©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

# Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen

(II. Mittheilung)

**Richard Přibram** und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Untersuchungen über das Nicotin, über welche wir kürzlich berichteten, haben gezeigt, dass zwischen dem polarimetrischen Verhalten wässeriger Nicotinlösungen und den Volumveränderungen, welche beim Mischen von Nicotin mit Wasser erfolgen, ein Parallelismus vorhanden ist, der es ermöglicht, die beiden Eigenschaften zur Constatirung des Stattfindens von Zustandsänderungen in den Lösungen zu verwerthen.

Es hat sich ergeben, dass die übliche Ergänzung der direct beobachteten Werthe durch graphische Interpolation leicht zu irrthümlichen Anschauungen führen kann und dass daher die Interpolation grosse Vorsicht erheischt. Noch grösser ist die Unsicherheit bei der Extrapolation und wir wollen im Folgenden diese Frage auf Grund von experimentellen Daten einer Erörterung unterziehen.

Bekanntlich bietet die Extrapolation bisher das einzige Mittel, die specifische Drehung solcher Substanzen, die sich polarimetrisch nicht direct untersuchen lassen (feste Körper), auf indirectem Wege aus den Daten der polarimetrischen Bestimmungen ihrer Lösungen zu ermitteln. Man nimmt in solchen Fällen die Extrapolation auf $100^0/_0$ vor. Es ist nun nicht gleich, welche von gegebenen Zahlenpaaren (Procentgehalt und correspondirende specifische Drehung) man zur Berechnung der

Gleichung für den Verlauf der specifischen Drehung verwendet. Für eine und dieselbe active Substanz erhält man verschiedene Ausdrücke, wodurch der controlirende Vergleich erschwert wird. Der Wunsch, eine solche Ungleichartigkeit zu vermeiden und eine einheitliche Norm für die Aufstellungen der Gleichungen von Drehungslinien zu schaffen, mag wohl die Ursache gewesen sein, dass man statt der sich unmittelbar ergebenden Gleichung

$$[\alpha] = a + bp + cp^2$$

die daraus umgerechnete Gleichung

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2.$$

zur Grundlage für die Berechnungen wählte, in welcher bekanntlich $q$ den Procentgehalt des inactiven Lösungsmittels, $A$ die specifische Drehung der reinen activen Substanz darstellt, während $B$, $C$. Factoren sind, die sich ausschliesslich auf den Einfluss des inactiven Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen der activen Substanz beziehen.

In Bezug auf den Grad der Sicherheit, welcher dem durch Extrapolation gewonnenen Werthe $A$ (specifische Drehung der reinen activen Substanz) zukommt, äussert sich Landolt[1] in folgender Weise: »Dass die durch Extrapolation gefundenen Zahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind, ist selbstverständlich. Um grössere Sicherheit (bezüglich der Grösse $A$) zu erhalten, darf nicht unterlassen werden, die Untersuchung mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen; stimmen dann die für die Constante $a$ erhaltenen Werthe nahe überein, so wird man das Mittel derselben als die gesuchte wirkliche specifische Drehung der Substanz ansehen dürfen«.

Stehen nun nicht verschiedene Lösungsmittel zu Gebote, ist man vielmehr, wie z. B. bei manchen Salzen, nur auf Beobachtungen mit einem Lösungsmittel beschränkt, dann versagt vorerwähntes Auskunftsmittel.

Landolt[2] spricht sich hierüber in nachstehender Weise aus: »Die Extrapolation, welche man begeht, wird zulässig

[1] Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig, Vieweg und Sohn (1879), S. 79.

[2] L. c. S. 55 und Ann. Chem. et Pharm. 189, p. 286.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sein, wenn die Änderung der specifischen Rotation sich durch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ darstellt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete $A$ umso unsicherer, je kleiner das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte«.

