richtung der spezifischen Drehung einer activen Substanz zu negiren, vorausgesetzt, dass das Solvens optisch inaktiv und »chemisch indifferent« war. Im Jahre 1873 musste diese Rolle auf's neue von Oudemans¹⁾ entdeckt werden (am Cinchonin, Brucin u. a.) — und nunmehr wird diesem Factor die zukommende Bedeutung beigemessen, und erst seit dieser Zeit wird bei der Ermittelung des Drehungsvermögens die Natur des inactiven Lösungsmittels neben der des activen, gelösten Stoffes entsprechend gewürdigt.

Wenn wir gegenwärtig einen Ueberblick machen über alle die Factoren, welche auf die Grösse und Richtung des Drehungsvermögens von Einfluss sind, wenn wir ferner nach den Ursachen dieser Einflüsse forschen wollen, so könnten wir auf zwei Wegen diesem Ziel zustreben: wir könnten dem historischen Werdegang folgen und alle jene Etappen durchmessen, welche nacheinander oder nebeneinander uns die Gesamtsumme der gegenwärtigen Kenntnisse geliefert haben; hierbei hätten wir an der Hand nur einiger weniger activer Substanzen die Rolle rein physikalischer Einflüsse (der Wärme, der Lichtart, der Zeit, der inactiven, indifferenten Solventien, sowie der Concentration) zu durchheilen; ein anderer Weg führt aber von der Gegenwart zurück in die Vergangenheit; wir können von der augenblicklich gegebenen Vielheit der optisch-activen Individuen ausgehen, können zuerst die chemischen Factoren uns vergegenwärtigen, welche aus einem Individuum zu einer Zahl neuer activer Stoffe mit neuen optischen Functionen führen. Mit anderen Worten: wir gehen je von einem gegebenen activen, asymmetrischen C-Atom aus und untersuchen, wie durch rein chemische Eingriffe, durch Substitutionsvorgänge an den vier verschiedenen Atomen oder Radicalen, die Drehung des asymmetrischen Kohlenstoffs sich verändert, welche Reactionen

¹⁾ Oudemans, Ann. d. Chem. 166, 65 [1873].

und Elemente bzw. Radicale die Grösse der Drehung und den Sinn derselben vornehmlich beeinflussen.

Wenn wir dieser Art für die verschiedenen activen Typen den Zusammenhang zwischen der chemischen Ursache und der optischen Wirkung erkannt haben, können wir rückwärts, auf physikalischem Gebiet, bei gleichen Wirkungen ähnliche und gleiche Ursachen suchen, d. h. die verschiedenen Einflüsse auf das Drehungsvermögen auf möglichst wenige und allen Einflüssen gemeinsame Ursachen zurückführen.

Das Drehungsvermögen in homologen Reihen.

Angenommen werden wir den allereinfachsten Verhältnissen zwischen chemischen Factoren und dem Drehungsvermögen begegnen, wenn wir von einem gegebenen activen Individuum, z. B. einer Säure oder einem activen Alkohol, ausgehen und durch einfache Reactionen zu den homologen Körpern aufsteigen. Lässt sich hierbei, gleiche chemische Einwirkung und ganz analog gebaute Radicale vorausgesetzt, eine Wechselbeziehung zwischen diesen Substitutionsvorgängen und der Aenderung des Drehungsvermögens erkennen?

Von Tschugajew¹⁾ ist dieser Parallelismus dahin formulirt worden, dass in homologen Reihen von einem bestimmten Gliede ab die Molekularrotation constant wird, eine weitere Steigerung des Molekulargewichts demnach keine weitere wahrnehmbare Veränderung der Molekularrotation bewirkt.

Schauen wir nach, wie sich das bisher bekannte optische Material dieser Regel anpasst.

I. Einen Aufstieg des molekularen Drehungsvermögens zum Maximum und alsdann Constanze zeigen:

1. die Menthylester der Fettmonocarbonsäuren¹⁾,
 2. die *l*-Amylester der Fettmonocarbonsäuren²⁾,
 3. die einfachen Ester der *d*-Ricinölsäure³⁾,
 4. die acylierten Ricinölsäureester³⁾
 5. die einfachen Ester der Glycerinsäure⁴⁾
 6. die *l*-Amylester der Oxyessigsäuregruppe⁵⁾
 7. die einfachen *l*-Apfelsäureester⁶⁾
- (das Maximum
nicht erreicht?).

¹⁾ Tschugajew, diese Berichte **31**, 360, 1775. 2451 [1898]; Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. **34**, 606 [1902].

²⁾ Guye und Chavanne, Compt. rend. **119**, 906 [1894]; vergl. Tschugajew, l. c.

³⁾ Walden, diese Berichte **36**, 781 [1903].

⁴⁾ Frankland, Soc. **63**, 524, 1417 [1893]; **71**, 270 [1897].

⁵⁾ Walden, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. **30**, 778 [1898].

⁶⁾ Walden, Zeitschr. für phys. Chem. **17**, 245 [1895]; Anschütz und Reitter, ibid. **16**, 493 [1895].

II. Ein Aufstieg zum Maximum mit nachheriger Abnahme des Molekularrotation findet sich bei:

1. den einfachen Weinsäureestern¹⁾),
2. acidylirten *l*-Milchsäureisobutylestern⁴⁾),
3. den Nitroäpfelsäureestern³⁾),
4. den acidylirten *l*-Aepfelsäurediäthylestern⁴⁾),
5. den Acetyläpfelsäureestern⁵⁾.

III. Eine Constanze der Molekularrotation bzw. das erste Glied zeigt ein geringes Maximum, und für die weiteren Reihenglieder ist die Molekularrotation praktisch constant:

1. für die *l*-Amylester der Bromessigsäurereihe⁶⁾,
2. für die *l*-Amylester der Oxalsäurereihe⁶⁾.

IV. Ein Abfall der Molekularrotation vom ersten Gliede an ist nachgewiesen:

1. bei den Santonsäureestern⁷⁾),
2. bei den Parasantonsäureestern⁷⁾),
3. bei den Estern der *d*-Chlorbersteinsäure (Walden)⁸⁾,
4. bei den Estern der *d*-Valeriansäure²⁾,
5. bei den Bornylestern der Ameisensäurereihe⁸⁾,
6. bei den Menthylestern der Benzoësäurereihe⁹⁾,
7. bei den einfachen Estern der activen Milchsäure⁴⁾.

Im allgemeinen sehen wir, dass alle denkbaren Fälle auch realisirbar sind. Selbst bei diesen einfachsten Verhältnissen ergiebt sich schon die Thatsache, dass oft scheinbar geringfügige chemische Eingriffe eine bemerkbare Veränderung in dem optischen Verhalten eines gegebenen activen Typus herbeiführen können: die Regelmässigkeit der homologen Aepfelsäureester (I, 7) wird sofort verändert, wenn wir in das Hydroxyl einen Säurerest bringen (II, 3, 4, 5); wiederum eine andere Regelmässigkeit resultirt, wenn wir dasselbe Hydroxyl durch ein Halogen ersetzen (IV, 3). Der umgekehrte Fall, der Ver-

¹⁾ Pictet: nach Mc Crae, Soc. 81, 1223 [1902], scheinen jedoch zwei Maxima aufzutreten.

²⁾ Guye und Chavanne, Compt. rend. 116, 1454 [1893].

³⁾ Walden, diese Berichte 35, 4362 [1902].

⁴⁾ Wassmer und Guye, Journ. chim. phys. 1, 287 [1903].

⁵⁾ Walden, Zeitschr. für phys. Chem. 17, 245 [1895]; Anschütz und Reitter, ibid. 16, 493 [1895].

⁶⁾ Walden, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 30, 778 [1898].

⁷⁾ Nasini, diese Berichte 13, 2208 [1880].

⁸⁾ Tschugajew, diese Berichte 31, 360, 1775, 2451 [1898]; Minguin und Bollemont, Compt. rend. 134, 608 [1902]; 136, 238 [1903].

⁹⁾ Tschugajew, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 34, 606 [1902].

gleich der Wirkung ein und desselben Substitutionsprocesses, zeigt uns ein ähnliches Bild, so z. B. wirkt die Einführung des activen Amylrestes in verschiedener Weise, je nachdem wir in der Ameisen-säure- oder Oxalsäure-Reihe operiren (I, 2, 6 bezw. III, 1, 2).

Aus dem Gesagten ergiebt sich, wie maassgebend der chemische Habitus beider, des activen, sowie des inactiven Körpers, für die Beurtheilung der vorliegenden Frage ist.

Dagegen gelangen wir zu sehr übersichtlichen Verhältnissen in einer anderen Kategorie homologer Körper, in den wässrigen Lösungen optisch-activer Salze. Die hier obwaltenden Beziehungen sind bekanntlich durch das Oudemans-Landolt'sche Gesetz empirisch geregelt worden und haben eine Erklärung erfahren durch die Arrhenius'sche Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Das empirisch entwickelte Gesetz lautete: »Das molekulare Drehungsvermögen der Salze ist in verdünnter wässriger Lösung von der Beschaffenheit des inactiven Theiles unabhängig«, — es erhielt die erklärende Fassung: »Das molekulare Drehvermögen von Elektrolyten (Salzen, Säuren, Basen) ist in annähernd vollständig dissociirten Lösungen unabhängig in dem inactiven Ion.«

Die in letzter Zeit durchgeföhrten Messungen, an erster Stelle von Hädrich, alsdann von Carrara, Frankland, von mir, Rimbach u. A., haben diesem Problem nichts anderes als neue Bestätigungen zuführen können. Die elektrolytische Dissociationstheorie, bezw. die Mitwirkung der Ionen hat auf dem Gebiete der wässrigen optisch activen Salzlösungen die eindeutigsten Verhältnisse begründet; von dem gleichen Zustande für alle anderen flüssigen activen Systeme sind wir zur Zeit noch soweit entfernt, dass für das Suchen und Erinnern von Erklärungsweisen ein übergrosses Feld frei steht. —

Vermeintliche Rolle der Massen der vier an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom gebundenen Radicale; Rolle der Bindung, Stellung und Natur der Radicale.

Der Versuch, die Massen der vier Radicale des asymmetrischen Kohlenstoffs in einen mathematischen Zusammenhang zu bringen mit der Grösse und den Zeichen der Drehung, ist 1890 von Crum-Brown und namentlich von Ph. A. Guye unternommen worden: die hierauf gegründete Hypothese vom »Asymmetrieproduct« hat anfänglich einen siegreichen Flug unternommen, dank der unermüdlichen Experimentirarbeit von Guye und seinen Schülern. Heute gehört sie bereits zu dem als unbrauchbar zurückgestellten Rüstzeug der Forschung; heute gebührt ihr das Lob, kurze Zeit als ein mächtiger Katalysator gewirkt zu haben. — An der Prüfung dieser Hypothese hat sich eine sehr grosse Schaar von Forschern betheiligt, — es seien nur Wallach,

Binz, H. Goldschmidt, Purdie, Walker genannt. Besonders eingehend wurde sie auf alle Consequenzen geprüft von Frankland und von mir. An über 100 erstmalig dargestellten activen Körpern (Derivaten des *l*-Amylalkohols, der *l*-Aepfelsäure, *l*-Mandelsäure, *d*-Weinsäure) konnte ich seit 1894 zeigen, dass das »Asymmetrieproduct« weder qualitativ, noch quantitativ der experimentell ermittelten Drehung entspricht¹⁾. Es ergab sich hierbei zur Evidenz, dass die Massen nur einen von den vielen wirksamen Factoren bedeuten; ich konnte zeigen, dass constanten Zunahmen der Massen keine constante Zunahme der Drehung entspricht, dass gleiche Massen verschiedene optische Effecte bewirken, dass Metamerie, Kettenisomerie, Stereoisomerie eine deutliche Beeinflussung des Drehungsvermögens ausüben. Ferner ergab sich, dass auch die Bindungszahlen eine bedeutende Rolle spielen, indem die Koblenstoffdoppelbindung eine erhebliche Steigerung der Drehung bedingt, wogegen die dreifache Bindung an Wirkung nachsteht; die Einführung von Ringsystemen mit Doppelbindungen steigert die Drehung meist ganz bedeutend. Schliesslich zeigte ich, dass der Natur der Gruppen die stärkste Rolle zufällt. Daraufhin formulierte ich bereits 1894 die Rolle der Massen als eine solche, die sicherlich nicht die einzige und bestimmende ist, dass neben den Massen mindestens in gleicher Weise ausschlaggebend ist der specifische Charakter des Radicals bezw. Elements, sowie die Art der Gruppierung und räumlichen Anordnung. »Wie das Vorhandensein der Activität selbst eine Erscheinung von rein constitutivem Charakter ist, so wird auch die Grösse der Activität wesentlich durch constitutive Factoren bedingt.« Allmählich hat auch Guye sich dieser Ansicht nicht verschliessen können, und nachdem er diesen von mir am eindringlichsten verkündeten Einfluss der rein constitutiven Factoren anerkannt²⁾, ist die wesentliche Bedeutung der »Hypothese vom Asymmetrieproduct« — ein diagnostisches Hülfsmittel bei der optischen Untersuchung zu sein, die Grösse und Richtung rechnerisch vorauszusagen — illusorisch gemacht. Diese Hypothese hat sich nunmehr beigesellt den früheren Versuchen von Krecke, Thomsen u. A.

Die in ruhigen Bahnen sich weiterbewegende Untersuchung der optischen Drehung hat nun neues Material zu dem eben erkannten dominirenden Einfluss der chemischen Factoren geliefert.

Es seien an erster Stelle die Arbeiten über die von mir hervorgehobene Rolle der Doppelbindung hier erwähnt: Haller's³⁾ Unter-

¹⁾ Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 15, 638 [1894]; 17, 245, 705 [1895]; 20, 377, 569 [1896]; Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 30 [1898].

²⁾ Vergl. z. B. Archiv. phys. nat. [4] 1, 54 [1896].

³⁾ Haller, Compt. rend. 136, 788, 1222, 1613 [1903].

suchungen an verschiedenen Campherderivaten, sowie Rupe's¹⁾) Messungen an den Menthylestern.

Für den Einfluss cyclischer Gruppen und aromatischer Kerne wurden neue Beweise erbracht von Frankland und Aston²⁾, Frankland und Ormerod³⁾, Cohen und Whitley⁴⁾.

Der Einfluss der Natur der Elemente wurde auf's neue besonders evident bewiesen durch Brjuchonenko⁵⁾ an den Schwefel- und Selen-Derivaten des *l*-Amylalkohols, sowie letzthin noch durch Urban⁶⁾ an den alkylirten *d*-Butylthioharnstoffen und *d*-Butylharnstoffen.

Eine weit grössere Erforschung hat — offenbar aus praktischen Gründen — die Frage nach dem Einfluss der Ortsisomerie bei den aromatischen Radicalen, die am asymmetrischen C-Atom sich befinden, gefunden. Dieser Einfluss ist unter Heranziehung verschiedenartiger activer Kerne verfolgt worden. Ich führe nur die folgenden Arbeiten an:

- an Fenchylamin (Binz⁷⁾),
- an den Carvoximen, Menthylestern und carbaminsaurem Amyl (Goldschmidt und Freund⁸⁾),
- an den Glycerinsäureestern (Frankland und Wharton⁹⁾, Frankland und Aston¹⁰⁾),
- an den Glycerintoluiden (Frankland¹¹⁾),
- an den Derivaten der Weinsäure (Frankland und McCrae¹²⁾),
- an den Derivaten der Aepfelsäure (Frankland und Wharton¹³⁾, Walden¹⁴⁾),
- an den Menthylestern (Tschugajew¹⁵⁾, Cohen und Briggs¹⁶⁾, Cohen und Raper¹⁷⁾).

¹⁾ Rupe, Ann. d. Chem. **327**, 157 [1903].

²⁾ Frankland und Aston, Soc. **79**, 511 [1901].

³⁾ Frankland und Ormerod, Soc. **88**, 1842 [1908].

⁴⁾ Cohen und Whitley, Soc. **79**, 1305 [1901].

⁵⁾ Brjuchonenko, Journ. für prakt. Chem. N. F. **59**, 45 [1899], dazu Walden, ib. 470 [1899].

⁶⁾ Urban, Arch. d. Pharm. **242**, 51 [1904].

⁷⁾ Binz, Zeitschr. für physikal. Chem. **12**, 727 [1893].

⁸⁾ Goldschmidt und Freund, ib. **14**, 394 [1894].

⁹⁾ Frankland und Wharton, Soc. **69**, 1309 [1896].

¹⁰⁾ Frankland und Aston, Soc. **75**, 493 [1899].

¹¹⁾ Frankland, Soc. **79**, 573 [1901].

¹²⁾ Frankland und McCrae, Soc. **73**, 307 [1898].

¹³⁾ Frankland und Wharton, Soc. **75**, 337 [1898].

¹⁴⁾ Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. **17**, 245 [1895].

¹⁵⁾ Tschugajew, diese Berichte **31**, 1775 [1898].

¹⁶⁾ Cohen und Briggs, Soc. **85**, 1262 [1904].

¹⁷⁾ Cohen und Raper, Soc. **85**, 1271 [1904].

Ausgenommen die Derivate der Carboxime und der Aepfelsäure-ester — zeigen alle jene optischen Typen die gleiche Regelmässigkeit:

Die specifische Drehung der *o*-, *m*- und *p*-substituirten Körper steigt in der Reihenfolge

$$p > m > o.$$

Für die anderen Körper gilt die Reihe $o > m > p$. —

Die citirten Untersuchungen haben den Nachweis befestigt, dass das Drehungsvermögen von den mannigfältigsten chemischen Factoren beeinflusst wird. Die Grösse und Richtung der Activität eines asymmetrischen Elementes ist nicht eine Function der Atomgewichte bezw. Molekulargewichte der an ihm befindlichen Elemente (bezw. Radicale). Die am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorgenommenen Aenderungen bedingen, je nach der Individualität der Substituenten und dem Charakter des asymmetrischen Atoms, eine sichtbare Verschiebung des Asymmetriegrades. — Wenn wir nun zu einem activen (asymmetrischen) Atom noch ein anderes actives hinzufügen, so tritt, wie schon van't Hoff 1875 vorausgehahnt hatte, eine Summirung der Drehwinkel beider activer Atome ein. Durch zahlreiche Beispiele habe ich¹⁾ (1894 und 1895) sowie gleichzeitig Guye²⁾ eindeutig nachgewiesen, dass die optischen Effecte verschiedener activer Atome in einer Moleköl sich algebraisch summiren, sich superponiren (optische Superposition). —

Die grössten bisher bekannten Verschiebungen des Drehvermögens, die bewirkt wurden durch chemische Eingriffe an einem gegebenen asymmetrischen Kohlenstoffatom, treten auf, wenn wir gewisse active hydroxylhaltige Individuen mit bestimmten anorganischen Körpern kuppeln, wobei 1. entweder complexe Verbindungen, oder 2. Halogen-derivate resultiren, deren optische Eigenschaften und Asymmetriegrad tiefgehend modifizirt werden.

Auch hier müssen wir bis auf den Pfadfinder Biot zurückgehen; derselbe fand bereits 1837, dass wässrige Weinsäurelösungen bei Zusatz von Borsäure oder Boraten eine ganz erhebliche Veränderung des Drehvermögens aufweisen können. Alsdann constatirte Gernez, dass den Salzen der Molybdän- und Wolfram-Säure eine noch grössere Rolle zukommt, indem die Drehungsgrössen um's 100-fache gesteigert werden können. Die nächste hierhergehörige anorganische Substanz wurde von mir³⁾ in dem alkalischen Uranyl nitrat entdeckt; es ist dies ein optisches Reagens von weitreichender Anwendung auf

¹⁾ Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. **15**, 638 [1894]; **17**, 719 [1895].

²⁾ Guye, Compt. rend. **119**, 953 [1894]; **120**, 632 [1895]; **121**, 827 [1895]; **122**, 932 [1896].

