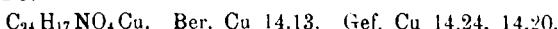


0.2282 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 15.65 ccm N (17°, 755 mm).



Das Kupfersalz, $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Cu}$, ein hellbrauner, amorpher Niederschlag, entsteht beim Versetzen der Ammoniumsalzlösung mit Kupferacetat.

0.0510 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0091 g CuO . — 0.1253 g Sbst.: 0.0223 g CuO .



711. T. S. Patterson: Ueber eine vermeintliche Beziehung zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen in Lösungen.

(Eingegangen am 13. November 1905; mitgetheilt in der Sitzung am 27. November von Hrn. W. A. Roth.)

In dem anfangs Februar veröffentlichten zusammenfassenden Vortrage des Hrn. P. Walden: »Ueber das Drehungsvermögen optisch-activer Körper¹⁾« ist eine erhebliche Menge neuen experimentellen Materials enthalten, das den Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen activer Verbindungen, wie auch den Associationsgrad der activen Substanzen in den verschiedenen Solventien betrifft. Die auf diesem Wege von Walden mitgetheilten Resultate nehmen naturgemäss dem weiteren Inhalt des Vortrages gegenüber eine gewisse Sonderstellung ein und sind deshalb meines Erachtens der Kritik ebenso unterworfen, als wenn sie in einer gewöhnlichen Abhandlung veröffentlicht worden wären.

Ich fühle mich nun aus zwei Gründen veranlasst, an dieser Stelle einige Bemerkungen in Bezug auf die in Rede stehenden Resultate zu machen: Einerseits scheint es mir, als ob einige der Schlussfolgerungen Walden's sich auf noch ungenügende experimentelle Daten stützen, und dann befürchte ich, dass diese Schlussfolgerungen, lediglich weil sie in einem »zusammenfassenden Vortrage« veröffentlicht wurden, für manchen Leser eine so grosse Bedeutung und ein solches Gewicht gewinnen könnten, als wenn sie auf Grund von definitiv festgestellten Thatsachen gezogen und nicht — wie es mir scheint — ausschliesslich auf Theorien von zweifelhaftem Werth aufgebaut wären.

Auf S. 385—388 seiner Veröffentlichung bringt Walden für eine grössere Zahl von Estern, die in verschiedenen Solventien gelöst wurden, tabellarisch zusammengestelltes Zahlenmaterial, aus welchem er (S. 389) unter anderem folgende Schlussfolgerungen zieht:

»3. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der osmotisch ermittelten Molekulargrösse des gelösten activen Körpers und seiner Drehungsgrösse in dem betreffenden Solvens.«

¹⁾ Diese Berichte 38, 345 [1905].

Als Beispiel für die Zahlenwerthe, auf welche sich Walden bei dieser Schlussfolgerung stützt, sei hier die folgende Tabelle (vergl. S. 388, No. 4) wiedergegeben:

Weinsäure-diäthylester. M (theor.) = 206.1.

	C_6H_6	$CH_3.CO.OC_2H_5$
M (gef.) [α] _D	319 (p: 17) + 12.1° (t: 70°) (c: 15.3)	219 (p: 11.5) + 13.2° (t: 70°) (c: 14.97)
$CH_3.CO.CH_3$	$CH_3.OH$	$CHCl_3$
210 (p: 17.32) + 13.4° (t: 50°) (c: 15.04)	210 (p: 17.94) + 13.8° (t: 50°) (c: 15.48)	235 (p: 9.91) + 1.08° (t: 50°) (c: 29.54)