Während es nun keinem Zweifel unterliegt, dass man bei Verwendung mehrerer Lösungsmittel zu vollkommen brauchbaren Näherungswerthen für die Constante $A$ gelangen kann, dürfte die Geradlinigkeit des Verlaufes der Drehungslinie innerhalb einer Reihe von Concentrationen noch keinen sicheren Anhaltspunkt dafür bieten, dass die Proportionalität bis in die höchsten Concentrationen erhalten bleibt, und zwar insbesondere in den Fällen, wo das inactive Lösungsmittel nicht ganz indifferenter Natur ist. Bei manchen Lösungsmitteln, wie Benzol, Aceton etc. wird ihrer chemischen Indifferenz wegen kaum Anlass zur Anzweiflung der Richtigkeit der extrapolirten Grösse $A$ vorhanden sein. Dagegen erheischt die Benützung des Wassers als Lösungsmittel speciell für Basen, Säuren und Salze eine gewisse Vorsicht, weil ja anderweitige Untersuchungen, wie z. B. die Moleculargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege, derartige Lösungen als in steter Veränderung sich befindend dargethan haben. Nach den gegenwärtig geltenden Anschauungen erleiden alle diese Körper in ihren wässerigen Lösungen eine Dissociation, welche je nach dem Concentrationsgrade eine mehr minder partielle sein kann. Man wird demnach aus der Linie, welche das Verhalten der in der Lösung vorhandenen ganz oder theilweise dissociirten Substanz darstellt, nicht ohneweiters einen sicheren Schluss auf das Verhalten der ursprünglichen Verbindung ziehen können, selbst dann nicht, wenn die Drehungslinie eine Gerade sein sollte. Es bleibt demnach fraglich, ob der durch die Benützung der Formel

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$

angestrebte vorerwähnte Zweck erreicht wird; die Unsicherheit in der Feststellung der Constante $A$ hat zur Folge, dass auch die Factoren $B$, $C$. den Einfluss der inactiven Substanz nicht rein zum Ausdruck bringen.

Während mithin die Prüfung der Berechtigung der Extrapolation auf 100% activer Substanz nur in solchen Fällen möglich sein wird, wo für die active Substanz mehrere Lösungsmittel zu Gebote stehen, also in relativ wenigen Fällen, bietet das Studium des anderen Extrems, die Frage nach der Extrapolation auf 0%, geringere Schwierigkeiten, weil die directen Beobachtungen bei Benützung empfindlicher Apparate bis in grosse Verdünnungen sich fortsetzen lassen.

Wir haben es daher auch für angezeigt gehalten, zunächst diesen Theil der Frage in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen, und zwar auch aus dem weiteren Grunde, weil die Extrapolation auf die Minimalverdünnung nur für die Fälle in Frage kommt, bei welchen die active Substanz als solche eine directe polarimetrische Bestimmung nicht gestattet, während die Extrapolation auf Maximalverdünnung von allgemeiner Bedeutung ist.

Es liegt nun eine Anzahl von Untersuchungen vor, aus welchen sich ergibt, dass in verdünnten Lösungen Zustandsänderungen sich vollziehen, welche eine Änderung der für concentrirtere Lösungen giltigen Richtung der Drehungslinie zur Folge haben. Es beziehen sich dieselben jedoch zumeist auf derartige Fälle, bei welchen der Verlauf der Drehungslinie durch eine Curve dargestellt wird. Selbstverständlich muss aber das meiste Interesse sich an solche Beispiele knüpfen, in welchen innerhalb der Grenzen der Beobachtung der Verlauf der Änderungen der specifischen Drehung durch eine Gerade ausgedrückt wird. Man hat in derartigen Fällen die Extrapolation ohneweiters für zulässig erachtet und ging dabei wohl von der Vermuthung aus, dass der gerade Verlauf sich bis in die äussersten Verdünnungen fortsetzt. Dass dem aber nicht so sein muss, geht aus Untersuchungen hervor, die wir über das Verhalten des Rubidiumtartrates angestellt haben. Das Rubidiumtartrat ist desshalb ein geeignetes Beispiel, weil es in Wasser sehr leicht löslich ist und daher ein grosses Stück der Drehungslinie auf Grund directer Beobachtungen zu construiren gestattet; es ermöglicht dieses Salz ferner, weil es krystallwasserfrei ist, einen klareren Einblick in die Beziehungen zwischen Volumänderung und der optischen Activität, ein Umstand, der geeignet

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ist, eine Stütze für unsere diesbezüglichen Anschauungen zu bieten.