³⁾ Walden, diese Berichte **30**, 2889 [1897].

die activen Oxysäuren. Alsdann reiht sich an: die von Rosenheim und Itzig¹⁾ entdeckte Wirkung der Berylliumsalze auf mehrbasische Oxysäuren. Die Uebersicht wird abgeschlossen durch eine unlängst erschienene Untersuchung von Rimbach und Schneider²⁾, welche — mit Hülfe der activen Chinasäure — als neue, die Drehung verstärkende Agentien Titanäsüre und Zirkonverbindungen auffanden; gleichzeitig studirten dieselben Forscher den Einfluss der Arsenverbindungen³⁾.

Welche Elemente sind es also, die eine Steigerung der Drehung in besonders hohem Grade bewirken? Von der 2. Gruppe des periodischen Systems aufsteigend haben wir

II	III	IV	V	VI
Be	Bo	Ti	As	Mo
		Zr	Sb	W
				Ur

das Maximum der Einwirkung liegt bei den Elementen der VI. Gruppe. Es sind dies Elemente, die als Oxyde keine ausgeprägten basischen bzw. sauren Eigenschaften haben, daher andererseits mit Leichtigkeit hochmolekulare komplexe Verbindungen zu liefern im Stande sind. — Die Isolirung dieser complexen Körper: Uranäpfelsäure, Molybdän- bzw. Wolfram-Weinsäure u. s. w. ist thatsächlich Rosenheim (seit 1899) und Itzig (seit 1901) geglückt.

Zum Schluss noch eine kleine Tabelle zur Illustration der Grössenordnung dieser Drehungs-Steigerungen:

	Aepfelsäure	$[\alpha]_D$ Weinsäure	Chinasäure
Frei, in wässriger Lösung . . .	— 2°	+ 13.2°	— 43.1°
Zusatz von Ammoniummolybdat	+ 740 ⁴⁾	+ 780 ⁴⁾	— 66
" " Paramolybdat . . .	— 105	+ 600	—
" " alkal. Uranylnitrat .	— 500	+ 265	— 102

Die zweite Klasse von chemischen Eingriffen, welche eine unerwartet weitreichende Veränderung der asymmetrischen Kohlenstoffatome involviren, betrifft eine von mir beobachtete, ganz specifische

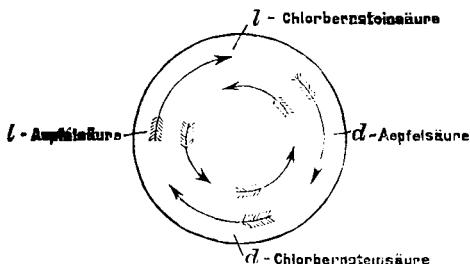
¹⁾ Rosenheim und Itzig, diese Berichte 32, 3435 [1899].

²⁾ Rimbach u. Schneider, Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 466 [1903].

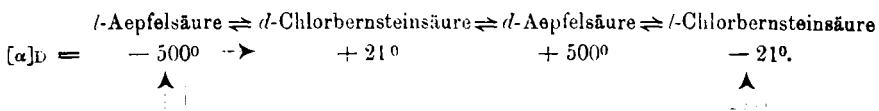
³⁾ Vergl. auch die Wirkung von As_2O_3 auf die *L*-Milchsäure: Henderson, Soc. 81, 658; 83, 259 [1903].

⁴⁾ Vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 223 [1898].

Wirkung gewisser Halogenverbindungen auf active Hydroxylverbindungen, ein Phänomen, das von mir als »optischer Kreisprozess« bezeichnet worden ist^{1) 2)}; mit Hülfe einfacher Substitutionsvorgänge, ohne Racemisirung und nachherige Spaltung vollbringen wir folgende »Transmutation«:



Durch die Drehungsgrössen illustriert, erhalten wir folgende Zahlen, wenn wir das Steigerungsmittel, Uranyl nitrat, zu Hülfe nehmen:



Es liegt hier der Fall vor, dass der ganze asymmetrische Bau der Molekel eine Umkehr erleiden kann, wenn mit entsprechenden, keineswegs heroisch wirkenden chemischen Mitteln Substitutionen an dem asymmetrischen Atom vorgenommen werden. —

Ueberblicken wir nunmehr das gesammte Material über die Beeinflussung der Drehung durch chemische Factoren, so müssen wir den allgemeinen Schluss ableiten, dass jede chemische Einwirkung das Drehungsvermögen sichtbar beeinflusst, wobei Grösse und Form dieser Beeinflussung bedingt werden sowohl durch die Constitution der activen Molekel, als auch durch den chemischen Charakter des reagirenden inactiven Körpers. —

¹⁾ Walden, diese Berichte 32, 1853, 1855 [1899], sowie die früheren Jahrgänge von 26 an.

²⁾ Vergl. auch Armstrong, Journ. chem. Soc. 69, 1399 [1896]; Winther, Chem. Centralbl. 1896 II, 22; Frankland, Journ. chem. Soc. 71, 706 [1897]; Le Bel, Compt. rend. 130, 1552 [1900].

Nunmehr wollen wir an die Discussion der weiteren Frage gehen, welche physikalischen Factoren verursachen eine Variation des Drehungsvermögens?

A. Der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen.

Dem Temperatureinfluss ist erst in letzter Zeit, oder genau gesagt, erst im verflossenen Jahrzehnt, ein eingehendes Studium gewidmet worden. Gefördert wurde dasselbe durch den enormen Zuwachs an neuen activen Körpern.

Indem wir auf die älteren Arbeiten Pictet's an den Weinsäure-estern, dann auf die Beobachtungen Colson's an den activen Amyläthern verweisen, setzen wir an die Spitze der neueren Untersuchungen die Arbeiten von Frankland und seinen Schülern, sowie von Ph. A. Guye und dessen Schülern. Ferner seien noch genannt Le Bel und Patterson.

Die bisher publicirten Untersuchungen, im Verein mit meinen eigenen, noch nicht veröffentlichten Messungen an 85 activen Körpern, ergeben uns ein Material, das insgesamt 170 homogene active Flüssigkeiten umfasst, für welche der Temperaturcoefficient¹⁾ der Drehung, meist zwischen 20—100°, ermittelt worden ist.

An allgemeinen Schlussfolgerungen aus diesen Daten ergiebt sich, dass 1. alle jene Flüssigkeiten eine mit der Temperatur veränderliche specifische (oder molekulare) Drehung besitzen, 2. das »Biot'sche Gesetz« für dieselben keine Geltung hat, 3. der Temperaturcoefficient je nach dem Typus der activen Substanz veränderlich ist, d. h. positiv und negativ sein kann, 4. in homologen Reihen der Temperatureinfluss am grössten ist bei den ersten Repräsentanten, 5. bei ein und demselben activen Typus die Natur der am asymmetrischen Kohlenstoff befindlichen Gruppen und Elemente sowohl die Grösse, als auch das Vorzeichen des Temperaturcoefficienten beeinflusst, und 6. für ein und denselben Körper der Coefficient oft je nach dem Temperaturintervall veränderlich ist, d. h. mit steigender Temperatur sich vermindert.

Im Speciellen wollen wir die Messungsergebnisse nachstehend tabelliren:

I. Die specifische Drehung verminde sich mit der Zunahme der Temperatur, d. h. der Temperaturcoefficient der Drehung ist negativ:

¹⁾ Der Temperaturcoefficient der spec. Drehung werde bezeichnet mit $t[\alpha]$ alsdann ist $t[\alpha] = \frac{[\alpha]_t - [\alpha]_0}{[\alpha]_0 \cdot (t_1 - t_2)}$.

1. bei ca. 18 einfachen Derivaten des primären und secundären *t*-Amylalkohols (Guye u. Amaral¹), Guye u. Aston²);
2. bei ca. 32 Mono- und Di-Carbonsäureestern des primären Amylalkohols (Walden), wobei die grössten Coëfficienten bei den Estern der β -Naphthoësäure und Zimmtsäure beobachtet werden;
3. bei Derivaten des Propylglykols (Le Bel, Guye u. Aston);
4. bei dem Mono- und Di-Benzoyl-, sowie dem Di-Phenacetylester der Glycerinsäure (Frankland u. Mc Gregor³);
5. bei dem Benzoylester der Milchsäure (Guye u. Wassmer);
6. bei den Estern der *o*-, *m*- und *p*-Ditolylweinsäure (Frankland und Wharton⁴);
7. bei 15 einfachen und acylierten Estern der Ricinölsäure (Walden⁴);
8. bei 5 einfachen und acylierten Estern der Mandelsäure (Walden, s. a. Guye²);
9. bei den Estern der Phenylchloressigsäure (Guye u. Aston²);
10. bei 4 Estern der *d*-Chlor- und *t*-Brom-Bernsteinsäure (Walden, s. auch Guye²);
11. bei Chlorweinsäure-Diäthyl- und -Dimethyl-Ester (Walden, s. a. Guye²);
12. bei dem Butylester der *d*- α -Chlor- und Brom-Propionsäure (Walden);
13. bei dem Monoacetylmonochlorweinsäuredimethylester (Walden);
14. bei den Terpenen (Terpentinöl, Pomeranzenöl, Bigaradenöl) (Gernez 1864).

II. Die specifische (molekulare) Drehung wächst mit wachsender Temperatur, d. h. der Temperaturcoëfficient der Drehung ist positiv:

1. bei 5 Estern der activen Milchsäure (Guye u. Wassmer⁵);
2. bei 3 acylierten Estern der activen Milchsäure (Guye u. Wassmer⁵);
3. bei 9 einfachen und fettsäuresubstituirten Estern der Glycerinsäure (Frankland u. Mc Gregor⁷);
4. bei 7 einfachen Estern der *t*-Aepfelsäure für alle Strahlen (Walden), hierbei treten die grössten Coëfficienten bei den ersten Gliedern auf, — bei dem *i*-Amylester sind sie bereits der Null nahe;
5. bei 26 acylierten Estern der *t*-Aepfelsäure (Guye u. Wassmer⁵), Walden), nach meinen Beobachtungen bleibt bei den 26 Estern der Temperaturcoëfficient erheblich selbst bis zum Isovaleryläpfelsäurediisobutylester hinauf:

¹) Guye und Amaral, Compt. rend. 120, 1345 [1895].

²) Guye und Aston, Compt. rend. 124, 194 [1897], 125, 819 [1897].

³) Frankland und Mc Gregor, Journ. chem. Soc. 69, 104 [1896].

⁴) Walden, diese Berichte 36, 781 [1903].

⁵) Guye und Wassmer, Journ. chim. phys. 1, 257 [1903].

⁶) Patterson, Journ. chem. Soc. 85, 765 [1904].

⁷) Frankland und Mc Gregor, Journ. chem. Soc. 65, 760 [1894], 69, 116 [1896].

⁸) Frankland und Wharton, Journ. chem. Soc. 69, 1309 [1896].

6. in der homologen Reihe der einfachen Weinsäureester (Perkin, Pictet, Patterson⁶⁾, Walden);
7. bei den fetsäuresubstituierten Weinsäureestern (Le Bel, Walden);
8. bei dem Monoacetylmonochlorweinsäurediäthylester (Walden).

Aus diesen Tabellen ersehen wir, dass — wie bereits erwähnt — neben dem Typus des activen Körpers noch die Natur der Radicale und Elemente auf das Vorzeichen des Temperaturcoefficienten und auf seine Grösse einen Einfluss ausübt; wenn auch der ursprüngliche active Körper einen positiven Temperaturcoefficienten besitzt (z. B. II, 1, 3, 4 und 6), so bewirkt durchgehends eine Substitution (am activen Kohlenstoffatom) durch Halogene (Chlor, Brom) und durch aromatische Säurereste das Auftreten eines negativen Temperaturcoefficienten (vergl. I, 9, 10, 11, 12; — 4, 5, 6).

Zur Illustration der Grössenverhältnisse für den Temperaturcoefficienten setze ich einige meiner Messungen hierher:

Temperatur	Glykolsäure- <i>t</i> -amylester		Korksäurediamylester		Methylbernsteinsäurediamylester		β -Naptoësäureamylester	
	20°	100°	20°	100°	20°	100°	20°	100°
$\frac{1}{r} =$	+ 1.59°	+ 1.58°	+ 2.08°	+ 2.00°	+ 2.74°	+ 2.61°	+ 7.29°	+ 4.54°
$\frac{1}{gr} =$	+ 2.72°	+ 2.74	—	—	+ 4.57	+ 4.26	+ 12.90	+ 7.74
$\frac{1}{bl} =$	—	—	+ 3.99	+ 3.90	+ 5.28	+ 5.04	+ 14.68	+ 9.47
Temperaturcoefficient = 0			$t_{[\alpha]r} = -0.0005$	$t_{[\alpha]r} = 2.74 - 2.61$ $= -0.0003$	$t_{[\alpha]r} = -2.61 \times 80$ $= -0.00062$	$t_{[\alpha]r} = -0.0078$		
				$t_{[\alpha]bl} = -0.0003$	$t_{[\alpha]bl} = 5.28 - 5.04$ $= -0.00024$	$t_{[\alpha]bl} = -0.007$		
					$t_{[\alpha]bl} = -5.04 \times 80$ $= -0.0006$			

Temperatur	Aepfelsäure-dimethylester		Aepfelsäure-diäthylester		Aepfelsäure-dipropylester		Aepfelsäure- <i>t</i> -amylester	
	14°	100°	14°	100°	20°	100°	20°	100°
$\frac{1}{r} =$	- 5.83°	- 6.30°	- 8.12°	- 8.22°	- 7.54°	- 7.61°	- 7.39°	- 7.30°
$\frac{1}{gr} =$	- 8.64	- 9.43	- 12.48	- 12.71	- 11.70	- 11.93	- 11.57	- 11.54
$\frac{1}{bl} =$	- 9.26	- 10.45	—	—	—	—	- 13.13	- 13.10
$t_{[\alpha]r} = + 0.001$			$t_{[\alpha]r} = + 0.00014$		$t_{[\alpha]r} = + 0.00011$			
$t_{[\alpha]bl} = + 0.0015$			$t_{[\alpha]bl} = + 0.00021$		$t_{[\alpha]bl} = + 0.00025$			
							Temperaturcoefficient = 0 bis schwach negativ!	

⁶⁾ Siehe Note 6 auf S. 364.

t	Weinsäuredimethylester					Weinsäurediäthylester					Weinsäuredipropylester								
	- 10°	20°	14°	100°	165°	- 65°	- 5.5°	14°	100°	135°	150°	- 13.0°	14°	100°	100°				
r	+ 0.38	+	1.66	+	3.27	+	7.11	+	7.71	- 2.6	+ 5.97	+ 8.05	+ 12.53	+ 13.1	+ 13.2	+ 9.33	+ 11.98	+ 15.01	+ 14.53
gr	=	- 4.70	-	2.50	+	0.10	+	7.56	+ 9.30	- 9.8	+ 4.47	+ 8.58	+ 16.94	+ 17.9	+ 18.1	+ 11.01	+ 15.84	+ 21.55	+ 21.27
b ₁	=	- 8.50	-	6.73	-	2.72	+	6.38	+ 8.98	- 17.6	+ 2.84	+ 7.53	+ 17.69	+ 19.1	-	+ 10.54	+ 16.32	+ 23.24	+ 23.15
v	=	- 17.40	-	14.49	-	11.22	+	1.97	+ 6.38	- 32.6	- 4.13	+ 2.35	+ 17.22	+ 19.8	-	+ 6.99	+ 15.30	+ 25.61	+ 25.51

t	Acetyläpfelsäuredimethyl-ester			<i>d</i> -Chlorbersteinsäure-dimethylester			<i>t</i> -Mandelsäureisobutylester			Acetylmandelsäuremethylester		
	15°	100°	20°	100°	100°	20°	100°	100°	20°	100°	100°	100°
$[\alpha]_r =$	- 16.88°	- 21.02°	+ 29.41°	+ 26.19°	- 75.68°	- 64.60°	- 107.8°	- 93.37°				
$[\alpha]_{gr} =$	- 26.79	- 34.29	+ 52.48	+ 45.52	- 132.9	- 113.4	- 190.0	- 164.4				
$[\alpha]_{bl} =$	- 30.52	- 39.58	+ 62.59	+ 54.36	- 157.9	- 135.2	- 225.0	- 195.1				
$t_{[\alpha]r} = + 0.0034$					$t_{[\alpha]gr} = - 0.0019$	$t_{[\alpha]r} = - 0.0021$	$t_{[\alpha]gr} = - 0.0019$					
$t_{[\alpha]bl} = + 0.0029$					$t_{[\alpha]r} = - 0.0015$	$t_{[\alpha]bl} = - 0.0020$	$t_{[\alpha]r} = - 0.0019$					

Wenn wir von den ganz abnormen Verhältnissen bei den Weinsäureestern absehen, so zeigen die citirten Fälle, dass der Temperaturcoefficient seinem absoluten Werthe nach innerhalb der Grenzen $0 \rightarrow 0.008$ variiert; bei den keine anomale Dispersion zeigenden Substanzen kann man — im Hinblick auf die Versuchsfehler — behaupten, dass der Temperaturcoefficient unabhängig von der Lichtart ist. Da der Temperaturcoefficient abhängig ist von der Constitution der activen Substanz, so dürfte er in der Folge eine grössere Beachtung verdienen als bisher. Er ist eine für jede active Substanz charakteristische Eigenschaft, und die genaue Durchforschung dieser Eigenschaft in Bezug auf ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur und der Natur der Radicale wird neue Materialien zur Erkenntniss des Molekularbaues activer Stoffe beisteuern.

B. Einfluss der Wellenlänge des Lichtes.

Es ist schon oben angegeben worden, dass und wie Biot den Einfluss der Lichtart auf die Grösse der Drehung berücksichtigt hatte; da der Ablenkungswinkel mit der Brechbarkeit der Strahlen wächst, so wird derselbe, mit Bezug auf die Ablenkung bei einer Normallichtart, mit einem für jede andere Lichtart charakteristischen Coefficienten multiplicirt. Auf die Wichtigkeit der Untersuchung bei verschiedenen Lichtarten wies Biot eindringlich hin, da die Rotationsdispersion für jede active Substanz ebenso wesentlich sei, wie das Drehungsvermögen selbst.«

Trotzdem haben nur wenige Forscher bisher dem Rufe Folge gegeben, und dies ist um so befremdender, als die technische Seite derartiger Untersuchungen — dank den originellen Lichtfiltern Landolt's¹⁾ — an Einfachheit und Schnelligkeit wohl nichts zu wünschen übrig lässt.

Für das Messen der Rotationsdispersion benutzen wir 1) entweder die Dispersionscoefficienten, welche das Verhältniss der Drehungen bei dem gelben, grünen, blauen und violetten Licht zu der Drehung beim rothen Licht angeben, d. h.

$$\frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r} = \frac{[\alpha]_g}{[\alpha]_r} \text{ bzw. } \frac{\alpha_D}{\alpha_r} = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r},$$

alsdann kann man 2) noch die specifische und molekulare Rotationsdispersion anwenden, welche (analog der specifischen und molekularen Dispersion) sich folgendermaassen ableiten lassen:

¹⁾ Landolt, diese Berichte 27, 2872 [1894]: Optisches Drehungsvermögen, 133, 387 [1898].

Specifische Rotationsdispersion^{1) 2)}

$$[\delta]_{\text{bl/r}}^t = \frac{\alpha_{\text{bl}} - \alpha_r}{d_t} = [\alpha]_{\text{bl}}^t - [\alpha]_r^t,$$

falls man speciell das Farbenintervall Hellblau-Roth benutzt, da hier die Ablesungen nicht ermüdend, weil deutlich wahrnehmbar sind, bzw. molekulare Rotationsdispersion²⁾

$$[\Delta]_{\text{bl/r}}^t = [\delta]_{\text{bl/r}}^t \times \frac{M}{100} = [M]_{\text{tl}}^t - [M]_r^t.$$

Neben den schon vor längerer Zeit untersuchten Substanzen Rohrzucker, Weinsäure, Terpentinöl, Citronenöl, Santonin u. a. sind neuerdings Körper gemessen worden, die eine grössere Mannichfaltigkeit darbieten.