Nach diesen Zahlen ist das Aethyltartrat in Essigester, Methylalkohol und Aceton zum gleichen Grade assosciirt, und auch die für die Drehungen angeführten Zahlenwerthe liegen ziemlich nahe bei einander. Zu beachten ist allerdings hierbei, dass die Rotation in Aceton und Methylalkohol bei 50°, in Essigester bei 70° ermittelt wurde. Auf Grund des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse ist jedoch der Vergleich zwischen Drehungen, von welchen die einen bei 50°, die anderen aber bei 70° festgestellt wurden, unzulässig, wenn nicht vorher sicher nachgewiesen ist, dass bei Schwankungen der Temperatur in den betreffenden Fällen keine Veränderung des Drehungsvermögens erfolgt. Nun wechselt aber in Wirklichkeit das Drehungsvermögen des Aethyltartrats für sich, sowie in den meisten Lösungen rasch mit der Temperatur. Eine Veränderung der Letzteren um 20° ruft eine Abweichung im Drehungsvermögen um etwa 1.6° hervor¹⁾; die mit den anderen Werthen der Tabelle in Vergleich zu stellende Rotation wäre demnach in Wirklichkeit ungefähr + 11.6°. Bei näherer Prüfung wird demgemäss der Parallelismus zwischen den Zahlen für die drei Lösungsmittel zweifelhaft, da für praktisch das normale Molekulargewicht in allen hier discutirten Fällen eine Veränderung im Drehungsvermögen von ungefähr 20 pCt. zwischen den äussersten Werthen zu Tage tritt.

Ein weiterer Einwand, der gegen die angeführten Zahlen Walden's erhoben werden muss, besteht darin, dass Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen mit der Concentration $c = 17$ keine theoretische Berechtigung mehr haben. Walden führt (vergl. S. 386) unter anderen die folgenden Bestimmungen an:

¹⁾ Vergl. Journ. chem. Soc. 79, 174 [1901].

Weinsäure-diäthylester. (M = 206.1).

Aceton		Methylalkohol ¹⁾		Essigsäureäthylester		Chloroform	
p	M	p	M	p	M	p	M
17.30	209.9	17.94	209.5	11.50	218.7	9.91	234.8
14.08	212.0	10.73	215.6	6.00	217.1	7.98	234.2
10.81	216.7	6.95	226.5	3.71	218.7	5.97	235.9
7.21	225.4					2.00	235.4

Wenn wir diese Zahlen für verlässlich halten und gleichzeitig die theoretische Basis ihrer Bestimmungsmethode berücksichtigen, so gelangen wir zu der Schlussfolgerung, dass Aethyltartrat in verdünnten Lösungen von Aceton und Methylalkohol stärker associrt ist als in Essigester. Die Auswahl derjenigen Zahlen aber, die mit den concentrierten Lösungen erhalten wurden und in entgegengesetzter Reihenfolge stehen wie die mit verdünnten Lösungen gewonnenen, erscheint demgemäss etwas willkürlich.

In den bisher in Betracht gezogenen drei Fällen ist dies allerdings nicht von so grosser Bedeutung, da die Veränderungen nicht sehr erhebliche sind; beim Benzol aber liegt die Sache anders. In diesem Lösungsmittel variiert, wie die folgende Tabelle erkennen lässt, das scheinbare Molekulargewicht mit wechselnder Concentration weit stärker.

Weinsäure-diäthylester in Benzol.

Kryoskopisch:				Ebullioskopisch:			
Walden.		Patterson ²⁾ .		Walden.		Patterson ³⁾ .	
p	M	p	M	p	M	p	M
11.18	387.4	—	—	16.92	318.5	—	—
8.51	355.7	7.39	344	14.19	318.5	—	—
6.25	328.7	6.30	332	8.21	285.1	10.50	277
—	—	2.78	270	—	—	6.94	257
—	—	2.69	256	5.07	274.3	4.71	240
—	—	1.17	224	—	—	1.36	213

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, dass die von Walden (S. 386) mitgetheilten Zahlen die von mir gefundenen völlig bestätigen; des weiteren geht aber aus dieser Uebersicht auch völlig klar hervor, dass mit zunehmender Verdünnung das scheinbare Mole-

¹⁾ Vergl. auch Patterson, Journ. chem. Soc. 79, 183 [1901].

²⁾ Journ. chem. Soc. 81, 1132 [1902].