## Versuche mit wässerigen Rubidiumlösungen.

### *A.* Analyse und specifisches Gewicht.

E. Rimbach[1] hat zehn verschieden concentrirte Rubidiumtartratlösungen auf ihr specifisches Drehungsvermögen untersucht, und zwar in dem Intervall 1·57—64·49%. Nach seinen Versuchen stellt sich die Drehungslinie als eine Gerade dar, die dem Gesetze

$$[\alpha]_D^{20} = 25 \cdot 628 - 0 \cdot 06123\, q$$

gehorcht. Die direct beobachteten Werthe und die nach der aufgestellten Gleichung ausgerechneten stimmen im Grossen und Ganzen sehr gut überein.

Diese Rimbach'schen ausführlichen Versuche erleichterten und vereinfachten unsere Untersuchungen wesentlich. Zur etwaigen Auffindung von Volumänderungen in der Lösung konnten wir seine Zahlen heranziehen. Hiezu ist die Grösse des specifischen Gewichtes des Rubidiumtartrats nöthig. Da wir in der vorliegenden Literatur keine solche Angabe vorfanden,[2] so stellten wir zuerst diese Constante fest.

Das zu diesem und den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwendete Rubidiumtartrat erwies sich als chemisch rein. —

Analyse:

0·3584 *g* des bei 100° getrockneten Salzes verloren kaum etwas vom ursprünglichen Gewichte und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure und nachherigem Glühen 0·3006 *g* $Rb_2SO_4$, entsprechend 0·1922 *g* metallischen Rubidiums = 53·66%. Die Theorie verlangt 53·51%.

Die Ermittlung des specifischen Gewichtes erfolgte mittelst des Pyknometers unter Zuhilfenahme von Toluol von constantem Siedepunkte (100—110° C. uncorr.). Ein besonderer

---

[1] E. Rimbach's »Dissociation und optische Drehung activer Salzlösungen« in Zeitschrift für phys. Chemie, XVI (1895), S. 671.

[2] Rimbach hat seine Gewichtsergebnisse, wie er anführt, auf luftleeren Raum reducirt. Hiezu ist die Kenntniss des specifischen Gewichtes des Salzes nöthig. Leider enthält seine Abhandlung keine Angabe hiefür.

Vorversuch lehrte, dass das Rubidiumtartrat in Toluol vollkommen unlöslich ist.

Die erhaltenen Constanten waren:

| | |
|---|---|
| Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols bei 20° C. | 24·3000 *g* |
| Gewicht des bei 100° C. getrockneten Rubidiumtartrates in Krystallen | 6·2821 *g* |
| Specifisches Gewicht des Toluols bei $\frac{20°}{4°}$ | 0·8669 *g* |
| Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols nach Beschickung des Pyknometers mit Salz. | 22·2517 *g* |

Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Rubidiumtartrates $s_{\frac{20°}{4°}} = 3·538$.

Es möge noch hervorgehoben werden, dass das Salz zunächst im Pyknometer mit Toluol überschichtet und im Vacuum einige Zeit stehen gelassen wurde, um die an den Krystallen haftenden Luftbläschen vollständig zu entfernen.

Das so bestimmte specifische Gewicht des reinen Rubidiumtartrates wurde bei der Umrechnung der Rimbach'schen Daten zum Zwecke der Ermittlung der Volumverhältnisse der Lösungen zu Grunde gelegt. Das specifische Gewicht des Wassers $\frac{20°}{4°}$ wurde hiebei, den Angaben der Tabelle von Landolt-Börnstein entsprechend, 0·99825 gesetzt.