Ich citire folgende Untersuchungen: Nasini und Gennari³⁾ — an wässrigen Aepfelsäurelösungen, sowie an verschiedenen Lösungen des Nicotins, Walden⁴⁾ — an der Aepfelsäure im freien Zustande und in organischen Solventien und deren Gemischen, Woringer⁵⁾ — an wässrigen Aepfelsäurelösungen, Schütz und Marckwald⁶⁾ — an der freien, activen Valeriansäure, sowie Rimbach⁷⁾ — an den wässrigen Lösungen von Rubidiumtartrat. Die umfangreichsten Studien verdanken wir Guye und seinen Schülern⁸⁾, welche eine grosse Zahl activer Amylderivate, sowie Ester der β -Adipinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure und Weinsäure erstmalig untersucht haben. Alsdann sind noch besonders zu erwähnen die Messungen von Winther⁹⁾, welcher sowohl mit den freien, als auch gelösten Substanzen operirte (Weinsäure und Aepfelsäure, sowie die einfachen Weinsäureester). Schliesslich erwähne ich noch eine von mir¹⁰⁾ veröffentlichte Untersuchung an 15 Estern der Ricinolsäure, wobei die Rolle der Temperatur mit berücksichtigt wurde.

¹⁾ Siehe Note 1 auf S. 367.

²⁾ Walden, diese Berichte **36**, 783 [1903].

³⁾ Nasini und Gennari, Zeitschr. für phys. Chem. **19**, 113, 117, 130 [1896].

⁴⁾ Walden, diese Berichte **32**, 2849 [1899].

⁵⁾ Woringer, Zeitschr. für phys. Chem. **36**, 336 [1901].

⁶⁾ Schütz und Marckwald, diese Berichte **29**, 57 [1896].

⁷⁾ Rimbach, Zeitschr. für phys. Chem. **16**, 671 [1895].

⁸⁾ Guye und Jordan, Compt. rend. **122**, 885 [1896]. — Guye und Melikian, ibid. **123**, 1291 [1896]. — Guye und Wassmer, Journ. chim. phys. **1**, 257 [1903].

⁹⁾ Winther, Zeitschr. für phys. Chem. **41**, 161 [1902]; **45**, 331 [1903].

¹⁰⁾ Walden, diese Berichte **36**, 781 [1903].

An allgemeinen Resultaten nenne ich kurz die folgenden:

1. Bei den homogenen Flüssigkeiten nimmt der Dispersionscoefficient mit der Brechbarkeit der Strahlen zu, er ist normal;

2. die Temperatur äussert bei dieser normalen Flüssigkeit keinen wesentlichen Einfluss, d. h. der Dispersionscoefficient bleibt bei verschiedenen Temperaturen constant, — in vereinzelten Fällen tritt jedoch eine Ab-, bzw. Zunahme auf;

3. die Grösse des Dispersionscoefficienten, z. B. $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$, bleibt in der homologen Reihen constant und wird im allgemeinen auch durch Lösungsmittel nicht verändert, dagegen

4. haben active Stoffe von verschiedenem Typus eine verschiedene Rotationsdispersion: — während z. B. der Rotationscoefficient $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r}$ im Durchschnitt den Werth = 1.95 repräsentirt, zeigen gewisse Körperklassen erheblich niedrigere, andere dagegen erheblich grössere Werthe;

5. die höchsten Werthe der Rotationsdispersion $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r} = 2.1$ finden sich bei den activen Halogen-(Chlor- und Brom-)Verbindungen, sowie bei Körpern mit aromatischen Radicalen, wobei Halogen und aromatischer Ring in nächster Nähe des asymmetrischen Atoms sich befinden müssen; — die geringsten Dispersionscoefficienten $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r} = 1.6$ treffen wir bei den Estern der activen Oxysäuren der Fettreine; ich illustriere dieses nach meinen eigenen Daten:

für die Ester der activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren

»	»	»	»	Chlor- und Brom-Propionsäuren	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r} = 2.1, \\ \end{array} \right.$
»	den <i>l</i> -Amylester der β -Naphtoësäure				
»	die Ester der activen Phenylglykolsäure				

dagegen weisen *l*-Aepfelsäuremethylester $\left\{ \begin{array}{l} \frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r} = 1.65, \\ \text{-Aepfelsäureäthylester} \end{array} \right.$

und nach Guye und Wassmer (l. c.) die Ester der *d*-Milchsäure $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_r} = 1.73 - 1.77$ auf.

6. Ferner habe ich gezeigt, dass für homologe Reihen die molekulare Rotationsdispersion einem charakteristischen Grenzwerth zu strebt, — solches gilt für die einfachen und acylirten Ester der Ricinölsäure¹⁾).

¹⁾ Diese Berichte 36, 781 (1903).

²⁾ Vergl. auch Guye und Wassmer, Journ. chim. phys. 1, 279 [1903].

Es sei daran erinnert, dass den Halogenen und aromatischen Radicalen auch beim Temperaturcoefficienten der Drehung eine besondere Rolle zukam. Der enge Zusammenhang zwischen dem Temperaturcoefficienten und der Dispersion erhellt auch noch daraus, dass dieselben Stoffe, welche ganz abnorme Änderungen der Drehung mit den Temperaturänderungen zeigen, auch abnorme Rotationsdispersion aufweisen, — ich erinnere nur an die einfachen Weinsäureester (vergl. Tabelle sub A).

Die Rotationsdispersion scheint demnach eine Eigenschaft zu sein, welche besonders prägnant die Wirkung der Natur der Radicale und Elemente am asymmetrischen Kohlenstoffatom veranschaulicht. Die eingehende Durchforschung, vielleicht unter Verwendung der molekularen Rotationsdispersion, würde vermutlich neue und tiefere Einblicke in das Wesen des Drehungsvermögens liefern.

Lösungsmittel.

Von allen Einflüssen auf die Grösse des Drehvermögens ist der Einfluss sogenannter indifferenter (und inaktiver) Lösungsmittel wohl der am meisten in die Augen fallende; einmal bietet sich uns für die Untersuchung dieser Beeinflussung eine überaus grosse Mannigfaltigkeit von geeigneten Solventien dar. Alsdann tritt für jede Lösung im Einzelnen noch die Frage nach der Rolle der Concentration hinzu, da ja der indifferente Lösungsgenosse je nach seinen Mengenverhältnissen in verschiedener Weise jeden der vielen Hunderte activer Stoffe beeinflussen kann. Des weiteren vermehrt sich das Untersuchungsgebiet durch die Möglichkeit der Verwendung von Lösungsmittelgemischen¹⁾, für welche wir aus dem übrigen Gebiet physikalisch-chemischer Messungen eine Schaar von Anomalien (Dichte, Refraction, Dampfspannung, Oberflächenenergie, innere Reibung u. a.) kennen, — dieses schier unerschöpfliche Gebiet ist bisher polarimetrisch nur ganz vereinzelt und zum Theil an ungeeigneten Objecten bearbeitet worden. Die Vielseitigkeit dieser Untersuchungen optisch activer Lösungen wird noch gesteigert, wenn wir an weiteren Einflüssen die Zeit, die Lichtart und die Temperatur für jeden einzelnen activen Stoff, in jedem reinen Lösungsmittel und in den Lösungsmittelgemischen, bei allen Concentrationen wirklich ermitteln wollten, wie wir es eigentlich ermitteln sollten, um einen Einblick in diese durch ihre Mannigfaltigkeit geradezu überwältigenden Beziehungen zu gewinnen, und um für dieses Labyrinth den Ariadnesfaden zu finden.

¹⁾ Vergl. die älteren Angaben von Landolt, Oudemans (l. c.), Rimbach (Zeitschr. phys. Chem. 9, 698 [1892]), Pribram (diese Berichte 22, 6 [1889]).

Es sei mir gestattet, nur einige wenige Fälle herauszugreifen, um den Einfluss des Lösungsmittels auf die specifische Drehung des gelösten activen Stoffes zu illustrieren. Die Anführung weiterer Daten und Quellen wird bei der Besprechung der Erklärungsversuche für diesen eigenartigen Einfluss geschehen. Die nachstehenden Beispiele entstammen meinen unveröffentlichten Messungen; sie suchen zugleich den Einfluss der Temperatur, der Lichtart und der Concentration für einige einfache active Substanzen zu illustrieren.

1. Weinsäurediäthylester, $[\alpha]_D^{20} = +7.40$.

Essigsäureäthylester			Chloroform			
c	t	$[\alpha]_D^t$	t	c	$[\alpha]_D$	
15.97	70°	+ 13.23°	50°	15.1	+ 1.26°	
5.49	70	+ 14.60	50	6.02	+ 1.49	
16.0	20	+ 10.0	36—37	30—36	± 0	
16.4	0	+ 7.68	20	31.3	- 3.12	
6.43	0	+ 7.62	20	6.27	- 3.19	
			0	16.00	- 6.75	
					- 6.76	
Gelöst in	c	$[\alpha]_r$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{bl}$	$[\alpha]_v$	
Zimmtsäureäthylester (t = 13—14°)	23.24 11.62 5.81	+ 14.2° + 15.8 + 19.3	+ 19.5° + 22.9 + 26.0	— — —	+ 21.2° + 26.6 + 33.2	
Zimmtaldehyd (t = 13—14°)	20.70 5.18 1.80	+ 45.9 + 58.1 + 57.0	+ 79.7 + 103.6 + 107.7	— — —	+ 121.5 + 156.2 + 166.9	

2. Aepfelsäuredimethylester, $[\alpha]_D^{20} = -6.850$.

Aceton			Benzol		
t	c	$[\alpha]_D$	t	c	$[\alpha]_D$
50°	10.13	- 11.25°	70°	15.14	- 3.70°
50	4.05	- 11.10	70	6.05	- 2.10
20	10.56	- 11.36	20	16.07	- 3.48
20	4.23	- 11.58	20	6.44	- 2.02
			20	1.43	± 0
			5	1.45	+ 0.69
Chloroform			Zimmtaldehyd		
t	c	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_{r}^{13}$	$[\alpha]_{gr}^{13}$
50°	13.16	+ 1.46°	15.18	- 5.8°	- 7.91°
50	5.27	+ 1.69	3.80	+ 6.84	+ 14.7
20	13.65	+ 2.93	0.47	+ 138.8	+ 267.2
20	5.47	+ 3.11			+ 428.1

α -Bromnaphthalin

c	$[\alpha]_r^{13}$	$[\alpha]_{gr}^{13}$	$[\alpha]_v^{13}$
27.2	- 3.90°	- 5.57°	- 6.47°
6.8	+ 0.2	+ 1.2	+ 3.0
1.7	+ 3.3	+ 7.4	+ 15.9

3. d-Brombernsteinsäuredimethylester.

Schwefelkohlenstoff			Ameisensäure		
t	c	$[\alpha]_D$	t	c	$[\alpha]_D$
20°	4.74	+ 77.72°	19.5°	4.99	+ 47.60°
20	2.37	+ 79.41	19.5	2.49	+ 44.49

4. l-Mandelsäuremethylester.

Schwefelkohlenstoff			Isopropylalkohol		
t	c	$[\alpha]_D$	t	c	$[\alpha]_D$
20°	3.33	- 214.1°	20°	20.57	- 125.75°
20	1.67	- 217.0	20	10.29	- 120.0
			20	5.14	- 119.74

5. l-Amylalkohol.

Gelöst bei $t = 13^{\circ}$ in	c	Specifisches Drehungsvermögen			
		$[\alpha]_r$	$[\alpha]_{gr}$	$[\alpha]_{bl}$	$[\alpha]_v$
Aceton . . . {	49.8	- 3.67°	- 6.16°	- 7.15°	- 9.41°
	9.96	- 4.1	- 6.8	- 7.8	- 10.0
Chinolin . . . {	50.0	- 2.0	- 3.3	- 3.7	- 4.5
	10.0	+ 0.2	+ 0.55	+ 0.9	+ 1.85

Eines Commentars bedürfen diese Daten nicht; sie zeigen uns die Fülle der Mannigfaltigkeiten und Schwierigkeiten, welche sich auf diesem Gebiete darbieten. Neben diesen Extremen gibt es jedoch eine grosse Zahl von Substanzen, deren Verhalten ein ganz anderes, d. h. ein einfaches und eindeutiges, ist.

Der Einfluss der Zeit.

Diese eigenthümliche Erscheinung wurde zuerst von Dubrunfaut¹⁾ (1846) entdeckt: er beobachtete, dass frisch bereitete wässrige Lösungen des Traubenzuckers, sowie des Milchzuckers zeitlich eine Ver-

¹⁾ Dubrunfaut, Compt. rend. 23, 42 [1846]; 42, 228 [1856].

änderung der Drehung ergaben, die allmählich einen constanten Endwerth erreichten.

Pasteur (1850), Erdmann (1855) und alsdann auch Dubrunfaut (1856) constatirten gleichartig, dass beim Traubenzucker der constante Endwerth nur die Hälfte des Anfangswertes repräsentire, wonach die Anfangsdrehung mit dem Namen »Birotation« belegt wurde. Spätere Untersuchungen zeigten 1. die weite Verbreitung dieser Zeitwirkung namentlich in der Reihe der Zuckerarten, und 2. die Verschiedenartigkeit derselben je nach der Natur des Zuckers: das Verhältniss zwischen Aufangs- und End-Drehung verschob sich und gab Daten, die 1.46 : 1 bzw. 4.67 : 1 betragen.

Im Hinblick darauf schlugen Wheeler und Tollens (1889) die Bezeichnung »Multirotation« vor. Eine Umkehr der Zeitwirkung, das Anwachsen der Anfangsdrehung mit der Zeit, wurde ebenfalls aufgefunden (am entwässerten Milchzucker von Schmöger und Erdmann, an der Maltose von Meissl). Daraufhin sind von Tollens und Parcus für beide Phänomene die Bezeichnungen »Mehr-drehung« und »Wenigerdrehung« in Vorschlag gebracht worden.

Die weitere Erforschung dieses Gebietes erhielt eine hervorragende Förderung durch die klassischen Arbeiten E. Fischer's über die Synthese der Zucker, wodurch neue Derivate bekannter Zucker, sowie neue Isomere und neue Typen geschaffen wurden. Ferner zeigte sich der Einfluss der Lösungsgenossen (des indifferenten Lösungsmittels, sowie anorganischer Fremdkörper); es resultirte, dass einerseits die Wasserstoffionen, andererseits aber besonders die Hydroxylionen eine normale Beschleunigung dieser Zeitwirkung herbeiführen²⁾). Der Einfluss der Temperatur war schon seit langem bekannt.

Die zeitliche Veränderung der Drehung ist nicht allein beschränkt auf die Klasse der Zucker und der Derivate derselben; sie tritt uns ebenfalls entgegen bei activen Oxysäuren und Lactonen. Seit der Beobachtung der allmählichen Drehungsänderung der *d*-Milchsäure in wässriger Lösung durch J. Wislicenus (1873) hat namentlich Tollens, alsdann E. Fischer die Multirotation noch an einer ganzen Schaar von Oxysäuren der Zuckergruppe und deren Lactonen beobachtet. Das gleiche Phänomen konnte Hesse (1875) auch an wässrigen Chinasäurelösungen beobachten.

¹⁾ Die Wirkung der Säuren wurde beobachtet von Erdmann [1855]; Levy und namentlich Trey (Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 205 [1895]; 22, 448 [1897]) untersuchten dieselben genauer. Die Beeinflussung durch Alkalien wurde von Urech (1882) entdeckt, vor Tollens und Schulze, und am eingehendsten von Trey studirt (Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 439 [1896]; 46, 620 [1903]).

Von anderen Körpern, die multirotirend sind, seien noch Nicotin in Wasser (Pribram, 1887) und *p*-Oxybenzylidenfenchylamin in Chloroform (Binz, 1893) erwähnt.

Zu diesen Substanzen sind während der letzten Jahre noch weitere Körperklassen hinzugekommen. Lowry¹⁾ zeigte (1899), dass die gleiche, zeitliche Variation der Drehung in indifferenten Solventien Platz greift beim α -Nitrocampher und π -Bromnitrocampher. Die Erscheinungen gleichen hier auch insofern denjenigen bei der Birotation, als Säuren und Basen katalytisch die Geschwindigkeit des Drehungsrückganges beeinflussen. Ferner war es von Bedeutung, nachzuweisen, dass die Formen mit der constanten Enddrehung auch im freien Zustande darstellbar sind. Es treten hier tautonere Umlagerungen des ursprünglichen activen Körpers ein, die reversible Reactionen darstellen:

normale Form (variable Drehung) \rightleftharpoons Isoform (constante Drehung).

Hieraus lässt sich nunmehr rückwärts folgern, dass auch für das Phänomen der Mehr- und Weniger-Drehung bei den Zuckern u. a. analoge Ursachen mitspielen, dass wir also hier wesentlich nicht²⁾ mit Hydratations-, Polymerisations- und Depolymerisations-Vorgängen, sondern mit Tautomerieerscheinungen zu thun haben. Es ist ja bekannt, dass tatsächlich auch für die Dextrose von Tanret (1895), Roux³⁾, Armstrong⁴⁾, Behrend und Roth⁵⁾, Purdie und Irvine⁶⁾ u. a. die isomeren Formen isolirt oder in ihrem chemischen Verhalten charakterisiert worden sind.

Lowry (l. c.) hat nun die ganze Gruppe dieser Erscheinungen, welche die zeitliche Veränderung der Drehung gelöster, activer Stoffe umfasst, mit dem neuen Namen »Mutarotation« bezeichnet, wobei weder auf das Vorzeichen, noch die relative Grösse der Drehungen am Anfang und Ende ein Bezug genommen wird.

Die Zahl der hierhergehörenden Substanzen wurde durch einige neue Typen unlängst vermehrt. Lapworth und Hann⁷⁾ zeigten die Multirotation am Campherchinonhydrazon, und alsdann entdeckte Lapworth⁸⁾ zahlreiche Azoderivate des Menthylacetooacetats, die ebenfalls polyrotirend sind.

¹⁾ Lowry, Journ. chem. Soc. 75, 211 [1899]; 83, 1314 [1903].

²⁾ Vergl. auch Perkin, Journ. chem. Soc. 81, 177 [1902].

³⁾ Roux, Ann. chim. phys. [7] 30, 422 [1903].

⁴⁾ Armstrong, Journ. chem. Soc. 83, 1027, 1306 [1903].

⁵⁾ Behrend und Roth, Ann. d. Chem. 331, 359 [1904].

⁶⁾ Purdie und Irvine, Journ. chem. Soc. 85, 1049 [1904].

⁷⁾ Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. 81, 1515 [1902].

⁸⁾ Lapworth, Journ. chem. Soc. 83, 1114 [1903].

Aus diesem kurzen Referat über die Zeitwirkung beim Drehungsvermögen entnehmen wir, dass verschiedene Körperklassen dieses Phänomen zeigen; — durchweg sind es Substanzen, die O- und N-Atome, also mehrwertige Elemente enthalten, welche je nach ihren Bindungs- und Sättigungs-Verhältnissen chemische Umwandlungen leicht erleiden.

Die Erscheinung der Birotation, Multirotation, Mutarotation ist auf chemische Umgruppierungen des activen Körpers zurückzuführen, es sind Tautomerisationserscheinungen, die die Grösse und das Vorzeichen bestimmen, und man könnte zwecks Verknüpfung von Ursache und Wirkung das Phänomen »Tautorotation« nennen.

Schliesslich noch einige Vermuthungen. Tautomere Umlagerungen sind bei mehrwertigen Elementen (*C*, *O*, *N*) eine im allgemeinen häufige Erscheinung; die Tautomerisation tritt mit messbarer Geschwindigkeit auf bei gelösten Substanzen oder Flüssigkeiten und bei gesteigerter Temperatur. Es liegt kein Hinderungsgrund vor, auch in festen Körpern eine partielle Tautomerisation anzunehmen, wobei je nach der Individualität des Stoffes und den äusseren Bedingungen (Temperatur, Licht, Zeitdauer) ein fester, reiner Körper nicht nur die Anfangsform, nicht nur ein Gleichgewichtsgemisch der Anfangs- und End-Form, sondern auch die Endform allein repräsentiren kann, namentlich wenn die Krystallisationstemperatur eine hohe war.