³⁾ Journ. chem. Soc. 81, 1133 [1902].

kulargewicht immer kleiner wird und sich dem normalen Werth nähert. Die ebullioskopisch in einer 16.92-proc. Lösung ermittelte Zahl $M=318.5$ kann, wie schon oben betont wurde, bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse als wahres Molekulargewicht nicht in Betracht kommen: sie weist lediglich auf eine Besonderheit des Benzol-Aethyltartrat-Gemisches hin, die wir nicht zu erklären vermögen. Der Vergleich dieses abnorm hohen Werthes mit dem Drehungsvermögen ist deshalb weit weniger zu rechtfertigen und führt auch weit leichter zu falschen Schlüssen als in den anderen Fällen. Nur dem allgemeinen Verlauf einer Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen, bezw. nur dem Endwerth, kann eine bestimmte Bedeutung beigegeben werden.

Ferner sind gegen die von Walden für die Drehung in Benzol angegebenen Werthe die gleichen Einwände zu erheben, wie gegen seine Versuche mit dem Essigester. Die Messungen hätten bei 50° und nicht bei 70° ausgeführt werden müssen. In diesem Fall hätte sich ein Werth von etwa $+10.5^\circ$ ergeben¹⁾. Corrigiren wir hiernach die Walden'schen Zahlen und nehmen für den Augenblick die von ihm gewählten Concentrationen an, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

Weinsäurediäthylester.

	CH ₃ .OH	CH ₃ .CO. CH ₃	CH ₃ .CO.OC ₂ H ₅	C ₆ H ₆
M . .	210	210	219	319
$[\alpha]_D$. .	$+13.8^\circ$	$+13.4^\circ$	$+11.6^\circ$	$+10.5^\circ$

Diese Werthe, welche den günstigsten Ueberblick geben, der überhaupt zu gewinnen ist, lassen keine Proportionalität zwischen dem Molekulargewicht und dem Drehungsvermögen erkennen. In Ueber-einstimmung mit ihnen wäre höchstens zu folgern, dass ein Wachsen des Molekulargewichts eine Verminderung des Drehungsvermögens zur Folge hat.

Wenn nun ein causaler Zusammenhang zwischen Association und Rotation besteht, so dürfte doch erwartet werden, dass in einem Lösungsmittel, in welchem sich das Molekulargewicht rasch mit der Concentration ändert, auch das Drehungsvermögen sich ebenso rasch ändern sollte, und, umgekehrt, dass, wenn das Molekulargewicht von einem Wechsel der Concentration nicht berührt wird, auch das Drehungsvermögen hiervon unberührt bleiben sollte.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 81. 1116 [1902].

Das Verhalten des Aethyltartrats in Benzol bildet ein gutes Beispiel für die Untersuchung des soeben skizzirten Problems. Hier verändert sich das Molekulargewicht rasch mit wechselnder Concentration, und trotzdem lassen sich, wie aus der folgenden kleinen Uebersicht hervorgeht, nur geringe Schwankungen im Drehungsvermögen erkennen:

Aethyltartrat in Benzol¹⁾.

d	t	α_D^{10}
4.99	51.5°	+ 10.80°
10.00	50.2°	10.55°
24.98	53.6°	10.80°

Aus diesen Zahlen ergiebt sich kein Anhalt dafür, dass eine schnelle Veränderung der osmotisch ermittelten Molekulargrösse auch nur den geringsten Einfluss auf das Drehungsvermögen ausübt.

Andererseits bietet das Studium der wässrigen Aethyltartrat-Lösung ein Beispiel für das entgegengesetzte Verhalten, welches noch weniger vereinbar ist mit der angenommenen Beziehung zwischen Association und Rotation. Das Molekulargewicht des in Wasser gelösten Esters bleibt bei Veränderung der Concentration constant²⁾), während das Drehungsvermögen rasch ein anderes wird³⁾). Findet deunach keine Veränderung des Associationsfactors statt, wie ist dann die Aenderung der Drehung zu erklären?