### *B.* Volumverhältnisse der Rimbach'schen Rubidiumtartratlösungen.

Ein Blick auf die nachstehende Tabelle lehrt, dass beim Lösen des Rubidiumtartrates in Wasser Dilatationen stattfinden, die umso grösser sind, je concentrirter die Lösung ist. In völliger Übereinstimmung mit dieser Thatsache steht die Erfahrung, dass die Lösung des Salzes unter bedeutender Temperaturerniedrigung erfolgt. Der Tabelle lässt sich ferner entnehmen, dass im Rahmen der Rimbach'schen Beobachtungen und parallel mit der von ihm constatirten Proportionalität zwischen specifischer Drehung und Procentgehalt auch eine gleichmässige Änderung der Volumverhältnisse vor sich geht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle I.

| Procentgehalt $p$ | Specifisches Gewicht beobachtet bei $\frac{20°}{4°}$ | Specifisches Gewicht berechnet unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina | Thatsächliches Volum statt 100 |
|---|---|---|---|
| 64·49 | 1·7379 | 1·8589 | 106·96 |
| 59·56 | 1·6552 | 1·7440 | 105·36 |
| 54·05 | 1·5696 | 1·6306 | 103·88 |
| 49·43 | 1·4990 | 1·5474 | 103·23 |
| 40·03 | 1·3743 | 1·4009 | 101·93 |
| 29·84 | 1·2583 | 1·2705 | 100·97 |
| 20·26 | 1·1635 | 1·1682 | 100·43 |
| 10·25 | 1·0763 | 1·0776 | 100·12 |
| 5·11 | 1·0363 | 1·0363 | 100·00 |
| 1·57 | 1·0098 | 1·0097 | 99·99 |

Indess ist nicht zu übersehen, dass, wenn auch innerhalb der Grenzen der vorliegenden Beobachtungen ein gleichmässiger geradliniger Verlauf der Drehungslinie zu constatiren ist, diese Gleichmässigkeit sich nicht nothwendigerweise auf jene Concentrationen erstrecken muss, die ausserhalb der durch die directen Beobachtungen gegebenen Grenze liegen. Haben doch die in dem hiesigen Laboratorium von Sonnenthal[1] durchgeführten Untersuchungen ergeben, dass z. B. bei Kaliumtartrat, welches Salz in chemischer Beziehung dem Rubidiumtartrat zweifellos nahe steht, die, anfangs eine absteigende Richtung zeigende Drehungslinie, für stärker verdünnte Lösungen allmälig ansteigt.

Im Hinblick auf diese Erwägungen haben wir es für nöthig erachtet, verdünntere Rubidiumlösungen einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen, um so die Rimbach'schen Untersuchungen wenigstens nach der einen Seite hin durch directe Beobachtungen zu ergänzen; einer Erweiterung der Beobachtung für concentrirtere Lösungen stellt sich leider der Umstand hindernd in den Weg, dass es kaum möglich ist, über die von

[1] Monatshefte für Chemie, XII. (1891), 603.

Rimbach gewählte grösste Concentration wesentlich hinauszugehen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate unserer Versuche nebst den zugehörigen berechneten Werthen in Bezug auf die Volumverhältnisse zusammengestellt.

Die Wägungen sind sämmtlich auf luftleeren Raum reducirt, wodurch zugleich der directe Vergleich mit den Rimbach'schen Zahlen ermöglicht wird.

Tabelle II.

| Procentgehalt $p$ | Specifisches Gewicht | | Thatsächliches Volum statt 100 |
|---|---|---|---|
| | beobachtet bei $\frac{20°}{4°}$ | berechnet unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina | |
| 10·2510 | 1·07663 | 1·07761 | 100·091 |
| 8·5655 | 1·06338 | 1·06371 | 100·031 |
| 6·1771 | 1·04477 | 1·04463 | 99·986 |
| 5·1379 | 1·03662 | 1·03654 | 99·992 |
| 3·2380 | 1·02230 | 1·02206 | 99·976 |
| 1·5296 | 1·00951 | 1·00939 | 99·988 |
| 0·5266 | 1·00202 | 1·00209 | 100·007 |