Ich meine, dass die Tautomerie, und damit die Tautorotation bei activen Individuen, eine viel verbreiteter Erscheinung sein könnte, als wir sie bisher kennen, — und dass der Einfluss der Zeit auf die Drehungsänderung activer Stoffe im amorphen (gelösten oder flüssigen) Zustand die Grössen von $0 - \infty$ umfassen dürfte. Bisher kennen wir nur ein einziges Intervall.

Erklärungsversuche für die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens.

Die meisten der bisherigen Anschauungen über die Ursachen, welche das Drehungsvermögen eines activen Körpers beeinflussen, tragen zu deutlich den Stempel von »Arbeitshypothesen«; sie entstanden, als ihr Autor mit einem der vielen Factoren sich beschäftigte, und wurden dieser Gelegenheit angepasst. So haben wir Erklärungen je für die Rolle der Massen, der Temperatur, des Lösungsmittels, der Concentration, des Lichts u. s. w., je nachdem der betreffende Forscher speciell sich befasste mit dem Studium der Temperatur, der Solventien u. s. w. Dementgegen verlohrte es sich wohl, nachzusehen, ob und welche Berührungspunkte allen genannten Factoren gemeinsam sind: handelt es sich doch in allen Fällen um die

Empfindlichkeit, mit welcher die active Molekel auf jede äussere, ob chemische, ob physikalische, Einwirkung reagirt.

Biot war wiederum der Erste, welcher diesen äusseren Einflüssen seine Aufmerksamkeit zuwandte und nach einer Deutung suchte, indem er das Verhalten der Lösungen zum Ausgangspunkt wählte. Wenn die Molekeln des activen Stoffes — argumentirt Biot — sich in dem inactiven Solvens nur vertheilen, wie in einem leeren Raume, ohne gegenseitig eine Einwirkung auszuüben, so muss [ω] weder mit der Temperatur, noch mit der Zeit, noch mit der Concentration, noch auch mit der Natur des inactiven Lösungsmittels sich ändern. Wenn nun durch diese Umstände oder durch einen derselben Änderungen der specifischen Drehung bewirkt werden, so muss man schliessen, dass in dem beobachteten System eine chemische Reaction stattgefunden hat, sei es, dass 1. die active Substanz eine Veränderung in ihrer ursprünglichen Constitution (constitution primitive) erfahren hat, sei es 2., dass, unter Beibehaltung derselben, sie mit dem Lösungsmittel gemischte Molekulargruppen gebildet hat, welche dadurch die Rotationskraft erlangt haben. Als dritte Ursache wurde für die Weinsäure auch die mögliche Bildung von Doppelmolekeln discutirt¹⁾.

Die meiste Bevorzugung gewährte Biot der zweiten Annahme, der Bildung von unsichtbaren Verbindungen zwischen den unzersetzten activen Molekeln mit den Molekeln des Lösungsmittels.

I. Für diese Molekularverbindungen haben sich in der Folgezeit ausgesprochen: Oudemans jr.²⁾, Th. Thomsen³⁾, Bremer⁴⁾, Rayman⁵⁾, Paricek und Sulc⁶⁾, Wyrouboff⁷⁾ u. A., — derart wurden in wässrigen Lösungen Hydrate der Äpfel- und Wein-Säure, der multiotirenden Zucker u. s. w., in den alkoholischen Lösungen Alkoholate von Zuckern, Alkaloiden u. s. w. angenommen. Diese Annahme der Molekularcombinationen in Lösungen wurde indirect gestützt durch die Isolirung in fester Form von Hydraten und Alkoholaten, z. B. gewisser Zucker, von Alkohol-, Chloroform-, Benzol-,

¹⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3] 29, 35, 341 [1850]; 36, 405 [1852]; 59, 206 [1860]; Mém. de l'Acad. 15.

²⁾ Oudemans, Ann. d. Chem. 166, 73 [1873].

³⁾ Thomsen, diese Berichte 14, 808 [1881].

⁴⁾ Bremer, Rec. Trav. 3, 162, 336 [1884].

⁵⁾ Rayman, diese Berichte 21, 2019 [1888].

⁶⁾ Paricek und Sulc, diese Berichte 26, 1408 [1893]; 27, 594 [1894]; s. a. Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 687 [1893].

⁷⁾ Wyrouboff, Compt. rend. 115, 832 [1892].

Schwefelkohlenstoff-Verbindungen von Alkaloiden, bzw. Campher- und Terpen-Derivaten u. s. w.

II. Die Frage, ob — gemäss Biot — eine Uebertragung der Rotationskraft von den activen Molekülen auf eine Anzahl der inaktiven Molekülen, die mit ihnen verbunden sind, stattfindet, ist nur nebenbei behandelt worden; nach Landolt¹⁾ lässt sich diese Uebertragung schwer vorstellen.

Im Zusammenhange mit dieser Annahme will ich einige Versuche erwähnen, die von mir vor längerer Zeit unternommen wurden. Ich hielt es für wahrscheinlich, dass im Falle einer Activirung des an sich inaktiven Lösungsmittels durch den activen Lösungsgenosse am ehesten eine messbare Wirkung zu erzielen wäre, wenn der inactive Stoff (Lösungsmittel) ein racemischer Körper ist, da alsdann die specifische »inducirte Activität« einen bereits activen Bestandtheil des Racemkörpers betreffen könnte: durch die Bevorzugung nur des einen activen Componenten des Racemkörpers müsste eine erhebliche Vermehrung der specifischen Drehung des gelösten activen Stoffes resultiren. Der Versuch betraf den *l*-Amylalkohol, der in dem Traubensäure-diäthylester gelöst wurde:

$$t = 14^\circ, c = 53.9, [\alpha]_v = -8.78^\circ, [\alpha]_r = -3.50^\circ;$$

der freie *l*-Amylalkohol gab:

$$[\alpha]_v^{14} = -\frac{7.22}{0.8204} = -8.80^\circ, [\alpha]_r^{14} = -\frac{2.83}{0.8204} = -3.45^\circ.$$

Eine andere Ueberlegung liess zu diesen Uebertragungsversuchen Lösungsmittel wählen, die aromatische Gruppen enthalten: bei Einführung derselben in den Bestand activer Molekülen war andererseits eine erhebliche Veränderung der Drehung von früher her bekannt. Zur Verwendung kamen Zimtsäureester und Zimmtaldehyd, in welchen derselbe *l*-Amylalkohol gelöst wurde.

Lösungsmittel:

$$\begin{aligned} \text{Zimtsäureäthylester: } c &= 50, [\alpha]_v^{14} = -8.49^\circ \\ &[\alpha]_r^{14} = -3.40^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zimmtaldehyd: } c &= 50, [\alpha]_v = -8.14^\circ \\ &[\alpha]_r = -3.38^\circ. \end{aligned}$$

Trotzdem im ersten Fall eine racemische Flüssigkeit, im zweiten Fall aber Solventien mit besonderen optischen Eigenschaften gewählt wurden, und trotzdem die Verwendung des violetten Lichtes neben dem rothen vorlag, also auch geringere Beeinflussungen, d. h. Activirungen hervortreten mussten, sind sämmtliche Messungen als negativ

¹⁾ Landolt, Ann. d. Chem. 189, 290 [1877].

zu bezeichnen, eine Induction der Aktivität liess sich bei dem inaktiven Solvens nicht wahrnehmen.

III. Die dritte Biot'sche Annahme, die Existenz polymerer Moleküle in die Lösung und deren Zerfall je nach der Natur des Lösungsmittels und je nach der Concentration, hat eine grosse Schaar von Vertretern gefunden; wir nennen Kremers¹⁾, Pribram²⁾, L. Bell³⁾, Guye⁴⁾, Aignan⁵⁾ und Freundler⁶⁾. Während die älteren Forscher sich mit der blossen Vermuthung über die Entstehung oder den Zerfall dieser polymeren Moleküle begnügten, wurde durch die von J. H. van't Hoff geschaffene osmotische Theorie eine experimentelle Unterlage zur Prüfung dieser Vermuthungen dargeboten. Wohl als erster prüfte Arrhenius⁷⁾ die Erscheinung der Birotation mittels direkter Molekulargewichtsbestimmungen an wässrigen Glucoselösungen: das Ergebniss war negativ, indem trotz der Abnahme der Drehung das Molekulargewicht constant blieb. Ebenfalls als negativ müssen wir die Messungen von Paricek und Sulc (l. c.) bezeichnen: trotzdem die specifische Drehung der Rhamnose im Methylalkohol $[\alpha]_D = -10.6^\circ$, in Isopropylalkohol $[\alpha]_D = +8.67^\circ$ betrug, waren die Molekulargewichte praktisch dieselben. Das gleiche Ergebniss erhielten Gennari und Nasini⁸⁾ an den Lösungen der Aepfelsäure. Zu ganz anders gearteten Schlüssen gelangte jedoch Freundler (l. c.) auf Grund seiner umfassenden kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen an substituirten Weinsäureestern; er behauptet: wenn ein Lösungsmittel für den gelösten activen Stoff 1. normale Molekulargewichte ergiebt, so beeinflusst es nicht die Drehungsgrösse bei irgend welcher Concentration, und 2. wenn es dagegen für die Drehung anomale Werthe liefert, so liefert es auch kryoskopisch und ebullioskopisch abnorme Daten, und die Concentration beeinflusst die Grössen für $[\alpha]_D$. Sieht man indessen genauer die Messungen Freundler's an, so findet man keine eindeutige Bestätigung seiner Thesen⁹⁾; ausserdem scheinen Versuchsfehler vorzuliegen, indem bei den kryoskopischen Messungen (z. B. in Benzol) die Löslichkeit der fraglichen Stoffe nicht genügend beachtet worden ist.

¹⁾ Kremers, Pogg. Ann. 103, 65.

²⁾ Pribram, Monatsh. f. Chem. 9, 395 [1888].

³⁾ Louis Bell, Amer. chem. Journ. 7, 120 [1885].

⁴⁾ Guye, Etude sur la dissymmetrie, S. 82 [1891].

⁵⁾ Aignan, Compt. rend. 112, 951 [1891]. ⁶⁾ Freundler, Thèse, Paris 1894.

⁷⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 500 [1888].

⁸⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 113 [1896].

⁹⁾ Vergl. z. B. die Kritik von Hein, Dissertation, Berlin 1896.

Die nächste grössere Studie röhrt von Frankland und Pickard¹⁾ her, welche die optische Aktivität und die Molekulargrösse von substituirten Glycerinestern parallel (in Benzol, Essigsäure, Aethylenbromid, Nitrobenzol) untersuchten. Sie fanden die Freundler'schen Regeln nicht haltbar, eine directe Herleitung der Drehung aus den Molekulargröszen und vice versa erwies sich als nicht möglich.

Gleichzeitig wies Hein²⁾ im Landolt'schen Laboratorium die Unzulänglichkeit der Freundler'schen Thesen nach; an den Lösungen des Nicotins in Wasser, Aethylalkohol, Propylalkohol, Aether, Aceton und Benzol liess sich zeigen, dass bei constantem Drehvermögen ein variables Molekulargewicht, bezw. bei variablem Drehvermögen ein constantes Molekulargewicht auftritt. Ein Verhalten im letzteren Sinne liess sich von Pescetta³⁾ auch für den «Mononitrocampher» darthun, indem dieser Stoff in Schwefelkohlenstoff und Aethylalkohol ein normales Molekulargewicht, trotzdem aber eine veränderliche Drehung besitzt.

Der Erforscher des asymmetrischen Stickstoffs, Schwefels u. a., Pope⁴⁾, adoptirte dagegen die Ansicht, »dass die Variationen des spezifischen Drehungsvermögens einer in verschiedenen inerten Solventien gelösten activen Substanz hauptsächlich bedingt sind durch die Veränderungen in dem Associationsfactor des gelösten Stoffes«.

Gegen diese Auffassungen wandten sich Patterson⁵⁾, sowie Purdie und Barbour⁶⁾. Der Erstere zeigte experimentell an dem Beispiel des Aethyltartrates in Wasser und den Alkoholen, dass die Veränderlichkeit der Drehung schwerlich erklärt werden kann durch die correspondirende Variation des Associationsgrades der in verschiedenen Solventien gelösten activen Substanz. Purdie und Barbour wiesen andererseits dieselbe Discrepanz nach beim polarimetrischen und kryoskopischen Studium der activen Dimethoxy- und Diäthoxy-Bernsteinsäureester. —

Wir sehen aus dieser Uebersicht, dass die angeregte Frage je nach dem Autor verschieden entschieden worden ist, indem jener Zusammenhang zwischen den Molekulargröszen des gelösten activen Stoffes und den correspondirenden Drehungen bald bejaht, bald als unzureichend bezeichnet, bald a priori negirt wird.

¹⁾ Frankland und Pickard, Journ. chem. Soc. 69, 123 [1896].

²⁾ Hein, Dissertat. Berlin 1896.

³⁾ Pescetta, Gazz. chim. 25, II, 418 [1895].

⁴⁾ Pope und Peachey, Journ. chem. Soc. 75, 1118 [1899].

⁵⁾ Patterson, Journ. chem. Soc. 79, 184 [1901]; 81, 1111 [1902].

⁶⁾ Purdie und Barbour, Journ. chem. Soc. 79, 979 [1901].

Die grösste Autorität in den Fragen des optischen Drehungsvermögens, H. Landolt¹⁾, äusserte sich zu dem Problem, das wir soeben discutirt haben, derart, dass es ihm »nicht verständlich erscheint, wie durch Association von nur zwei oder wenigen Molekülen (in Lösung) deren ursprüngliches Drehungsvermögen sich ändern soll, dagegen muss eine Wirkung eintreten, wenn eine grosse Anzahl von activen Einzelmolekülen sich zu einem Krystallelement vereinigen, welches wiederum asymmetrischen Bau besitzt«. »Die Möglichkeit des Vorkommens solcher Krystallmolekülen in Lösung ist schon mehrfach ausgesprochen worden, so von Groth, Fock, Bell, Wyrouboff u. A., jedoch fehlt ein experimenteller Nachweis bis jetzt noch gänzlich.« Zu diesen Worten des Altmeisters müssen wir jedoch hinzufügen, dass nach der Ansicht und den experimentellen Daten anderer Forscher die Annahme einer besonderen Complexität der »Krystallmoleküle« im Gegensatz zu den »Flüssigkeitsmolekülen« und »Gasmolekülen« nicht zulässig ist, indem die Moleküle der Krystalle und Flüssigkeiten in der Regel dieselben sind wie die der Gase (z. B. Küster, Bruni). Andererseits scheint es mir wohl möglich, die Association der activen Molekülen ursächlich in einen Zusammenhang zu bringen mit den Änderungen des Drehungsvermögens: die wesentliche Bedingung hierfür ist, dass der Vorgang der Association eine Änderung der Constitution involviert; solches wird aber erfüllt, wenn wir die berechtigte Annahme machen, dass die Polymerisation eine Folge von betätigten latenten Valenzen in der activen Molekel ist. Wir kommen hierauf noch später zurück.

Die Polymerie ist nun auch für die optischen Veränderungen homogener Flüssigkeiten neuerdings wiederholt herangezogen worden. Crompton²⁾ führt das Constantwerden der Molekularrotation sowohl in homologen Reihen, als auch für Salze-Elektrolyte (Gesetz von Oudemans-Landolt) auf die gleiche Ursache zurück, und zwar auf die für die beiden Gruppen eingetretene Entpolymerisirung der activen Moleküle: wenn diese Letzteren monomolekular geworden sind, so bleibt die Molekularrotation constant; Abweichungen, namentlich der ersten Glieder jeder homologen Esterreihe, seien durch die merkliche Association bedingt.

Der gleiche Gedankengang liegt auch einer gleichzeitigen Arbeit von Guye und Aston³⁾ zu Grunde. Der *l*-Amylalkohol in freier

¹⁾ Optisches Drehungsvermögen, S. 205 [1898].

²⁾ Crompton, Journ. chem. Soc. 71, 946 [1897]. Vergl. dazu Tschugajew, diese Berichte 31, 2451 [1898].

³⁾ Guye und Aston, Compt. rend. 125, 819 [1897].

Form ist zum Theil polymerisiert, seine Linksdrehung wächst mit der Temperatur, wobei der Associationsgrad abnimmt; ferner ist das Molekulargewicht des Amylalkohols in Benzollösung grösser als berechnet, und die Drehung solcher Lösungen liegt unter der Drehung des freien Amylalkohols. Hieraus schliessen Guye und Aston, dass die Veränderungen des Drehvermögens beim Erwärmen oder in Lösungen auf eine Depolymerisation der activen Molekülen zurückzuführen sind, wobei mit steigender Polymerisation die Drehungsgröße abnimmt. Gleichsam zur Bestätigung und Verallgemeinerung dieser Annahme erinnerte Berthelot¹⁾ daran, dass das Isoterebthen, C₁₀H₁₆, die Drehung —10°, Metaterebthen, C₂₀H₃₂, aber nur —3.3° habe, ferner, dass Styrol $[\alpha]_D = -3.4^\circ$. Metastyrol dagegen nur $[\alpha]_D = -2.2^\circ$ besitze. Dieses Beweismaterial ist jedoch durchaus unzuverlässig: Erstens ist zu erinnern, dass das Styrol überhaupt nicht aktiv ist, wie schon lange zurück von van't Hoff²⁾ gezeigt worden ist. Falls Aktivität beobachtet wird, so sind active Beimengungen die Ursache hiervon: dass diese ihrerseits in verschiedenen (Styrol und Metastyrol) Solventien eine verschiedene Drehung besitzen können, ist durchaus wahrscheinlich, hat aber nichts mit der Guye'schen Annahme zu thun. Zweitens sind die Körper Isoterebthen und Metaterebthen noch nicht als chemische Individuen nachgewiesen, und es liegt die berechtigte Annahme vor, dass das beim Erhitzen auf 300° erhaltene Isoterebthengemisch sowohl partiell racemisiert, als auch von anderer Constitution sein kann. Abgesehen von diesem Widerspruch scheinen mir Guye's eigene Messungen seinen theoretischen Folgerungen nicht ganz sich anzufügen, indem die Discrepanz seiner eigenen Daten zu evident ist. Er findet für den Amylalkohol:

I. Versuchsreihe:

$$[\alpha]_D = -4.52^\circ \text{ bei } 16^\circ$$

$$[\alpha]_D = -4.10^\circ \rightarrow 99^\circ$$

II. Versuchsreihe:

$$[\alpha]_D = -4.55^\circ \text{ bei } 16^\circ$$

$$[\alpha]_D = -4.51^\circ \rightarrow 108^\circ$$

Nach der zweiten Versuchsreihe lässt sich gerade eine Constanz der Drehung folgeln, trotzdem der Associationsfactor hierbei von $x = 1.97$ auf 1.57 abnimmt (Ramsay und Shields). Dass eine Abnahme der Drehung mit der Temperatur, wie Guye es will, keineswegs eine Depolymerisation zur ausschliesslichen Ursache haben muss, wird ebenfalls durch Guye's eigene Untersuchungen an anderen Objecten widerlegt; ich citire folgende Thatsachen:

¹⁾ Berthelot, Compt. rend. 125, 822 [1897].

²⁾ J. H. van't Hoff, diese Berichte 9, 5 und 1339 [1876]. Vergl. auch Kronstein, diese Berichte 35, 4150, 4153 [1902].

Nach Guye und Aston¹⁾ ist für die Valeriansäure: Nach Ramsay und Shields²⁾ ist der Associationsfactor für Valeriansäure:

$$[\alpha]_D = +9.07^\circ \text{ bei } 16^\circ \quad x = 1.36 \text{ (für } 16 - 46^\circ)$$

$$[\alpha]_D = +7.54^\circ \quad \gg \quad 99^\circ \quad x = 1.37 \text{ (für } 46 - 78^\circ)$$

$$x = 1.70 \text{ (für } 78 - 132^\circ)$$

Einer Verallgemeinerung der Ansicht von Guye und Aston stehen ferner im Wege die eigenen Versuche dieser Forscher an einer grösseren Zahl nicht polymerisirter Körper, welche indessen eine mit zunehmender Temperatur abnehmende specifische Drehung zeigen (z. B. verschiedenartige active Ester).