Bezüglich des Verhaltens des Aethyltartrates in Chloroform bleibt nur wenig hinzuzufügen. Der hier zu Tage tretende Widerspruch zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen wird von Walden auf die »Mitwirkung constitutiver Factoren« zurückgeführt; diese Methode, Schwierigkeiten aus dem Wege zu räumen, kann nicht als eine für den hier behandelten Fall zufriedenstellende Erklärung angesehen werden.

Auf Grund des im Voranstehenden dargelegten Sachverhaltes wird man zugeben müssen, dass die bezüglich des Verhaltens des Aethyltartrats in den fünf Solventien mitgetheilten Zahlen der Associationshypothese nicht sehr günstig sind. Erstens würde man zu verschiedenen Resultaten kommen, je nachdem man als Molekulargewicht die in concentrirten oder die in verdünnten Lösungen erhaltenen Zahlen in Rechnung setzt, da die Reihenfolge in beiden Fällen eine andere ist, während die Reihenfolge der Rotationswerthe für con-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 81, 1115, 1116 [1902].

²⁾ Journ. chem. Soc. 79, 182 [1900].

³⁾ Journ. chem. Soc. 85, 1130 [1904].

centrirt und verdünnte Lösungen — soweit sich ein hier verwerthbarer Beweis führen lässt, und dieser ist wenigstens für Methylalkohol¹⁾, Benzol²⁾ und Chloroform³⁾ erbracht worden — dieselbe bleibt. Zweitens müssen wir, falls uns die Zahlen, auf welche Walden sich bezüglich der concentrirten Lösungen stützt, verlässlich erscheinen, schliessen, dass eine Zunahme des Molekulargewichtes eine Verminderung der Drehungsgrösse zur Folge hat, wobei wir uns aber sofort im Widerspruch zu der entgegengesetzten Thatsache befinden, dass gerade in Benzol, bei welchem das Molekulargewicht mit zunehmender Concentration wächst, die Rotation keine Veränderung erleidet, während andererseits in Wasser das Umgekehrte der Fall ist, da hier das Molekulargewicht constant bleibt und die Drehung sich rasch ändert.

Greifen wir nun auf's Gerathewohl ein anderes Beispiel von denen heraus, die Walden als Beweise für seine Associationshypothese angeführt hat, so finden wir z. B. für Acetyläpfelsäure-dimethylester (S. 388) die folgenden Zahlen:

Acetyläpfelsäure-dimethylester. M (theor.) = 204.

	CS ₂	CH ₃ .OH	C ₆ H ₆
M	475 (p: 16.99)	246 (c: 15.97)	221 (c: 7.89)
[α] _D	— 35.9° (c: 17.67) (t: 40°)	— 26.5° (c: 15.52) (t: 50°)	— 30.51° (c: 15.01) (t: 70°)
	CH ₃ .CO.OC ₂ H ₅	CH ₃ .CO.CH ₃	CH Cl ₃
M	213 (c: 17.66)	202 (c: 10.27)	169 (c: 21.43)
[α] _D	— 28.4° (c: 14.91) (t: 70°)	— 24.4° (c: 10.55) (t: 50°)	— 21.99° (c: 22.24) (t: 50°)

Auch hier sind die gewählten Concentrationen nicht die, welche am besten für einen annehmbaren Beweis geeignet sind; sehen wir aber darüber hinweg und nehmen bis auf weiteres die Zahlen an, so wie sie sind, so bemerken wir, dass, während in Aceton das Molekulargewicht bei einem Drehungsvermögen von — 24.4° fast normal ist, sich in Essigester eine geringe Zunahme der Association gleichzeitig mit einem Ansteigen der Drehung auf — 28.4° (bei 50° würde dieser Werth annähernd — 26.4° sein) feststellen lässt. Bei Benzol findet man neben einer nochmaligen leichten Zunahme im Molekulargewicht ein Wachsen der Rotation um weitere 2°. Bei Me-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 79, 173 [1901].

²⁾ Journ. chem. Soc. 81, 1114 [1902].