Schliesslich widersprechen dieser Annahme meine früheren directen Messungen³⁾ an ein und demselben activen Körper, einmal im monomolekularen, dann aber im hochpolymeren Zustand, d. h. an dem Itaconsäure *l*-amylester. Derselbe zeigte bei Zimmertemperatur ($l = 1$):

$$\begin{array}{lll} \text{frisch bereitet:} & \text{nach 2 Monaten dickflüssig:} & \text{erhärtet, glasartig:} \\ \alpha_D = +4.80^\circ & \alpha_D = +4.75^\circ & \alpha_I = +4.75^\circ \end{array}$$

Neue Aufmerksamkeit wurde dem Zusammenhang zwischen Association der Estermolekülen und der Änderung der Molekularrotation durch Frankland⁴⁾ zugewandt; unter Bezugnahme auf die Differenzen, welche zwischen den nach Traube und nach Kopp berechneten Molekularvolumina für die ersten Glieder der homologen Ester ermittelt werden, führt er die abweichenden Drehungswerte ursächlich auf den höheren Associationsgrad dieser Glieder zurück. Dem ist nun entgegenzuhalten, wie es Purdie⁵⁾ gethan hat, dass die Traube'sche Hypothese noch nicht genügend fundirt ist, um sichere Rückschlüsse auf die Polymerie zu gewähren.

Aus der Stellung von Guye und Aston, sowie von Frankland entnehmen wir, dass die Rolle der Temperatur demselben Factor, nämlich der Association der activen Molekülen bei Ausschluss eines Lösungsmittels, zugeschrieben wird: mit zunehmender Temperatur vermindert sich die Association in Folge einer Entpolymerisirung, parallel damit soll eine sichtbare Veränderung des Drehungsvermögens auftreten. Und dieselbe Ursache ist auch für das Auftreten der normalen Rotationsdispersion gesucht worden, indem den polymeren Formen des activen Körpers eine andere (entgegengesetzte) Drehung zugeschrieben

¹⁾ Guye und Aston, Compt. rend. **124**, 194 [1897].

²⁾ Ramsay und Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 468, 470 [1893].

³⁾ Walden, Zeitschr. für phys. Chem. **20**, 383 [1896].

⁴⁾ Frankland, Journ. chem. Soc. **75**, 348 [1899].

⁵⁾ Purdie, Journ. chem. Soc. **79**, 966 [1901].

⁶⁾ Vergl. z. B. Landolt's Optisches Drehungsvermögen, 141, 207 [1898].

wurde als den gleichzeitig vorhandenen depolymerisierten Molekülen. Diese Erläuterungsversuche werden aber in den Augen vieler Forscher dadurch beeinträchtigt, dass die Existenz solcher Molekülaggregate in Lösung durch die osmotischen Methoden nicht nachweisbar ist.

Doch verweilen wir noch bei der stets auf's neue vermuteten und immer wieder verneinten Rolle der Polymerie, bezw. Association. Wie wär's, wenn die Methoden für den Nachweis der Association unvollkommen sind oder mit empirischen Coefficienten operiren, die ursprünglich nur an wenigen Typen und Objecten ermittelt wurden? Für homogene Flüssigkeiten dient zur Ermittelung des Associationsgrades die Eötvös-Ramsay'sche Methode. Da müssen wir registrieren, dass die wissenschaftlichen Grundlagen derselben keineswegs einwandfrei sind, wie das von Nernst¹⁾ betont worden ist; der empirisch ermittelte (für monomolekulare Flüssigkeiten geltende) Factor K erweist sich seinerseits als nicht durchweg geltend, da sein Werth für verschiedene nichtassoziierte Flüssigkeiten in weiten Grenzen variiert. Wie noch neuerdings Homfray und Guye²⁾ zeigten, gelangt man nach dieser Methode zu dem Resultate, dass homogene Flüssigkeiten (Ester) bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen erheblich dissociirt, statt assosciirt sind! Weiter unten werden wir sehen, dass wir nach den osmotischen Methoden für Chloroform als Lösungsmittel bei keineswegs grossen Concentrationen ebenfalls zu einem Zerfall der gelösten (stabilen) Estermolekel gelangen können.

Doch sehen wir vorläufig von dieser Frage ab. — Die Association könnte in dreierlei Weise die Drehung beeinflussen: 1. es ist denkbar, dass ihre Wirkung gleich Null ist; 2. die Wirkung ist vorhanden, und die Wechselbeziehung ist eine einfache, indem der Einfluss auf die Drehung um so grösser ist, je grösser die Association ist, oder 3. die Wirkung wird complicirt durch andere, mit der Association parallel laufende Factoren. Von diesen Eventualitäten ist durch die bisherigen Versuche die zweite widerlegt und die erste sehr wahrscheinlich gemacht worden. Trotzdem schien es mir wünschenswerth, das Problem einer erneuten experimentellen Untersuchung zu würdigen, nicht allein wegen der inneren Wahrscheinlichkeit für die vernutete Wechselbeziehung, sondern auch wegen der ungenügenden Beachtung gewisser äusserer Umstände, welche die bisherigen Schlussfolgerungen wesentlich beeinträchtigen könnten. Es handelt sich um folgende Erwägungen. Bei der Meistzahl der bisherigen Messungen wurde das specifische Drehungsvermögen nur bei einer einzigen Tem-

¹⁾ Theoretische Chemie [1898].

²⁾ Homfray und Guye, Journ. chim. phys. 1, 508 [1903].

peratur ($t = \text{ca. } 20^\circ$) ermittelt, die Molekulargewichte hingegen wurden theils ebullioskopisch, theils kryoskopisch bestimmt, d. h. bei Temperaturen, die erheblich verschieden waren von jener Temperatur der polarimetrischen Beobachtungen. Da nun das specifische Drehungsvermögen häufig mit der Temperatur variiert, indem sowohl die Grösse, als auch das Vorzeichen der Winkel sich veränderlich erweisen, da dieser Einfluss durchaus bekannt sein muss, wenn man den Zusammenhang zwischen dem Drehungsvermögen und dem Molekulargewicht studiren und ermitteln will, — so ergiebt sich, dass beide Messungen bei vergleichbaren physikalischen Zuständen, also bei gleichen oder naheliegenden Temperaturen und Concentrationen vollführt werden müssen. Dies ist bisher meistentheils nicht beachtet worden¹⁾; in Folge dessen sind die oben discutirten Schlüsse über die Wechselbeziehung zwischen der Association (Molekulargrösse) und dem Drehungsvermögen gelöster optisch-activer Stoffe in ihrer Beweiskraft nicht fehlersfrei: sie sind willkürlich, da sie einen wesentlichen Factor, die Temperatur, vernachlässigen.

Die mitzutheilenden Untersuchungen wurden mit folgenden Lösungsmitteln durchgeführt: Aceton, Sdp. $55.90 - 55.98^\circ$ (762 mm); Chloroform, Sdp. $60.85 - 60.90^\circ$ (753 mm); Essigsäureäthylester, Sdp. $76.8 - 76.9^\circ$ (761 mm); Methylalkohol, Sdp. $65.0 - 65.05^\circ$ (769 mm), und Benzol, Sdp. 80.00° bei (762 mm).

Die reinsten Kahlbaum'schen Präparate wurden nach entsprechender Behandlung mit Trocknungsmitteln der fractionirten Destillation unterworfen und sofort zu den ebullioskopischen und polarimetrischen Messungen verwandt. Damit die Verdampfung des Lösungsmittels und die Schlierenbildung eingeschränkt werde, wurden die Beobachtungen des Drehungsvermögens nicht beim Siedepunkt der entsprechenden Lösungen, sondern bei ca. 10° niedriger liegenden Temperaturen durchgeführt, — durch parallel laufende Messungen bei 0° , bzw. 5° , 20° u. s. w. war die Rolle der Temperatur auf die Grösse und das Vorzeichen der Drehung festgestellt worden, sodass sichere Schlüsse für die Aenderungen von $[\alpha]_D$ bis hinauf zur Siedetemperatur, d. h. während des letzten Intervalls von etwa 10° , möglich waren.

Als active Substanzen kamen die folgenden in Verwendung:

1. Weinsäuredimethylester, 2. Weinsäurediäthylester, 3. Aepfelsäuredimethylester, 4. Aepfelsäurediäthylester und 5. Acetyläpfelsäuredimethylester.

¹⁾ Eine Ausnahme machen die interessanten Studien von Patterson, Joarn. chem. Soc. 79, 183 ff. [1901].

Die fünf Körper zerfallen ihrer Association nach in 2 Gruppen:

a) associirte Ester:

Methylmalat (Frankland, Journ. chem. Soc. 75, 349 [1899]), erheblich associirt,

Methyltartrat (ders.), geringe Association;

b) nicht associirt:

Aethylmalat, nicht polymer (Guye und Jordan, Compt. rend. 122, 883 [1896]); schwach dissociert nach Longinescu's Methode (Journ. chim. phys. 1, 290 [1903]); associirt, (Frankland, l. c.);

Aethyltartrat, nicht polymerisirt nach Ramsay's Methode (Le Bel, Compt. rend. 118, 917 [1894]), Freundler, Thèse 9, 12, 95; schwach dissociert nach Longinescu's Methode (l. c.);

Acetyläpfelsäure-dimethylester, nach Analogie mit dem Propionyläpfelsäureester nicht polymer, sondern schwach dissociert (cf. Homfray und Guye, Journ. chim. phys. 1, 528 [1903]).

Die Zusammenstellung der Associationsgrade zeigt uns andererseits, dass für die Gruppe b) die einzelnen Methoden zu strict entgegengesetzten Resultaten führen können.

I. Weinsäuredimethylester¹⁾, Mol.-Gew. = 178.1.

p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t	p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t
1. Acetonlösung.									
12.64 c = 9.40)	194.5	50°	16.00	+ 5.82°	12.85 (= c = 10.36)	305.1	70°	17.19	- 1.72°
10.35	196.3	50	6.42	+ 5.76	8.25	264.5	50	16.04	- 4.24
8.04	200.6	20	9.40	+ 5.10	—	—	20	16.03	- 7.17
5.48	212.7								
2. Methylalkohol.									
12.86 c = 9.57)	183.2	50°	15.91	+ 6.72°	9.14 (= c = 12.35)	253.9	50°	15.08	- 6.20°
8.87	186.3	50	6.41	+ 6.41	7.36	246.8	20	15.60	- 9.97
6.52	191.4	20	9.47	+ 4.00	3.88	248.4	20	7.81	- 9.73
—	—				—	—	0	16.00	- 12.57
3. Essigsäureäthylester.									
6.29 c = 5.44)	219.3	70°	15.02	+ 2.60°	9.13	173.2	78°	5	+ 10.8°
4.31	216.9	50	15.07	+ 1.13	4.56	186.0	20	10	+ 10.9
2.81	220.7	32	15.03	± 0	2.44	182.9	20	5	+ 11.0
—	—	20	15.65	- 0.90	—	—			
—	—	0	16.04	- 2.68	—	—			
4. Benzollösung (ebullioskopisch).									
5. Chloroform.									
6. Acetonitril.									

¹⁾ Ueber die spec. Drehung dieses Esters in Benzol vgl. auch Freundler, l. c.: über M vgl. Innes, Journ. chem. Soc. 81, 702 [1902].

II. Weinsäurediäthylester¹⁾, M_{theor.} = 206.1.

p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t	p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t
1. Aceton.									
17.32 (= c = 12.41)	209.9	50°	15.04	+ 13.36°	16.92 (= c = 13.23)	318.5	70°	15.03	+ 12.06°
14.08	212.0	20	15.66	+ 11.62	14.19	318.5	70	6.07	+ 11.88
10.81	216.7	20	2.51	+ 11.53	8.21	285.1	50	15.13	+ 10.05
7.21	225.4	0	16.05	+ 9.91	5.07	274.3	20	15.69	+ 5.58
2. Methylalkohol.									
17.94 (= c = 12.86)	209.5	50°	15.48	+ 13.82°	11.18 (= c = 9.06)	387.4	5	15.99	+ 3.40
10.73	215.6	50	6.06	+ 13.88	8.51	355.7	5	6.29	+ 3.82
6.95	226.5	50	2.37	+ 15.50	6.25	328.7			
2.98	(281?)	0	16.42	+ 9.32					
—	—	0	6.42	+ 9.51	9.91 (= c = 13.14)	234.8	50°	29.54	+ 1.08°
3. Essigsäureäthylester.									
11.50 (= c = 9.56)	218.7	70°	14.97	+ 13.23°	7.98	231.2	50	15.07	+ 1.26
6.00	217.1	70	5.49	+ 14.60	5.97	235.9	50	6.02	+ 1.49
3.71	218.7	0	16.41	+ 7.68	2.00	235.4	36bis	30.4 bis	± 0
—	—	0	6.43	+ 7.62	—	—	20	31.26	- 3.12
—	—	0	2.52	+ 7.20	—	—	20	15.63	- 3.07
—	—	—	—	—	—	—	20	6.27	- 3.19
—	—	—	—	—	—	—	0	16.00	- 6.25
—	—	—	—	—	—	—	0	6.36	- 6.76
4. Benzol (ebullioskopisch).									
13.26 (= c = 10.63)	229.9	70°	15.14	- 3.70°					
7.41	217.4	70	6.05	- 2.10					
4.24	206.3	20	16.07	- 3.48					
1.35	180.5	20	6.44	- 2.02					
5. Chloroform.									
20	1.43	± 0 bis							
1.50	172.4								
3.08	183.5	5	1.45	+ 0.69					
6.17	215.6								

III. Aepfelsäuredimethylester, M_{theor.} = 162.1.

p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t	p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t
1. Aceton.									
20.45	168.6	50°	10.13	- 11.25°	13.26 (= c = 10.63)	229.9	70°	15.14	- 3.70°
15.06	169.3	50	4.05	- 11.10	7.41	217.4	70	6.05	- 2.10
6.50	179.7	20	10.56	- 11.36	4.24	206.3	20	16.07	- 3.48
2.95	207.7	20	4.28	- 11.58	1.35	180.5	20	6.44	- 2.02
2. Methylalkohol.									
24.11	181.7	50°	15.45	- 8.80°	kryoskopisch				
20.67	181.1	50°	15.45	- 8.80°	1.50	172.4	20	1.43	- 0.09
12.22	181.9	20	15.98	- 8.40	3.08	183.5	5	1.45	+ 0.69
4.33	203.4	20	6.42	- 7.95	6.17	215.6			
3. Essigsäureäthylester.									
16.32	172.2	70°	14.39	- 8.13°	16.46 (= c = 20.44)	174.6	50°	13.16	+ 1.46°
5.00	172.0	70	5.98	- 7.87	10.81	172.3	50	5.27	+ 1.69
3.23	176.2	20	16.02	- 8.12	8.05	174.0	20	5.47	+ 3.11
—	—	20	6.42	- 7.95	3.38	178.5			
4. Benzol (ebullioskopisch).									
1.99	166.5	20	13.65	+ 2.93	1.99	166.5	20	5.47	+ 3.11
0.80	162.5	20	5.47	+ 3.11	0.80	162.5	20	5.47	+ 3.11
5. Chloroform.									

¹⁾ Ueber die spec. Drehung des Aethylesters in Benzol und Methylalkohol vgl. auch Patterson, Journ. chem. Soc. 79, 201 [1901]; 81, 1116 [1902]; Purdie, Journ. chem. Soc. 79, 974 [1901]; Winther, Zeitschr. für phys. Chem. 45, 356 [1903]. Hinsichtlich des Mol.-Gew. vgl. auch Journ. chem. Soc. 79, 183 [1901]; 79, 977 [1901]; 81, 1132 [1902].

IV. Aepfelfäurediäthylester, M_{theor.} = 190.1.

p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t	p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t
1. Aceton.									
18.20 z=12.86)	190.1	50°	15.40	-13.24°	15.84 (= c = 12.40)	250.9	70°	14.76	-9.98°
14.75	192.3	50	6.17	-13.77	13.00	245.3	70	6.03	-9.12
8.75	200.1	20	16.03	-13.96	7.97	242.5	20	16.00	-9.81
-	-	20	6.43	-14.16	4.99	231.0	20	5.42	-9.55
2. Methylalkohol.									
15.71 z=11.31)	197.2	50°	15.47	-10.68°	12.70 (= c = 10.2)	274.1	-	-	-
12.71	198.1	50	6.19	-11.09	2.10	207.8	-	-	-
9.87	199.8	20	16.00	-10.43	5. Chloroform.				
7.19	204.7	20	6.41	-10.91	9.23 (= c = 12.26)	195.9	50°	15.97	-5.39°
3. Essigsäureäthylester.									
12.62 z=10.35)	199.5	50°	14.95	-11.98°	7.73	198.9	50	6.40	-5.47
7.71	202.4	50	5.98	-12.21	5.98	203.4	20	16.55	-4.77
5.69	205.0	20	16.00	-12.57	2.06	204.7	20	6.63	-4.67
-	-	20	6.41	-12.65	4. Benzol (ebullioskopisch).				

V. Acetyläpfelsäure-dimethylester, M_{theor.} = 204.

p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t	p	M _{gef.}	t	c	[α] _D ^t
1. Acetonlösung.									
14.09 z=10.27)	201.9	50°	10.55	-24.44°	9.62 (= c = 7.89)	220.9	70°	15.01	-30.51°
11.25	204.8	50	4.22	-24.90	7.57	220.6	20	15.88	-29.16
8.67	209.1	20	11.00	-21.41	3.72	214.5	20	7.89	-30.52
5.90	219.9	20	4.41	-22.01	1.82	203.6	20	kryoskopisch	
2. Methylalkohol.									
23.10 z=15.97)	245.9	50°	15.52	-26.49°	9.00 (= c = 7.41)	215.7	20	4. Benzollösung (ebullioskopisch).	
12.33	241.4	50	4.17	-26.63	5.57	208.8	20	5. Chloroformlösung.	
7.58	253.9	20	16.05	-24.00	3.90	202.3	20	3.18	-31.09
4.14	294.8	20	4.32	-24.54	1.91	201.4	-	-	
3. Essigsäureäthylester.									
22.97 z=17.66)	214.9	70°	14.91	-28.36°	a) 17.55 (= c = 21.43)	169.2	50°	22.24	-21.99°
13.62	211.7	20	15.94	-24.19	b) 15.43	172.1	50	8.89	-21.92
10.40	213.2	20	17.66	-24.43	a) 15.26	169.2	20	23.05	-18.74
8.02	215.9	-	-	-	b) 11.83	179.1	20	21.43	-18.90
6.01	217.4	-	-	-	a) 11.52	179.3	20	9.23	-18.18
					a) 8.43	186.9	-	-	-
					b) 7.46	189.5	-	-	-
					h) 4.57	201.6	-	-	-
					a) 4.08	202.5	20	6.10	-18.50
					b) 1.66	215.5	-	-	-
					a) 2.34	219.8	-	-	-

Anmerkung: Im Hinblick auf den abnormen Verlauf der M-Werthe wurden 2 Versuchsserien mit verschiedenen Präparaten und mit frisch destilliertem Chloroform ausgeführt.

6. Schwefelkohlenstofflösung.

p	M _{gef.}	c	[α] _D ^{20°}	[α] _D ^{40°}
16.99	474.7	17.67	—	-35.94°
11.43	408.8	6.27	—	-39.59
6.89	357.8			
3.30	337.9			
1.26	270.4	0.999	-45.5°	-46.6

Vergleichen wir nunmehr die parallel bei den gleichen Concentrationen und nahezu denselben Temperaturen ermittelten Werthe für das Molekulargewicht und die specifische Drehung:

1. Weinsäuredimethylester, M_{theor.} = 178.1, polymer.

c	C ₆ H ₆	CH ₃ .COOC ₂ H ₅	CH ₃ .CO.CH ₃	CH ₃ .OH	CH ₃ .CN	CHCl ₃
M _{gef.}	305	219	195	183	173	253
[α] _D	-1.7°	+2.6°	+5.8°	+6.7°	+10.8°	-6.2°

2. Äpfelsäuredimethylester, M_{theor.} = 162.1, polymer (wenig).

	C ₆ H ₆	CH ₃ .OH	CH ₃ .COOC ₂ H ₅	CH ₃ .CO.CH ₃	CHCl ₃
M _{gef.}	230	182	172	169	175
[α] _D	-3.7°	-8.8°	-8.1°	-11.25°	+1.5°

3. Äpfelsäurediäthylester, M_{theor.} = 190.1, nicht associirt.

	C ₆ H ₆	CH ₃ .COOC ₂ H ₅	CH ₃ .OH	CH ₃ .CO.CH ₃	CHCl ₃
M _{gef.}	251	199.5	197.2	190	195.9
[α] _D	-9.98°	-11.98°	-10.7°	-13.2°	-5.39°

4. Weinsäurediäthylester, M_{theor.} = 206.1, nicht associirt.

	C ₆ H ₆	CH ₃ .COOC ₂ H ₅	CH ₃ .CO.CH ₃	CH ₃ .OH	CHCl ₃
M _{gef.}	319	219	210	210	235
[α] _D	+12.1°	+13.2°	+13.4°	+13.8°	+1.08°

5. Acetyläpfelsäure-dimethylester, M_{theor.} = 204, nicht polymer.

	CS ₂	CH ₃ .OH	C ₆ H ₆	CH ₃ .COOC ₂ H ₅	CH ₃ .CO.CH ₃	CHCl ₃
M _{gef.}	475	246	221	215	202	169
[α] _D	-35.9°	-26.5°	-30.4°	-28.4°	-24.4°	-21.9°

Es resultirt Folgendes:

1. Hydroxylhaltige und sauerstoffhaltige Körper können in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln polymerisirt und in hydroxylfreien depolymerisirt bzw. dissociirt erscheinen (5), (2), (1);
2. die depolymerisirende Tendenz der Solventien ist für jeden polymeren Körper verschieden (1), (2);
3. es besteht ein Zusammenhang zwischen der osmotisch ermittelten Molekulargrösse des gelösten activen Körpers und seiner Drehungsgrösse in dem betreffenden Solvens;
4. Die Wechselbeziehung zwischen dem Associationsgrad und Drehungsvermögen äussert sich jedoch in keinem einfachen Parallelismus, indem constitutive Factoren beider Lösungsgenossen einen sichtbaren Einfluss ausüben, — hierbei kommt dem Chloroform eine besonders charakteristische Rolle zu.

5. Die Mitwirkung constitutiver Factoren kann z. B. auch veranschaulicht werden, wenn wir für ein und denselben activen Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln solche Concentrationen hinsichtlich der Drehung vergleichen, bei welchen nahezu gleiche und normale Molekulargrösse vorliegen:

Aepfelsäuredimethylester, $M = 162.1$, wenig associirt; $[\alpha]_D^{20} = -6.85^0$.

	Aceton	Essig-säureester	CHCl_3	Benzol(kryosk.)	$\text{CH}_3.\text{OH}$
$M \text{ gef.} =$	168.6	172.2	172.3	172.4	181.7
$[\alpha]_D =$	-11.25^0	-8.18^0	$+1.56^0$	$+0.69^0$	-8.80^0

Aepfelsäurediäthylester, $M = 190.1$, nicht polymer.; $[\alpha]_D^{20} = -10.2^0$.

	Aceton	CHCl_3	$\text{CH}_3.\text{OH}$	$\text{CH}_3.\text{COOC}_2\text{H}_5$	C_6H_6 (kryosk.)
$M \text{ gef.} =$	190.1	195.9	197.2	199.5	207.8
$[\alpha]_D =$	-13.24^0	-5.39^0	-10.68^0	-11.98^0	-9.50^0

Acetyläpfelsäure-dimethylester,
 $M = 204$, nicht polymer.; $[\alpha]_D^{20} = -22.30$.

	Aceton	CHCl_3	C_6H_6 (kryosk.)	$\text{CH}_3.\text{COOC}_2\text{H}_5$
$M \text{ gef.} =$	201.9	202	202.3	214.9
$[\alpha]_D =$	-24.4^0	-18.5^0	-31.0^0	-28.4^0

Trotzdem also die normalen Molekülen (nicht polymerisirten) zum Vergleiche vorliegen, seben wir sehr erhebliche Schwankungen der

spezifischen Drehung auftreten, wobei die Natur (Constitution) des Solvens, wie auch die Constitution des gelösten Stoffes eine augenscheinliche Rolle spielen.

Die Association der gelösten, activen Molekülen übt demnach sicherlich einen Einfluss auf die Drehungsgröße aus; der Polymeriegrad muss daher bei einer Deutung der Rotationsänderungen in Betracht gezogen werden, — nur darf der Polymerisierung bzw. Entpolymerisierung der activen Molekülen nicht die einzige oder maassgebende Rolle beigemessen werden.

Es liegt nun noch eine weitere Möglichkeit vor, nämlich eine Dissociation, ein chemischer Zerfall der optisch wirksamen (nicht associirten) Molekülen.

Als Erster trat Aignan¹⁾ mit der Annahme einer hydrolytischen Dissociation der gebildeten Molekularverbindungen hervor. Daran schloss (1894) Freundler²⁾ eine Dissociation anderer Art³⁾, die speziell in Benzol und in Halogenverbindungen Platz greift, nämlich eine Abspaltung der Säureanhydride aus den Weinsäureestern:



Die z. B. in Benzollösungen ermittelten und unterhalb der normalen Molekulargrößen liegenden Werthe dienen als Unterlage für diese etwas befremdende Erklärung.

Mir will scheinen, dass diese Hypothese Freundler's durch seine eigenen Zahlen nicht gestützt wird. Ich wähle folgende Beispiele:

$[\alpha]_D$ in Lösung	normales M	M in Benzol	M in Nitrobenzol	M in Essigsäure
Dicaproylweinsäuredipropylester: normales $[\alpha]_D = +2.2^0$				
- 4.30 (in Benzol)	430	345	-	-
Diphenylacetylweinsäurepropylester: normales $[\alpha]_D = +20.9^0$				
+ 15.70 (in Benzol)	470	413	-	-
+ 14.60 (in Nitrobenzol)	470	-	378	-
+ 27.20 (in Essigsäure)	470	-	-	377

¹⁾ Aignan, Thèse. Paris 1893. ²⁾ Freundler, Thèse. Paris 1894.

³⁾ Vergl. auch die neueren Untersuchungen von Guye und Homfray, Journ. chim. phys. 1, 505, 509 ff., 544 [1903]¹⁾, welche ebenfalls einen Zerfall der Molekülen in der flüssigen Phase annehmen.

Falls eine Dissociation der Ester nach Freundler wirklich stattfände, so würden beide Ester den gleichen, activen Bestandtheil $C_3H_7OOC\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}CH—CH.COOC_3H_7$ liefern. Alsdann müsste bei gleichem Molekulargewicht (und dem gleichen Dissociationsgrad) die specifische Drehung für ein und denselben, in verschiedenen Solventien gelösten Ester in demselben Sinne sich verändern, um beim vollständigen Zerfall den identischen Werth zu erreichen; statt dessen sehen wir, dass der Diphenylacetylester (bei $M = 377—378$) in Nitrobenzol eine Abnahme, in Eisessig dagegen eine Zunahme der Drehung hat. Beide verschiedenen Ester müssten aber beim Zerfall ebenfalls eine dem Sinne nach gleiche Verschiebung der specifischen Drehung ergeben, unbekümmert um das Solvens. Weder das Eine, noch das Andere stimmt.

Ein anderes Beispiel:

Dipropionylweinsäurediisobutylester, $M = 374$; $[\alpha]_D = +10.2^\circ$.

Gelöst in Essigsäure: M gef. = 287, dazu $[\alpha]_D = +20.2^\circ$.

» » Benzol: » » = 298, » $[\alpha]_D = +0.50^\circ$.

Man dürfte nun wohl erwarten, dass bei dem praktisch gleichen Zerfall des ursprünglichen Esters (M statt 374 ist 287—298) sowohl in Essigsäure, als auch in Benzol die Aenderung von $[\alpha]_D$ in gleichem Sinn sich äussert: vom reinen Ester mit $[\alpha]_D = +10.2^\circ$ zur Essigsäurelösung tritt mit dem Zerfall eine Zunahme der Drehkraft auf's Doppelte ein, $[\alpha]_D = +20.2^\circ$, dagegen führt der gleiche Zerfallgrat in Benzollösung zu einer Abnahme des Drehvermögens um's 20-fache, d. h. zu $[\alpha]_D = +0.5^\circ$!

Wir müssen daher vor der Hand die Freundler'sche Dissociationshypothese zurückstellen: sie vermag wohl die geringen Molekulargrössen zu deuten, doch führt sie zu augenscheinlichen Widersprüchen hinsichtlich des Drehvermögens.

Eine dritte Art von Zerfall der activen Körper haben Frankland und Pickard¹⁾ in Vorschlag gebracht; ausgehend von den zu klein gefundenen Molekulargewichten für die substituirten Glycerinester nehmen diese Forscher eine elektrolytische Dissociation der Ester in Benzol- und Essigsäure-Lösung an.

Obschon sämmtliche vorliegenden Erfahrungen erwiesen haben, dass dem Benzol keine ionisirende Kraft zukommt, d. h. dass selbst starke Elektrolyte in Benzol praktisch Nichtleiter des elektrischen Stromes sind, demnach kein Wahrscheinlichkeitsgrad vorlag, eine solche elektrolytische Spaltung für einen organischen Ester hin-

¹⁾ Frankland und Pickard, Journ. chem. Soc. 69, 138 ff. [1896].

zustellen, so wurden von mir seiner Zeit Messungen des Drehvermögens parallel mit Leitfähigkeitsmessungen angestellt, um experimentelle Daten für die Entscheidung zu gewinnen.

Gewählt wurde: *l*-Äpfelsäuredimethylester als activer Körper, und Benzol als Lösungsmittel, — zu fernerem Vergleich wurden noch Beobachtungen an Chloroform- und Aceton-Lösungen angestellt.

l-Äpfelsäuredimethylester:

Die spec. Leitfähigkeit betrug bei 25°: $\lambda = 0.55 \times 10^{-6}$ in recipr. Ohm; das spec. Drehungsvermögen bei 20° war $[\alpha]_v = -10.70^\circ$.

1. Benzol: $\lambda = 7.6 \times 10^{-8}$.

Die Lösungen des Esters ergaben:

$$c = 2.88, \lambda_{25} = 1.28 \times 10^{-8}, [\alpha]_v^{20} = +2.10^\circ$$

$$c = 13.8, \lambda_{25} = 1.26 \times 10^{-8}, [\alpha]_v = -5.90^\circ$$

$$c = 18.6, \lambda_{25} = 1.26 \times 10^{-8}, [\alpha]_v = -5.80^\circ$$

Wir sehen erstens, dass die Leitfähigkeit in Benzol so geringe Werthe ergiebt, dass wir praktisch einen Nichtelektrolyten vor uns haben, — zum Vergleich sei daran erinnert, dass das reine Wasser für Leitfähigkeitsmessungen etwa 100 Mal besser leitet (2×10^{-6}). Alsdann fällt es auf, dass trotz der Constanze von λ , bezw. der unveränderlichen, kaum messbaren, elektrolytischen Dissociation, die spezifische Drehung erheblich sich verändert, indem sie sogar ihr Vorzeichen ändert.

2. Chloroform: $\lambda_{25} = 4.4 \times 10^{-8}$.

Lösung des Esters:

$$c = 3.33, \lambda_{25} = 2.8 \times 10^{-6}, [\alpha]_v^{20} = +7.81^\circ$$

3. Aceton: $\lambda_{25} = 2.0 \times 10^{-5}$.

Lösung des Esters:

$$c = 2.04, \lambda_{25} = 6.5 \times 10^{-5}, [\alpha]_v^{20} = -23.1^\circ$$

Beim Vergleich der Benzollösungen mit den Lösungen in Chloroform und Aceton ergiebt sich eine wesentliche Vermehrung der spezifischen Leitfähigkeit; die hundert Mal besser leitende Chloroformlösung wäre also wesentlich höher ionisiert, die zugehörige spezifische Drehung müsste dem Zeichen nach die Aktivität des Ions indiciren, mit anderen Worten, dem ionisierten Ester käme eine Rechtsdrehung zu. In Acetonlösung ist die Leitfähigkeit noch grösser, also müsste hier die Rechtsdrehung noch höher sein, — anstatt dessen haben wir hier gerade die Umkehrung des Zeichens, Linksdrehung. Der freie Ester müsste auf Grund der Leitfähigkeit zwischen der Benzollösung und der Lösung in Chloroform rangiren, und zwar

λ_2 , in Benzollösung < freier Ester < Chloroformlösung < Acetonlösung

$$1.28 \times 10^{-8} < 0.55 \times 10^{-6} < 2.8 \times 10^{-6} < 6.5 \times 10^{-5};$$

aus den Daten für die specifische Drehung resultirt jedoch eine ganz andere Reihenfolge:

$$\text{Aceton} < \text{Ester} < \text{Benzol} < \text{Chloroform}$$

$$[\alpha]_v = -23.1^\circ < -10.7^\circ < +2.1^\circ < +7.8^\circ.$$

Ein Parallelismus zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Drehungsvermögen des *l*-Aepfelsäureesters in Benzol, Chloroform und Aceton ist daher nicht ersichtlich; im Hinblick auf die geringe ionisirende Kraft des Benzols und Chloroforms ist eine elektrolytische Dissociation des Esters an sich praktisch kaum nachweisbar, und die erheblichen Veränderungen seines Drehungsvermögens — je nach der Verdünnung und je nach der Natur des Lösungsmittels — dürfen daher nicht auf einen etwaigen Zerfall in Ionen des Esters zurückgekehrt werden.

Schliesslich sei noch eines ganz anders gearteten Versuches zur Erklärung der Drehungsveränderung durch alle genannten physikalischen Factoren gedacht. Schon Biot hatte die Möglichkeit einer Veränderung der »ursprünglichen Constitution« durch die genannten äusseren Umstände (Temperatur, Solvens, Zeit u. s. w.) als Ursache für die Veränderung des Drehungsvermögens ins Auge gefasst. Zu dieser Kategorie von Constitutionsänderungen gehört die zuerst von Landolt¹⁾ erwogene Änderung des atomistischen Gleichgewichts der activen Moleköl: es ist nämlich denkbar, dass durch das Zwischentreten von Molekölern der inactiven Substanz die Structur der activen Molekölern, d. h. der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raum, die Atombewegung, geändert werden. Hierdurch kann alsdann die Drehungsgrösse eine Änderung erfahren.

Im Zusammenhang mit dieser Erklärung sei als letzte noch citirt die Erklärung von Le Bel²⁾: »Die einfachste Erklärung für die That-sache der Variationen des Drehungsvermögens (mit der Temperatur, — dann aber auch mit den anderen Factoren) würde die sein, dass die Bindung relativ fix ist in der Kälte und beweglich wird bei er-heblich gesteigerten Temperaturen.«

Wenn wir all das Gesagte noch einmal überblicken, so müssen wir eingestehen, dass für die oft enoromen Wirkungen äusserer Factoren auf das Drehungsvermögen der Erklärungen gar viele vorgeschlagen worden sind, und dass wir trotz alledem ein Gefühl des Unbefriedigtseins davontragen. An Scharfsinn und Arbeitskraft ist nicht gespart worden, und doch muss gesagt werden, dass von den vielen Erläuterungen bisher eigentlich nur eine einzige uns greifbare Resultate ergeben hat, nämlich die Zurückführung der Rotationsän-

¹⁾ Landolt, Ann. d. Chem. 189, 290 f. [1877].

²⁾ Le Bel, Compt. rend. 118, 916 [1894].

dörungen auf die Änderungen der Molekulargrösse. Die seiner Zeit discutirte Frage nach der Vereinigung der Lösungsgenossen zu (stabilen) Hydraten, Alkoholaten u. a. ist immer mehr in den Hintergrund getreten; an ihre Stelle rückten Fragen vor, welche einen Zerfall der activen Molekülen, sei es in chemische Radicale, sei es in Ionen, als Ursache der Rotationsänderung wahrscheinlich zu machen suchten. Die umfassendste Prüfung hat die Frage nach der Polymerie des gelösten activen Stoffes erfahren, weil hier dem Experiment ein einfacher Angriffspunkt sich darbot. Doch scheint mir, dass auch in diesem Fall zu viel Bedeutung dem Factum als solchen, zu wenig Beachtung aber dem Wesen dieses Factums (d. h. der Polymerie) geschenkt worden ist; auf der Suche nach den physikalischen Ursachen haben wir die chemische Seite des Problems brach liegen lassen.

Das gesammte Interesse concentrirte sich auf den activen Stoff; wir beobachteten die Veränderlichkeit seiner Drehung je nach den äusseren Umständen, z. B. mit dem Lösungsmittel, der Concentration, der Temperatur u. s. w. Wir haben aber dem zweiten Bestandtheil der Lösung, dem optisch-inactiven Lösungsmittel, entschieden zu wenig unsere Aufmerksamkeit zugewandt oder eine zu mechanische Rolle beigelegt, indem wir ihn als den chemisch indifferenten und nur zur Verdünnung des activen Körpers dienenden Stoff betrachtet haben. Diese Behandlung des Problems ist sicherlich zu einseitig; sie wurde aber die allgemein vorwaltende, nachdem einerseits die vereinzelten Versuche zur Annahme und Isolirung von Einwirkungsproducten des indifferenten Solvens auf den gelösten Stoff, d. h. der Hydrate, Alkoholate, nicht von entscheidendem Erfolg gewesen, — und nachdem andererseits die moderne Lösungstheorie uns den experimentellen Beweis für die rein mechanische Auffassung des Lösungsproblems erbracht hatte. — Um es kurz zu sagen, die chemische Seite des ganzen Problems muss wieder in den Vordergrund gerückt werden.

Einst und noch vor dreissig Jahren herrschte die Ansicht, dass die Löslichkeit eines Stoffes in einem flüssigen Medium durch die gegenseitige chemische Affinität bedingt werde. »Eine Substanz wird von verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Intensität angezogen.« . . . »Je nachdem eine Flüssigkeit im Stande ist, mehr von einer activen Substanz aufzunehmen, wird sie auch innigere molekulare Combinationen damit bilden können und folglich in einer gewissen Richtung stärker modifizirend auf das specifische Drehungsvermögen wirken.« . . . »Im Einklang damit sieht man auch wirklich, dass die grösseren Zahlen (der Drehung) . . . für dieselbe Substanz zu den Lösungsmitteln gehören, worin sie besser löslich ist.« Diese Anschauung röhrt von Oudemans jr.¹⁾ aus dem Jahre 1873 her. Der

¹⁾ Oudemans jr., Ann. d. Chem. 166, 73 f. [1873].

Hinweis auf die Löslichkeit als einen maassgebenden Factor geschieht hier zum ersten Mal. Denselben Parallelismus acceptirt auch Hesse¹⁾ (1875) indem er sagt: »Ueberhaupt schliesst sich das Drehungsvermögen der Substanzen eng an deren Löslichkeit an.« Derelbe Gelehrte weist auf einen neuen Umstand hin. Indem er die Rolle der Concentration hervorhebt, fügt er folgende Dentung hinzu: »Anscheinend ist diese Thatsache dadurch bedingt, dass der Druck, der zwischen den nebeneinander liegenden Molekülen statthat, bei Zuführung weiterer Mengen Substanz gesteigert und so das Volum der gelösten Molekülen verringert wird^{1).}«

Zum ersten Mal wird also hier der eventuellen Rolle des Molekularlösungs volumens Erwähnung gethan.