³⁾ Journ. chem. Soc. 87, 313 [1905].

thylalkohol vergrössert sich das Molekulargewicht wiederum, während hier aber das Drehungsvermögen geringer wird.

Insoweit diese Ergebnisse eine Schlussfolgerung zulassen, müsste diese dahin lauten, dass eine Vergrösserung des scheinbaren Molekulargewichtes auch eine Zunahme des Drehungsvermögens mit sich bringt; hierbei könnte man zweifellos das Verhalten des Esters in Schwefelkohlenstoff als beweiskräftigste Bestätigung dieses Satzes anführen: Ein Anwachsen des Molekulargewichtes auf 475° bewirkt in diesem Solvens eine Zunahme des Drehungsvermögens bis auf — 35.9°, die noch etwas grösser sein würde, wenn man sie bei 50° oder bei 70° bestimmen könnte, da im Schwefelkohlenstoff die Rotation mit steigender Temperatur zu wachsen scheint. Andererseits ist in Chloroform das scheinbare Molekulargewicht kleiner als der Theorie entspricht und das Drehungsvermögen ebenfalls um 2.4° geringer als das im Aceton beobachtete. Der allgemeine Schluss, der sich hieraus ergiebt, wäre also, dass eine Zunahme im scheinbaren Molekulargewicht parallel geht mit einer Erhöhung des Drehungsvermögens. Man dürfte nun aber, wie beim Aethyltartrat, erwarten, dass die Veränderung des scheinbaren Molekulargewichts in irgend einem dieser Lösungsmittel auch — wenigstens im gleichen Sinn — von einem entsprechenden Wechsel im Drehungsvermögen begleitet sein würde.

Unterziehen wir die Walden'schen Zahlen von diesem Gesichtspunkt aus einer Prüfung, so finden wir S. 387 und 388 folgende Angaben:

Acetyläpfelsäure-dimethylester.

Lösungsmittel: Benzol.

Molekulargewicht				Rotation		
ebullioskopisch		kryoskopisch		t	c	$[\alpha]_D^{10}$
c	M	c	M			
7.67	220.6	7.41	215.7	20°	15.88	— 29.16°
1.82	203.6	3.90	202.3	»	7.89	— 30.62°
				»	3.18	— 31.09°

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

Molekulargewicht		Rotation	
p	M	c	$[\alpha]_D^{40}$
16.99	474.7	17.67	— 35.94
1.26	270.4	6.27	— 39.59
		0.999	— 46.60

In beiden Fällen nimmt das Molekulargewicht mit wachsender Concentration zu, die Drehung aber ab — ein Verhalten, das mithin der soeben gezogenen Schlussfolgerung direct widerspricht.

Eine weitere Verwickelung ergibt sich aus den für Chloroform mitgetheilten Zahlen (S. 387):

Molekulargewicht		Rotation		
p	M	t	c	$[\alpha]_D^{10}$
15.26	169.2	20°	23.05	— 18.74
		»	21.43	— 18.90
4.08	202.5	»	9.23	— 18.18
		»	6.10	— 18.50

Obgleich hier das scheinbare Molekulargewicht ganz deutlich in einer sehr auffälligen Weise durch Schwankungen in der Concentration verändert wird, bleibt das Drehungsvermögen constant.

Aus dem Verhalten des Acetyläpfelsäure-dimethylesters lassen sich demnach folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Eine Zunahme des scheinbaren Molekulargewichts bei ziemlich concentrirten Lösungen in verschiedenen Solventien ist von einer Zunahme der (Links-)Drehung begleitet.

2. Einer Zunahme des scheinbaren Molekulargewichts im Gefolge einer Veränderung der Concentration geht in Benzol und Schwefelkohlenstoff eine Verringerung des Drehungsvermögens parallel.

3. Eine Zunahme des scheinbaren Molekulargewichts im Zusammenhang mit Veränderungen der Concentration ist in Chloroform ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen.