Nach mehr als fünfundzwanzig Jahren wird dieser Factor auf's neue von Patterson²⁾ vorgeschlagen und für den Weinsäurediäthylester in der homologen Reihe der Fettalkohole und der Benzolkohlenwasserstoffe experimentell geprüft. Hierbei ergiebt sich, dass für die Lösungen in den Fettalkoholen zwischen der Grösse des specifischen Drehungsvermögens und des Molekularlösungs volumens eine umgekehrte Proportionalität auftritt, dagegen versagt diese Proportionalität für die Benzolkohlenwasserstoffe, indem hier bei gleichem Molekularvolumen eine verschiedene Drehung resultirt. Gleichzeitig macht Patterson auf die anderen physikalischen Eigenschaften der Fettalkohole und Benzolkohlenwasserstoffe aufmerksam und sucht für diese Körper und die Drehung einen Parallelismus zu ermitteln. — Heutzutage erheben sich immer mehr und mehr Stimmen, die unter Verwerthung der beim Lösen auftretenden physikalischen Phänomene, d. h. der evidenten Abweichungen der Lösungseigenschaften von der Mischungsregel, wiederum den Lösungsvorgang als einen chemischen auffassen. Die Lösung selbst erscheint dann als eine »Molekularverbindung«, d. h. als eine Summe von losen Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Diese Auffassung hat gegenwärtig eine sehr grosse Zahl von Vertretern; es bedarf nur meines Hirweises auf die unlängst erschienenen lebendigen Ausführungen von R. Abegg³⁾, woselbst in überzeugender Weise, unter Anführung der mannigfachsten Thatsachen und Autoren, diese Auffassung dargelegt wird.

Wenn nun der Lösungsvorgang — unter gewissen Umständen — ein chemischer Vorgang ist, wobei der gelöste und in unserem Fall optisch-active Stoff mit dem Lösungsmittel Reactionen eingeht, dann

¹⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 176, 234f. [1875].

²⁾ Patterson, Journ. chem. Soc. 81, 1097 [1902].

³⁾ R. Abegg, Zeitschr. für anorgan. Chem. 39, 330 [1904].

wäre ein Schlüssel gegeben, um die verschiedenen optischen Effecte der inaktiven Solventien auf ein gemeinsames Prinzip zurückzuführen; dann würden wir die Wirkung dieser äusseren, sogenannten physikalischen Factoren als eine Folge der eingetretenen chemischen Wechselwirkung und der stattgefundenen Constitutionsänderungen des activen Körpers auffassen können. Trifft diese Hypothese zu, dann müssen wir aber erwarten, dass zwischen den verschiedenen (indifferenten) Solventien — hinsichtlich ihrer Wirkungsweise auf die Drehung verschiedener activer (indifferenter) Substanzen — eine gewisse Reihenfolge existirt, die für jedes Solvens den Wirkungswert und Ort fixirt. Andererseits muss diese Aufeinanderfolge in einem sichtbaren Parallelismus stehen zu den Eigenschaften dieser Solventien überhaupt, da ja alle Eigenschaften ihren Ursprung der für jedes Lösungsmittel charakteristischen Energiesumme verdanken.

Wollen wir nunmehr diese Voraussetzungen prüfen, so ist zweierlei zu thun: Erstens müssen wir festzustellen trachten, ob eine gegebene Schaar von Lösungsmitteln verschiedenen optisch-activen Stoffen gegenüber thatsächlich eine analoge Wirkung ausübt, ob also ihre Aufeinanderfolge praktisch constant bleibt; zweitens ist dann nachzusehen, ob diese Wirkung auf das Drehungsvermögen — für die ermittelte Lösungsmittelserie und in derselben Aufeinanderfolge — in Parallelismus gebracht werden kann zu den anderen charakteristischen Eigenschaften dieser Reihe.

Bei der Wahl der Lösungsmittel ging ich von dem Wunsche aus, von den verschiedenen Körperklassen der »indifferenten Solventien« ein praktisch häufig verwendetes Individuum zu prüfen; damit wurden, ohne besondere Kritik, in den Kreis hineinbezogen: Säuren (Ameisensäure), Alkohole (Methylalkohol, Aethylalkohol), Ester (Essigsäure-äthylester), Keton (Aceton), Koblenwasserstoffe (Benzol), Halogen-derivate der Kohlenwasserstoffe (Chloroform) und Schwefelkohlenstoff.

Nachstehend gebe ich insgesamt 5 Tabellen; die ersten vier enthalten eine Zusammenstellung der Daten anderer Forscher, während in der fünften Tabelle meine eigenen Messungen aufgeführt sind. Aus der ersten Tabelle entnehmen wir für die Schaar der Fettalkohole eine unzweideutige Reihenfolge der optischen Wirkung auf verschiedene active Stoffe; zu demselben Resultat führt die Tabelle II, welche die homologe Reihe der Fettsäuren als Lösungsmittel enthält, und ebenso angenscheinlich ist die Aufeinanderfolge der optischen Effecte in der homologen Serie der aromatischen Kohlenwasserstoffe. In den Tabellen IV und V sind nun die optischen Beeinflussungen verschiedener Solventien, die ganz heterogenen Körperklassen angehören, aufgeführt, wie sie gegenüber verschieden gebauten optisch-activen Individuen zu Tage treten.

Tabelle I. Lösungsmittel: Fettalkohole.

Gelöster Stoff	Wasser	Methyl-alkohol	Glycerin	Aethyl-alkohol	<i>n</i> -Propyl-Iso-Butyl-sec.-Octyl-alkohol	Bemerkungen
Diäthyltartrat: [α] _D = + 7.67°.	+ 26.2°	+ 11.5°	+ 10.57°	+ 9.13°	+ 7.40°	+ 6.53°
Camphor: q = ca. 100°.	—	+ 40.16°	—	+ 43.43°	+ 44.28°	+ 5.24°
Nicotin: [α] _D ²⁰ = 164.0°, q = 100°. [α] _D ²⁰ =	77.2°	—	—	141.1°	147.2°	—
						Landolt, Opt. Drehungsverm. 162 [1898]; Patterson, Jour. chem. Soc. 79, 191, 484 [1901]; Winther, Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 331 [1903]. Vogel, Dissert., Berlin 1892.
						Hein, Dissert. 1896.

Tabelle II. Lösungsmittel: Fettsäuren.

Gelöster activer Stoff	Ameisen-säure	Essig-säure	Propion-säure	<i>n</i> -Butter-säure	Iso-Vale-ninsäure	Capron-säure	Bemerkungen
Camphor: c = ca. 10°.	< + 26.0°	+ 43.4°	+ 48.3°	+ 49.6°	+ 58.2°	+ 56.5°	{ Vogel, s. Landolt, Optisches Drehvermögen 176 [1898].

Tabelle III. Lösungsmittel: aromatische Kohlenwasserstoffe.

Gelöster activer Stoff	Benzol	Toluol	<i>o</i> -Xylool	<i>m</i> -Xylool	<i>p</i> -Xylool	Mesitylen	Bemerkungen
Diäthyltartrat: [α] _D ²⁰ = + 7.76°, c = 2. [α] _D ²⁰ =	+ 6.23°	+ 4.83°	+ 3.93°	+ 2.78°	+ 1.28°	- 1.38°	Patterson, J. chem. Soc. 81, 1097 [1902].

Tabelle IV.

Active Substanz	Benzol	Toluol	CHCl_3	CCl_4	Aether	$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	CH_3COCH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	CH_3OH	CH_3COOH	CS_2
Diacetylweins.-di-propylester, $c=5$, $t=23$, $[\alpha]_D^{20}=+1.2^0$, $[\alpha]_D^{20}=+13.4^0$.			+ 3.4 ⁰	+ 1.2 ⁰	+ 3.80	—	—	+ 10.4 ⁰	+ 9.6 ⁰	+ 12.1 ⁰	—
Diisovaleryweins.-dimethylester: $[\alpha]_D^{20}=-13.9^0$, $[\alpha]_D^{20}=-18.7^0$			—	- 13.4 ⁰	—	—	—	- 9.6 ⁰	- 9.4 ⁰	—	- 5.9 ⁰ + 18.7 ⁰)
Mononitroweins.-dimethylester, $c=9$, $[\alpha]_D^{20}=+16.5^0$			—	—	—	—	—	+ 27.4 ⁰	+ 28.3 ⁰	—	— ²⁾
Dinitroweins.-diethylester, $c=9$, $[\alpha]_D^{20}=+23.8^0$			—	—	—	—	—	+ 24.3 ⁰	+ 27.2 ⁰	—	— ²⁾
Dimethoxybenzene-stems.-dimethylester, $c=5$, $[\alpha]_D^{20}=+105.5^0$			—	—	—	—	—	—	+ 81 ⁰	$\text{H}_2\text{O}: + 78.5$	— ³⁾
Benzoyltetrahydro-chinaldin, $c=2$, $t=23-26$, $[\alpha]_D^{20}=+251^0$			—	+ 303.7 ⁰	—	—	+ 324.6 ⁰	+ 316.6 ⁰	+ 326.6 ⁰	—	+ 363.0 ⁰ — ⁴⁾
Tetrahydro- <i>p</i> -tolu-chinaldin, $[\alpha]_D^{20}=-80.9^0$			—	- 78.8 ⁰	—	—	—	- 59.1 ⁰	- 67.6 ⁰	—	— ⁵⁾
Nicotin,			—	—	—	—	—	- 163.2 ⁰	- 141.1 ⁰	—	$\text{H}_2\text{O}: - 77.2$ ⁶⁾
$[\alpha]_D^{20}=-164.0^0$, $c=10$, $[\alpha]_D^{20}=-163.7^0$			—	—	—	—	—	+ 12.2 ⁰	—	+ 45 ⁰	— ⁷⁾
Nitrocamphor, $c=5$, $t=40$, $[\alpha]_D^{20}=-87^0$			+ 4.0 ⁰	—	—	—	—	—	—	$\text{HCOOH}: + 120$ (?)	- 68.8 ⁰
<i>t</i> -Pinen			—	- 15 ⁰	—	- 18 ⁰	—	—	+ 80	- 0 ⁰	- 120 (?)
$[\alpha]_D^{20}=-36.97^0$, $c=4-12$, $[\alpha]_D^{20}=-39.2^0$			- 41.7 bis 42.0 ⁰	- 39.3 ⁰ (40.7 ⁰)	- 37.5 ⁰ (38.1 ⁰)	- 39.6 ⁰ (39.6 ⁰)	- 39.5 ⁰ (39.4 ⁰)	- 38.7 ⁰ (38.6 ⁰)	- 37.3 ⁰ (38.3 ⁰)	- 40.0 ⁰ (40.6 ⁰)	Piperidin: — ⁸⁾ Lowry, Journ. chem. Soc. 76, 1118.

¹⁾ Freudenthal, Diss. 102 f. [1894]. — ²⁾ Franklin, Heathcote, Barbour, Journ. chem. Soc. 75, 107-109 [1895]. — ³⁾ Parde, Barbour, Journ. chem. Soc. 83, 194 [1903]. — ⁴⁾ Hein, Diss. [1896]. — ⁵⁾ Haller, Compt. rend. 136, 1525 [1903]. — ⁶⁾ Lowry, Journ. chem. Soc. 75, 909 [1903]. — ⁷⁾ Pope, Peachey, Journ. chem. Soc. 75, 1118.

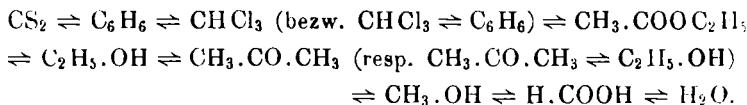
Tabelle V a.
Lösungsmittel.

Active Substanz	C ₈ H ₁₀	C ₆ H ₆	CHCl ₃	CH ₃ COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH	HCOOH	CH ₃ CN
<i>l</i> -Amylalkohol, t = ca. 15°									
[α] _D = -8.80° { c = 50 [α] _V = }	-7.80	-7.63°	-8.48°	-9.50	-	-9.41°	-9.80°	-	-
<i>d</i> -Amylessigsäure, t = ca. 15°:									
[α] _D = +8.53° { c = 12 [α] _V = }	-	+4.9°	+6.0°	-	-	+6.5°	+7.6°	-	-
<i>d</i> -Weinsäuredimethylester, [α] _D ²⁰ = +2.20° { c = 16 [α] _V = }	-	(II) -4.2° -1.72°	(I) -6.2° -	+1.13° +2.60°	-	+5.8° -	+6.2° -	-	+10.9° (78°)
<i>d</i> -Weinsäurediäthylester: [α] _D ²⁰ = +7.45° { c = 16 [α] _V = }	-	(II) +10.05° +12.06° +3.40°	(I) +1.26° -	-	-	+13.36° +	+13.82°	-	-
<i>A</i> pfelsäuredimethylester: [α] _D ²⁰ = -6.85° { c = 16 [α] _V = }	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>A</i> pfelsäurediäthylester: [α] _D ²⁰ = -10.2° { c = 16 [α] _V = }	-	(II) -5.39°	(I) -9.98°	-11.98°	-	-13.2°	-10.7°	-	-

Tabelle Vb.

Active Substanz	CS ₂	C ₆ H ₆	CHCl ₃	CH ₃ COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ OH	HCOOH	CH ₃ CN
Acetyläpfelsäure-dimethylester: [α] _D ²⁰ = - 22.3° { c = 16 [α] _D ²⁰ = [α] _D ¹⁸ = [α] _D ⁵⁰ =	- 46.6° - 29.16° (- 18.9°) - 35.9° - 30.5° (- 22.0°) (40°) (t + 70°)	- 24.2° - 28.4° (t = 70°)	-	-	- 21.5° - 24.4° - 26.5°	-	-	-	-
Mandeläuremethylester: c = 15 { [α] _D ¹⁸ =	- 214° - 173° - 160°	- 167° - 148°	-	-	- 121° - 122.3°	- 143° - 124.7°	-	-	-
Acetylmandelsäure-methylester: [α] _D ²⁰ = - 146° { c = 5 [α] _D ¹⁸ = [α] _D ⁵⁰ =	-	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Monobromcampher: c = 10 { [α] _D ¹⁸ =	+ 120.5°	Aether: + 135.9°	+ 139.8°	+ 134.8°	+ 141.5°	(+ 117.0°)	-	-	-
Fenchon: c = 8.0, [α] _D ²⁸ =	-	-	+ 51.8°	+ 51.2°	-	+ 52.0°	+ 60.0°	-	-
Limonen: [α] _{gr} = + 147° { c = 10 [α] _D ¹⁸ =	-	+ 122.1° (Aether: + 114.6°)	+ 112.9°	+ 112.0°	+ 112.5°	+ 109.5°	-	-	-
1-Brombernsteinsäure-dimethyl-ester: [α] _D ²⁰ = + 65.5° c = 5, [α] _D ²⁰ =	+ 77.7° + 64.70°	-	+ 63.62°	-	+ 55.49°	+ 52.16°	+ 47.600	-	-
d-Brombernsteinsäure-diäthy-ester: [α] _D ¹⁸ = 44.8° c = 8, [α] _D ¹⁸ =	+ 56.9° + 45.0°	+ 43.4°	+ 38.1°	+ 36.3°	+ 25.0°	-	-	-	-

Für die 25 untersuchten activen Substanzen (Tabelle IV und V), welche den verschiedenen Typen angehören, ergibt sich thatsächlich eine Reihenfolge der Solventienwirkung, die im allgemeinen dem nachstehenden Schema entspricht:



Die äussersten Glieder dieser Reihe sind CS_2 bzw. C_6H_6 einerseits, und CH_3OH bzw. H.COOH andererseits; sie repräsentieren die Extreme in der Beeinflussung der Drehung gelöster optisch activer Substanzen durch Solventien, in ihnen hat der active Körper die grösste und geringste specifische Drehung.

Nunmehr schreiten wir an die Erledigung der zweiten Frage:

Besteht zwischen dieser Reihenwirkung und den anderen charakteristischen Aeusserungen der Molenergie derselben Solventien (nach Brühl »Medialenergie«) ein sichtbarer Parallelismus?

Ich lasse die folgende Zusammenstellung folgen, welche uns einige specifische physikalische Daten für dieselben Lösungsmittel in der eben festgestellten Reihenfolge tabellarisch wiedergiebt:

	CS_2	C_6H_6	CHCl_3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COCH_3	CH_3OH	H.COOH	H_2O
elektricitäts-Constante	2.64	2.25	4.95	4.52	6.74	25.9	20.7	33.2	57.0	82
ehobene Molekelzahl N	38.3	27.3	18.6	21.3	20.2	38.5	33.6	59.8	64.3	33.6
r nach van der Waal's Gleichung für den Siedepunkt T	6.9	11.1	8.9	10.6	11.8	8.1	—	5.1	—	3.29
rssociationsfactor nach Ramsay und Shields	—	72.1	—	79.3	78.7	—	—	32.8	—	15.5
bzw. 1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.7	1.0	3.4	3.7	3.6

Der erwartete Zusammenhang ist unzweifelhaft vorhanden. Hierbei fällt es aber auf, dass die verschiedenen Eigenschaften ziffern-

mässig die Aufeinanderfolge der einzelnen Solventien in verschieden eclatanter Weise documentiren: von einem Solvens zum anderen fortschreitend, erkennen wir die grössten Differenzen zwischen den Nernst'schen Dielektricitätsconstanten; alsdann documentiren sich die Unterschiede auch deutlich »in den gehobenen Molekelzahlen N_e , und ein sichtbarer Zusammenhang tritt auch auf für die b_T -Werthe nach der van der Waals'schen Gleichung, d. h. in den 4-fachen Volumen der Molekeln beim Siedepunkt. Am wenigsten geeignet, d. h. keine kleineren Nuancen wiedergebend, sind die Associationsfactoren. Den Nernst'schen Dielektricitätsconstanten kommt daher behufs Charakterisirung der chemischen Aktivität verschiedener Solventien eine immer mehr hervortretende Bedeutung zu, — sie geben am augenscheinlichsten die Abstufungen wieder, sie sind wahre Werthmesser für die verschiedensten Wirkungsweisen der Lösungsmittel.

Die letzte Tabelle (S. 403) soll uns zeigen, wie auch chemische Functionen derselben Solventienreihe thattäglich dem gleichen Parallelismus entsprechen.

Der Zusammenhang der Daten in den zehn Columnen ist vollkommen evident. Die citirten Reactionen sind unter einander gewiss heterogen genug, und um so eindrucksvoller tritt die Rolle der Lösungsmittel hervor: Die Aufeinanderfolge der zehn Flüssigkeiten bleibt praktisch constant und gehorcht den Zahlenabstufungen der Dielektricitätsconstanten. Der Sinn der jeweiligen Reactionsbeeinflussung kann umkehren, — hierbei spielt offenbar der Charakter der gelösten Substanz die bestimmende Rolle, — jedoch wird beim Abfall, wie beim Aufstieg der Solventienwirkung die bestehende Reihenfolge nicht wesentlich tangirt. Ueberall bleiben die Extreme dieselben: einerseits $C_6H_6 : CHCl_3 : CS_2$, andererseits $CH_3.OH : H.COOH : H_2O$.

Die Dielektricitätsconstanten sind nach Nernst Maasszahlen der ionenbildenden Kraft; die Letztere geht nun parallel mit der Kraft der Solventien, chemische Reactionen (Additionen) oder Tautomerisation oder Racemisirung oder auch Zerfall der Molekeln in specifischer Weise zu beeinflussen. Die Ionen spielen demnach auch in den nicht-wässrigen Lösungen eine hervorragende Rolle. Was speciell die Vorgänge der Additionen (Salzbildung) und Tautomerisationen (Ketisirung und Enolisirung) betrifft, so scheint hier die Thatsache vorzuwalten, dass in den Solventien mit hoher Dielektricitätsconstante dasjenige System (bezw. diejenige Form der Substanz) sich bildet und erhält, welches der grössten elektrolytischen Dissociation fähig ist. —

Im allgemeinen zeigt sich also, dass alle Solventien reactionsfähig sind, — es giebt keine indifferenten Lösungsmittel.