Derartige Widersprüche müssten meines Erachtens schon genügen, um eine Theorie von grösserer Lebenskraft umzustossen, als die hier zur Discussion stehende, und doch sind dies noch nicht alle Einwände, die erhoben werden müssen. Die auf S. 4095 wiedergegebenen Zahlen Walden's beziehen sich, wie schon bemerkt wurde, auf ziemlich concentrirte Lösungen. Wenn nun in Wirklichkeit irgend ein Zusammenhang zwischen Rotation und Molekulargewicht bestände, so sollten, meiner Meinung nach, die vermuteten Beziehungen mindestens ebenso klar, wenn nicht klarer, auch in verdünnten Lösungen zu Tage treten. Eine Beziehung dieser Art würde in diesem Fall wenigstens ein gewisses theoretisches Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfen.

Die folgende Tabelle enthält nun einige von Walden unter Anwendung verdünnterer Lösungen ermittelte Zahlen, und es ist sehr interessant, sie mit den weiter oben wiedergegebenen Ziffern zu vergleichen:

Acetyläpfelsäure-dimethylester. M (theor.): 204.

	C ₆ H ₆	CH ₃ .CO.OC ₂ H ₅	CHCl ₃
M	203.6 (p: 1.82)	217.4 (p: 6.01)	219.8 (p: 2.34)
$[\alpha]_D^{10}$	-31.09° (t: 20° (c: 3.18))	-28.36° (t: 70° (c: 14.91))	-21.92° (t: 50° (c: 8.89))
	CH ₃ .CO.CH ₃	CS ₂	CH ₃ .OH
M	219.9 (p: 5.9)	270.4 (p: 1.26)	294.8 (p: 4.14)
$[\alpha]_D^{10}$	-24.9° (t: 50° (c: 4.2))	-46.6° (t: 40° (c: 0.999))	-26.63° (t: 50° (c: 4.17))

Die für den Vergleich heranzuziehenden Temperaturen und Concentrationen zeigen nun allerdings auch hier keineswegs die wünschenswerthe Uebereinstimmung. Es ist schwierig, aus den verwendbaren Zahlen einen Schluss auf den Einfluss der ungleichen Concentration zu ziehen; bezüglich der Temperatur ergiebt eine Prüfung der Waldenschen Zahlen, dass der Werth für die Benzollösung bei 50° etwas höher sein würde als bei 20° , in Essigester bei 50° eine Kleinigkeit niedriger als bei 70° , in Schwefelkohlenstoff bei 50° etwas höher als bei 40° . Wenn man aber diesen Abweichungen in der Temperatur Rechnung trägt, so wird der Gegensatz zwischen Walden's Theorie und seinem Thatsachenmaterial nur um so deutlicher. Bei normalem Molekulargewicht ist in Benzol die Rotation = -31.09° (oder höher); eine geringe Association vermindert in Essigester die Drehung auf -28.36° ; bei praktisch demselben Molekulargewicht findet man in Chloroform eine weitere Veränderung um mehr als 6° . Eine Zunahme der Association von Solvens zu Solvens verursacht demnach eine Veränderung der Drehung — hat also gerade den entgegengesetzten Effect wie in den concentrirteren Lösungen. In Aceton, in welchem das Molekulargewicht wiederum im wesentlichen das gleiche ist, giebt sich nunmehr ein Zuwachs im Drehungsvermögen von 3° , in Schwefelkohlenstoff bei merklich höherem Molekulargewicht sogar eine Vergrösserung der Drehung um etwa 22° (nahezu 100 pCt. der Drehung in Acetonlösung!) zu erkennen; in Methylalkohol schliesslich finden wir, dass sich eine weitere Zunahme der Association und ein Sinken der Drehung auf -26.63° entgegenstehen. Aus diesen Zahlen kann zweifellos kein anderer Schluss gezogen werden als der folgende:

4. Es existirt kein erkennbarer Zusammenhang zwischen dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht und dem entsprechenden Drehungsvermögen.