Solventien	Dielektricitäts-const.	Drehungsbeinflussung	Reactionsgeschwindigkeit bei Additionen	Tautomerisirende Kraft	Eanolisirungsgeschwindigkeit	Ketisirungsgeschwindigkeit	Multaroationswirkung	Dissociirende Kraft $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	Racemisierungsgeschwindigkeit	
1. CS_2	•	•	2.64	I 1) ↑ — —	II 2) 38 0 { schwach	4) 5) Max. —	6) Min. —	7) —	8) —	9) —
2. C_6H_6	•	•	2.25	↑ ↑ — —	—	Max. —	—	Max. —	Min. 0	≥ 0
3. CHCl_3	•	•	4.95	↑ ↑ — —	—	sehr schwach	Max. —	—	—	≥ 0
4. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	•	•	4.52	↑ ↑ — —	4 —	—	Min. 0.27	—	—	—
5. $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}_5$	•	•	6.74	↑ ↑ — —	—	—	—	—	—	0.000069
6. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	•	•	25.9	— — — —	—	—	—	—	—	0.00097
7. $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$	•	•	20.7	— — — —	—	—	—	—	—	—
8. CH_3OH	•	•	33.2	— — — —	—	—	—	—	—	—
9. H.COOH	•	•	57.0	— — — —	—	—	—	—	—	—
10. H_2O	•	•	82	— — — —	—	—	—	—	—	—

1) Menschutkin, Ztschr. f. phys. Chem. 6, 41 [1890]; 34, 160 [1899]; s. a. Petrenko, Russ. chem. Ges. 35, 404 [1903].
 2) Carrara, Z. phys. Chem. 16, 738 [1895]; 3) Brühl, Z. phys. Chem. 30, 1 [1900]; 34, 3 [1900]; Ann. d. Chem. 291, 217 [1896].
 4) Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 176 [1896]; diese Berichte 32, 2837 [1899]. Die Formyl- und Acet-Essigester enolisieren sich am schnellsten in Benzol, weniger schnell in Aether > Äthylalkohol > Methylalkohol (Min.)
 5) Stobbe, Ann. d. Chem. 326, 359 [1900]; Für das semicycl. 1,3-Diketon der Pentamethylenreihe tritt die Enolisirung in folgender Reihe ein: Chloroform < Benzol < Aether < in Alkohol, d. h. in Chloroform tritt sie fast garnicht, in Alkohol am schnellsten ein.
 6) Dimroth, Ann. d. Chem. 335, 1 [1904]; Für 1-Phenyl-5-oxo-1,2,3-triazo-4-carbonsäuremethylester tritt die Ketisirung mit den verzeichneten Geschwindigkeiten ein.
 7) Lowry, Journ. chem. Soc. 75, 222 [1899]. Die Mutationsgeschwindigkeit (zugleich Tautomerisation) des α -Nitrocamphers verläuft für die verschiedenen Solventien in folgender Reihenfolge: $\text{CHCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_6 < \text{CS}_2 < \text{CH}_3\text{OH} = \text{H.COOH} < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} < \text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3\text{CO.CH}_3$ (am geringsten).
 8) Gundall, Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 640 [1892]; 19, 174 [1896]. Die Dissociation des gelösten $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ist am grössten in nicht ionisirenden, am geringsten in ionisirenden Medien. Ähnliches trifft für die Dissociation von PBr_5 zu (Kastie u. Beatty, Amer. chem. Soc. 21, 392 [1899]).
 9) Betrifft die Racemisirungsgeschwindigkeit für den *d*-Brombersteinsäurediäthylester in Gegenwart von HBr; sie ist praktisch gleich Null in CS_2 und CHCl_3 , erheblich $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$.

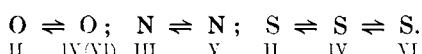
Die chemische Aktivität der Lösungsmittel überhaupt äussert sich physikalisch durch Abweichungen von der Mischungsregel, d. h. durch das Auftreten von Wärmetonungen beim Vermischen, durch Volumenänderungen, Änderungen der Refraction, der Farbe, der inneren Reibung, der Oberflächenspannung u. s. w., — bekanntlich betrachten wir derartige Abweichungen vom additiven Schema als Merkmale für eine chemische Wechselwirkung zweier zur Mischung gebrachten (indifferenten) Flüssigkeiten. Dieselben Abweichungen vom additiven Schema treten aber auch hinsichtlich des optischen Drehungsvermögens — und zwar in einem relativ viel höheren Maasse — auf, wenn wir eine optisch-active Flüssigkeit mit einer indifferenten inaktiven zusammenbringen und die wechselseitige Concentration variieren: auch hieraus müssen wir rückwärts auf eine gegenseitige chemische Einwirkung beider Lösungsgenossen schliessen.

Wir hatten bereits vorher aus der Erfahrung den Satz abgeleitet, dass chemische Eingriffe jeder Art in die optisch-active (asymmetrische) Molekel, mögen sie noch so subtil sein (wie z. B. feine Isomerieunterschiede u. a.), durch Variationen des Drehungsvermögens sichtbar werden. Die Veränderung der Drehung ist also ein scharfer Indicator auf stattgefundene chemische Veränderungen der activen Substanz.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so gelangen wir zu folgendem Schlussergebniss: Wenn bei einer optisch-active Substanz Grösse und Sinn der Drehung durch äussere Factoren (Lösungsmittel, Concentration, Temperatur, Zeit) sich messbar ändern, so haben diese Factoren in dem gegebenen System der activen Molekülen chemische Reactionen ausgelöst und neue Gleichgewichte herbeigeführt.

Die nächste Frage ist nun: Welcher Art ist dieser Chemismus?

Die grössten Abweichungen von der Mischungsregel ergeben im allgemeinen solche Flüssigkeiten, welche die Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten. Es kommt daher diesen Elementen eine besondere und gemeinsame Eigenschaft zu. Nun sind es aber gerade diejenigen Elemente, welche mit mehrfachen Valenzen auftreten, von einem (scheinbaren) Sättigungsgrad durch Entfaltung latenter Affinitäten zu einer höheren Sättigungsstufe übergehen und vice versa:



Diese Tendenz zur Bethätigung der schlummernden Affinitäten wird nun bei den homogenen Substanzen sogleich dazu führen, dass die Einzelmoleküle der Flüssigkeit mit einander in Bindung (Reaction) treten, sich associiren; es können also resultiren:

- a) einfache Molekeln,
- b) stabile **Associationsproducte**, d. h. polymere Molekeln,
- c) labile **Associationsproducte**,
- d) tautomere einfache und associirte Molekeln.

Erwärmen wir z. B. eine derartige »homogene« Flüssigkeit, so nimmt mit der Temperatursteigerung gewöhnlich die Zahl der Valenzen ab, und die Supplementäraffinitäten werden allmählich wirkungslos. Parallel damit nimmt der Associationsgrad ab, d. h. die stabilen polymeren Molekeln zerfallen in einfache, und die labilen associirten Molekeln gehen des gegenseitigen Zusammenhangs verlustig. Die tautomeren Molekeln ihrerseits streben dem stabilsten inneren Gleichgewicht zu. Eine solche homogene Flüssigkeit stellt daher eine Lösung dar, ein Gemisch von verschiedenen activen Molekeln, die ihrem Associationsgrad und den Bindungszuständen der Atome nach unter einander wesentlich differieren können. Es treten demnach unter den einzelnen Molekeln Abweichungen der Constitution auf; diese Abweichungen verschieben sich mit der Temperatur und treten zu Tage durch Änderungen des Drehungsvermögens.

Besteht die optisch-active Flüssigkeit aus einem gewöhnlichen Gemisch, d. h., ist sie durch Lösen der activen in einer nicht drehenden (indifferenten) Flüssigkeit entstanden, so ist a priori für jeden Bestandtheil die Möglichkeit der eben dargelegten Reactionsgleichgewichte denkbar: eine derartige Lösung kann daher verschiedene Formen und Zustände, sowohl des activen als auch des inactiven Körpers enthalten. Daneben tritt nun als weitere Ursache für die Vermehrung der Lösungsgenossen hinzu — die oben discutirte Wechselwirkung zwischen lösendem und gelöstem Stoff. Es tritt damit ein Factor in Thätigkeit, der von besonders constitutivem Einfluss ist. Je nach dem specitischen Charakter dieses optisch unwirksamen Solvens und nach seinen Massenverhältnissen dem activen Stoff gegenüber wird die gegenseitige Beeinflussung verschieden ausfallen; es kann z. B. der polymere active Körper depolymerisiert werden, wenn der inactive Stoff eine grössere Tendenz zur Entfaltung latenter Valenzen hat, und vice versa; es kann die Wechselwirkung zur Bildung von mehr oder weniger labilen Molekularverbindungen zwischen beiden Componenten der Lösung führen; die Bildungsgeschwindigkeit dieser Associationsproducte wird, je nach der Natur beider Substanzen, verschieden gross sein, und die Concentration, die Temperatur, die Zeit, also alle jene äusseren Umstände, spielen hierbei eine deutliche Rolle. Da nun diese stattfindenden Umformungen der ursprünglich optisch-activen Molekeln wiederum deren chemische Constitution tangiren, so wird — nach dem früher Festgestellten

— dem jedesmaligen Gleichgewicht in der Lösung eine andere Drehung entsprechen können.

Die thatsächlich hervortretende Rolle der Molekulargrösse (Polymerie) bei den Aenderungen des Drehungsvermögens haben wir experimentell durch die osmotischen Methoden dargethan. Daneben erkannten wir aber die Mitwirkung noch weiterer Factoren, welche von ausgeprägt constitutivem Charakter waren, da sie mit der Natur und Menge des gelösten, wie des lösenden Körpers variirten. Nunmehr haben wir eine möglicherweise nicht ganz erschöpfende, aber immerhin anschauliche Vorstellung von dem Wesen dieser Factoren zu entwerfen versucht. Wir erinnern uns der Thatsache, dass unter anderem gerade die sauerstoffhaltigen Körper besondere Anomalien der Rotationsdispersion zeigten und auffallende Drehungsänderungen mit der Temperatur hervortreten liessen. Dass und wie mit der Temperatur, dem Lösungsmittel, der Concentration u. s. w. die Bindungsverhältnisse, die Valenzzahlen der mehrwerthigen Elemente, die Art und Menge der labilen Molekularverbindungen, die Association und Tautomerie der Molekülen u. a. m. sich verschieben können, ist nach dem eben Gesagten ohne weiteres ersichtlich. Sowohl für homogene Flüssigkeiten, wie für Gemische gilt die gleiche Abhängigkeit; mit steigender Temperatur stellen sich immer einfachere Verhältnisse für das ganze System ein, und die specifische Drehung des activen Körpers nähert sich einem constanten Grenzwerth, welcher von der Natur und Concentration des jedesmaligen inactiven Solvens nicht mehr (oder nur unbeträchtlich) beeinflusst werden wird.

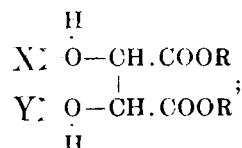
Wir wollen aber noch hervorheben, dass sowohl die Polymerisation und Association, als auch die Tautomerisation und Bildung von (labilen) Molekularverbindungen derselben Ursache entstammen, d. h. der Fähigkeit und Tendenz, latente Affinitäten in Wirksamkeit treten zu lassen; diese gemeinsame Ursache führt aber in allen Fällen zu der gleichen Wirkung, zur Aenderung der Constitution der optisch-activen Molekülen, und die Gesammtwirkung ist es, welche wir durch die Aenderungen des Drehvermögens wahrnehmen. In jedem optisch-activen Individuum finden gleichzeitig alle jene Vorgänge statt, — der Betrag jeder Reaction variiert dagegen in Abhängigkeit von der Natur und Menge der beiden Lösungsgenossen, sowie von der Temperatur. Wenn wir daher z. B. nur die eine Seite dieser Constitutionsvorgänge als bestimmd für die Variation der Drehung binstellen, etwa nur die Polymerie oder die Temperatur, so übersehen wir die zahlreichen anderen Factoren und vernachlässigen die tiefgebende Rolle des inactiven Lösungsgenossen. —

Zum Schluss noch etliche Bemerkungen. Es mögen Zweifel rege geworden sein, ob und wie derartige chemische Wechselwirkungen

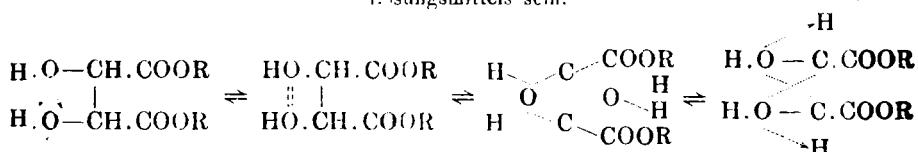
zwischen den Molekülen indifferenten Flüssigkeiten stattfinden, und — falls dies so ist — in welcher Weise das Drehungsvermögen darauf reagiert?

Es ist bekannt, dass die grösste Tendenz zur Association (Polymerisation) von Ramsay und Shields gerade für die sauerstoff- und hydroxyl-haltigen Flüssigkeiten nachgewiesen worden ist; in gleicher Weise zeigen eine Association auch die stickstoffhaltigen Substanzen. Ferner ist bekannt, dass zur Bildung stabiler Molekularverbindungen (in fester Form) in besonderem Maasse befähigt sind wiederum die sauerstoffhaltigen Körper (Wasser, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester u. s. w.), sowie die stickstoffhaltigen Verbindungen (Ammoniak, Pyridin, Chinolin, Anilin, Nitrile u. a.). Des weiteren sei daran erinnert, dass Phänomene der Tautomerie ebenfalls in hervorragender Weise an sauerstoff-, stickstoff- und stickstoff-sauerstoff-haltigen Individuen constatirt worden sind.

Nehmen wir als historisches Beispiel den Weinsäureester, welcher ja wiederholt zur Illustration der äusseren Einwirkungen auf die Drehung von uns eitirt worden ist, so liegt kein Hinderniss vor, etwa für die beiden reactionsfähigen Hydroxylgruppen eine Entfaltung der latenten Valenzen des Sauerstoffatoms in Betracht zu ziehen und damit die Bildung mehr oder weniger labiler Associationsproducte, sowie auch die Entstehung tautomerer Formen zu discutiren: z. B.



X und Y können sowohl andere Weinsäureestermoleküle, als auch Moleküle des Lösungsmittels sein.



Für die Bindungsfähigkeit des gesättigten zweiwertigen Sauerstoffatoms gerade im vorliegenden Fall sei das folgende Experiment mitgetheilt:

Der freie Weinsäurediäthylester zeigte (bei 1.5° und l = 1 dm) die Drehung $\alpha_D = +6.1^\circ$; nachdem er bei derselben Temperatur mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt worden war (p betrug ca. 10 pCt.), war seine Drehung (bei 1.5° und l = 1 dm) $\alpha_D = -7.0^\circ$.

In gleicher Weise wird es nicht gegen die Wahrscheinlichkeit verstossen, wenn wir z. B. für die abnorme Wirkung des Zimmtaldehydes eine directe chemische Einwirkung annehmen, und ebenso wahrscheinlich ist eine Anlagerung des Chinolins an Amylalkohol, sowie eine Wechselwirkung des keineswegs indifferenten Schwefelkohlenstoffes und Chloroforms mit den optisch activen wasser- und stickstoff-haltigen Substanzen u. s. w. In allen diesen Fällen treten abnorme Aenderungen des Drehungsvermögens auf; sollte es da nicht naheliegend sein, in Umkehrung der Verhältnisse zu sagen, dass alle abnormalen Aenderungen der Drehung auf tiefgehende chemische Vorgänge zurückzuführen sind?

Wie leicht solche chemischen Wechselwirkungen zwischen scheinbar indifferenten Stoffen stattfinden, hat z. B. Hein (I. c.) für die Lösungen des Nicotins in Wasser, in reinem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol constatiren können. Und dass jene »indifferenten« Solventien an sich keineswegs stabil und reactionsunfähig sind, wissen wir zur Genüge aus dem Verhalten des Schwefelkohlenstoffes, Chloroforms, Nitrobenzols u. s. w.; — dass selbst aromatische Kohlenwasserstoffe stabile Molekularverbindungen liefern, Ester kristallinische Additionsverbindungen bilden und Aether beispielshalber mit Halogenwasserstoffen zu Salzen der Oxoniumbasen zusammentreten, ist ebenfalls bekannt genug. —

Das Drehungsvermögen ist eine für jede active Substanz charakteristische Eigenschaft; die Grösse und die Richtung der Drehung sind durchaus an die Constitution der optisch wirksamen Moleküle gebunden und ändern sich mit jedem Eingriff in das innerhalb jeder Molekel und zwischen den Molekülen bestehende Gleichgewicht. Die experimentelle Ermittlung des Drehungsvermögens kann nicht allein der Zweck der Untersuchung sein, sondern sie soll auch ein Mittel für die Forschung werden, eines der wirksamsten Hülfsmittel, um das so mannigfaltige Spiel chemischer Affinitäten überhaupt zu verfolgen und zu messen. Nicht allein ist das Drehungsvermögen ein sicherer Führer beim Studium der Constitution einer activen (asymmetrischen) Molekel: giebt doch die Drehung uns Kunde von den Lebensäußerungen dieser Molekel gegenüber äusseren Reizen und gewaltsamem Eingriffen und von dem allmählichen Erlöschen dieser Functionen, von der mit dem Racemisiren aufhörenden Lebensdauer; — die optische Drehung ist ein wundersames Werkzeug, mit dessen Hülfe wir auch an die Erforschung der optisch unwirksamen Gebilde treten können, an das Studium des Werdeprocesses der Verbindungen überhaupt. Und wenn gegenwärtig neben der Chemie der stabilen, nach stöchiometrischen Verhältnissen gebauten Körper auch

eine Chemie der labilen Verbindungen im Wiederentstehen begriffen ist, so wird diese Chemie die Rätsel des Lösungsvorganges und der nichtwässrigen Lösungen sicherlich unter Zuhilfenahme des polarisirten Lichts zu erhellen berufen sein.

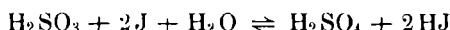
Riga, November 1904.

62. Otto Ruff und Willi Jeroch: Beitrag zur jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure in alkalischer Lösung.

[Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 19. December 1904; mitgetheilt in der Sitzung am 9. Januar 1905 von Hrn. A. Rosenheim.)

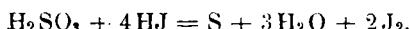
In der Mehrzahl der Lehrbücher für Titrir- und quantitative Analyse¹⁾ findet man die Angabe, dass sich schweflige Säure in analoger Weise wie arsenige Säure bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat durch Zugabe von Jodlösung mit bekanntem Judgehalt titriren lasse. Als Urheber der Methode werden Fordos und Gélis genannt. Die Veranlassung zu derselben gab die von Bunsen²⁾ aufgestellte Theorie, dass die zu kleinen Werthe, welche man bei der Titration freier schwefliger Säure (mit grösserer Concentration als 0.04 p.Ct.) durch Zufiessenlassen von Jodlösung erhält, auf die Umkehrbarkeit der dabei sich abspielenden Reaction:



zurückzuführen seien. Durch Bindung der entstehenden, freien Säuren hofften sie, genau wie bei der arsenigen Säure, die Reaction bis zu Ende führen zu können. Mittlerweile hat die Bunsen'sche Theorie der von Volhard³⁾ Platz machen müssen, wonach es nicht die Umkehrbarkeit obiger Reaction ist, welche die zu niedrigen Werthe zur Folge hat, sondern die neben der Reaction:



durch die gebildete Jodwasserstoffsäure bewirkte theilweise Reduction der freien schwefligen Säure zu Schwefel:



¹⁾ Z. B. Fr. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, 4. Auflage, S. 304 ff. Friedheim, Lehrbuch der quantitativen Analyse, 5. Aufl., 1905. O. Kühling, Lehrbuch der Maassanalyse, 1900, S. 98 u. a. m.

²⁾ Ann. d. Chem. 86, 265.

³⁾ Ann. d. Chem. 242, 94