Unter Benutzung derselben Argumente und fast der gleichen Worte, die ich bezüglich der Freundlerschen Theorie: nämlich dass

in gewissen Fällen die Dissociation das Drehungsvermögen in Lösungen beeinflussen könne, angewendet habe¹), sagt Walden (S. 391): »Man dürfte nun wohl erwarten, dass bei dem praktisch gleichen Zerfall des ursprünglichen Esters die Änderung von $[\alpha]$ im gleichen Sinn sich äussert.« Müssen nicht die Zahlen, welche er selbst zur Unterstützung der Associationshypothese anführt, einer ähnlichen Kritik unterzogen werden?

Unter Bezugnahme auf die von Walden für das Molekulargewicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff angegebenen Zahlen sei darauf hingewiesen, dass, obgleich er keinen Versuch macht, den niedrigeren Werth in ersterem Solvens mit dem zugehörigen Drehungsvermögen in Beziehung zu bringen, er trotzdem nicht zögert, die höhere Zahl in letzterem Lösungsmittel als zutreffend anzunehmen. Der niedrige Werth in der Chloroformlösung lässt sich zur Zeit noch nicht erklären. Dass er auf Dissociation zurückzuführen sei, ist, wie man wohl sagen darf, unmöglich. Den auffällig hohen Werth in der Schwefelkohlenstofflösung thut Walden leicht mit dem bequemen Wort »Association« ab, und doch ist in Wirklichkeit gerade dieser Werth nicht weniger bemerkenswerth als der andere. Dass man sich unter »Association« leichter eine bestimmte Vorstellung machen kann, beweist nicht, dass es sich hier wirklich um Association handelt.

Ein näheres Eingehen auf die anderen, von Walden in seiner Mittheilung angegebenen Zahlenwerthe erübrigt sich, da gegen sie ganz ähnliche Einwendungen geltend gemacht werden müssten, wie gegen die im Voranstehenden discutirten; ein anderer Punkt ist dagegen noch mit einigen Worten in's Licht zu rücken. Walden, der sich offenbar der Schwierigkeiten bewusst war, welchen der Versuch begiegt, den Associationsgrad mit dem Drehungsvermögen in Einklang zu bringen, macht die Annahme, dass die erhaltenen Resultate durch constitutive Factoren sowohl des Lösungsmittels wie der gelösten Substanz getrübt werden. Er äussert sich hierüber (S. 389) wie folgt:

»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.«

Sein einziger Beweis für die Berechtigung dieser Schlussfolgerung scheint in der Thatsache zu liegen, dass die von ihm gefundenen Zahlen mit der von ihm vertheidigten Theorie nicht übereinstimmen, denn irgend ein befriedigender Versuch, den »constitutiven Einfluss-

beider Lösungsgegenstehen» »sichtbar« zu machen, fehlt. Als Illustration für die Wirkung constitutiver Factoren bringt er beispielsweise die folgende Tabelle:

Aepfelsäure-dimethylester. $M = 162.1$. $[\alpha]_D^{20^\circ} = -6.85^\circ$.

	Aceton	Essigsäure-ester	Chloroform	Benzol (kryoskop.)	Methyl-alkohol
M [α] _D	168.6 - 11.25°	172.2 - 8.13°	172.3 + 1.56°	172.4 + 0.69°	181.7 - 8.80°

Bei der Prüfung der hier zusammengestellten Ziffern sieht man sich gezwungen, zuzugeben, dass die »constitutiven Factoren« eine ganz erheblich wichtigere Rolle spielen, als sie nur irgendwie dem Assoziationsgrade zugeschrieben werden könnte. Dass es Ausnahmen bei allen Theorien giebt, ist gewöhnlich kein grosses Unglück; wenn aber diese Ausnahmen bei weitem zahlreicher und augenfälliger werden als die Regelmässigkeiten, so ist man berechtigt, sich bezüglich der Existenz von überhaupt irgendwelchen Regelmässigkeiten sehr skeptisch zu verhalten. Ganz besonders wird dies aber der Fall sein, wenn man die gesuchten Regelmässigkeiten nur mit Hülfe eines experimentellen Materials entdecken kann, bei dessen Sammlung theoretische Erwägungen von anerkannter Nothwendigkeit und Berechtigung ausser Acht gelassen wurden.

Auf S. 393 seiner Veröffentlichung sagt Walden, dass »von den vielen Erläuterungen bisher eigentlich nur eine einzige uns greifbare Resultate ergeben hat, nämlich die Zurückführung der Rotationsänderungen auf die Änderung der Molekulargrösse«. Ich habe im Voranstehenden versucht, unter Benutzung von Walden's eigenen Zahlen den Nachweis zu erbringen, wie wenig berechtigt dieser Ausspruch ist. Zum Schluss möchte ich nun zeigen, dass in einer anderen Richtung weit bessere Resultate erzielt worden sind. Unter Bezugnahme auf meine Untersuchungen sagt Walden (S. 395): »Hierbei ergiebt sich, dass für die Lösungen (von Weinsäure-diäthylester) in den Fettalkoholen zwischen der Grösse des specifischen Drehungsvermögens und des Lösungsvolumens eine umgekehrte Proportionalität auftritt; dagegen versagt diese Proportionalität für die Benzolkohlenwasserstoffe, indem hier bei gleichem Molekularvolumen eine verschiedene Drehung resultirt.« Da er zur Erläuterung dieser Behauptung keine Zahlen anführt, so sei es mir gestattet, hier die folgende Tabelle zu reproduzieren:

Weinsäure-diäthylester. $[\alpha]_D^{20^\circ} = +7.74^\circ$.

Lösungsmittel	Molekularlösungs- volumen bei 20° und un- endlicher Verdünnung	$[\alpha]_D^{20^\circ}$ bei unend- licher Ver- dünnung
Wasser ¹⁾	160.1 cem	+ 26.85°
Methylalkohol ²⁾	159.3 »	+ 11.50°
Glycerin ²⁾	163.3 »	+ 10.57°
Aethylalkohol ²⁾	164 »	+ 9.13°
<i>n</i> -Propylalkohol ²⁾	167.5 »	+ 7.40°
<i>t</i> -Butylalkohol ³⁾	170.3 »	+ 6.53°
<i>sec.</i> -Octylalkohol ³⁾	174.3 »	+ 5.24°
Benzol ⁴⁾	175.1 »	+ 6.1°
Toluol ⁴⁾	174.8 »	+ 4.6°
<i>o</i> -Xylool ⁴⁾	176.8 »	+ 2.7°
<i>m</i> -Xylool ⁴⁾	176.5 »	+ 1.8°
<i>p</i> -Xylool ⁴⁾	176.1 »	+ 0.7°
Mesitylen ⁴⁾	177.4 »	- 3.0°
Chloroform ⁵⁾	178 »	- 3.2°

Gegen diese Zahlen lassen sich zweifellos ebenfalls Einwendungen erheben, aber man wird zugeben müssen, dass, abgesehen von der Ausnahmestellung, welche das Wasser einnimmt, und unter Berücksichtigung der recht verschiedenartigen Natur der Lösungsmittel, auf welche sich meine Versuche beziehen, diese Zahlen doch mit einander in sehr befriedigender Uebereinstimmung stehen — jedenfalls ist diese Uebereinstimmung eine erheblich bessere als bei dem gesammten Material, welches zur Demonstration der angeblichen Regelmässigkeiten im Verhältniss zwischen Association und Drehungsvermögen herbeigeschafft worden ist.

Schliesslich bleibt noch zu erwähnen, dass ähnliche Beziehungen zwischen Rotation und Lösungsvolumen auch in anderen Fällen nachgewiesen werden konnten⁶⁾.

Universitäts-Laboratorium Glasgow.

¹⁾ Journ. chem. Soc. **85**, 1153 [1904].

²⁾ » » » **79**, 191 [1901].

³⁾ » » » **79**, 484 [1901].

⁴⁾ » » » **81**, 1107 [1902].

⁵⁾ » » » **87**, 316 [1905].

⁶⁾ Patterson und Taylor, Journ. chem. Soc. **87**, 122 [1905].