Vergleicht man die Zahlen der vierten Colonne dieser Tabelle, welche die Volumänderung ausdrücken, mit den entsprechenden Zahlen der Tabelle I, so sieht man deutlich, dass in dem Masse, als die Concentration der Lösung abnimmt, auch die Dilatation zurücktritt, dass sie sich aber bei stark verdünnten Lösungen wieder allmälig einstellt. Die dem Procentgehalt 5·1379 entsprechende Volumzahl fällt wohl etwas aus der Reihe heraus, indess würde ein kleiner Fehler bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes, der sich auf die 5. Decimale erstreckt, genügen, die geringe Abweichung zu erklären. Sieht man aber von dieser Zahl ab, so lässt sich nicht verkennen, dass in den übrigen Zahlen unterhalb 5% eine Zustandsänderung in der Lösung zum Ausdruck gelangt, die sich nach unseren Voraussetzungen auch in dem polarimetrischen Verhalten ausprägen muss.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

## C. Optische Untersuchungen.

Für die verdünnteren Lösungen fällt bekanntlich ein etwaiger Fehler der polarimetrischen Bestimmung sehr ins Gewicht, weil hier die beobachteten Winkel klein sind. In richtiger Würdigung dieses Umstandes hat auch Rimbach seine zwei verdünntesten Lösungen (5·11% und 1·57%) nicht zur Berechnung der Drehungslinie des Rubidiumtartrates herangezogen. Da jedoch die für diese Lösungen beobachteten Werthe mit den berechneten noch übereinstimmten, so glaubte Rimbach die Gleichartigkeit der Änderung der specifischen Drehung bis zur Maximalverdünnung, $[\alpha]_\infty$, annehmen zu können.

Inwieweit diese Voraussetzung zutrifft, darüber vermögen nur directe Beobachtungen an verdünnten Lösungen Aufschluss zu geben. In Hinblick auf die bei anderen Versuchen bereits erprobte Empfindlichkeit unseres Apparates glaubten wir an die Beantwortung dieser subtilen Frage herantreten zu dürfen.

In Folgendem führen wir zunächst in Ergänzung des bezüglich unseres Apparates in unserer ersten Mittheilung Gesagten weitere Details, sowie zur vollständigen Orientirung über die Empfindlichkeit des Polarisationsapparates eine ganze Versuchsreihe an.

Wir benützten zu unseren Versuchen denselben grossen Apparat von Schmidt und Haensch mit Lippich'schem Polarisator, der auch schon zu früheren Versuchen diente. Derselbe wurde reconstruirt und besitzt nunmehr ein dreitheiliges Gesichtsfeld, das in Bezug auf die Sicherheit der Einstellung den älteren Constructionen weit vorzuziehen ist. Auch die Beleuchtung des Theilkreises wurde insoferne verbessert, als sie gegenwärtig durch Glühlämpchen erfolgt, die nach dem Beobachter zu vollkommen gedeckt sind. Zur Trommelablesung diente eine kleine transportable Glühlampe von Hirschmann in Berlin von ungefähr der Form, wie die zu laryngoskopischen Untersuchungen verwendeten. Als Stromquelle wird nicht die Strassenleitung, sondern ein kleiner, sechszelliger Accumulator, ebenfalls von Hirschmann, benützt, der sich trefflich bewährt hat. Ein vor dem Apparat angebrachtes Schaltbrett ermöglicht es, die Lämpchen nach Bedarf ein- und auszuschalten und so alle störenden Lichteindrücke während der Beobachtung zu

vermeiden. An dem Theilkreis können 0°01, an der Trommeltheilung 0°001 abgelesen werden. Die Beobachtungen wurden sämmtlich in einem 0·5 *m*-Rohre mit Wasserbadmantel vorgenommen, in welchem die Temperatur mit Hilfe von durchströmendem Wasser leicht constant erhalten werden konnte. Die Verschlussplatten wurden durch federnde Hülsen festgehalten, wodurch jeglicher Druck auf das Glas, wie er bei Verschraubungen vorkommt, ausgeschlossen ist. Als giltige Zahlenwerthe wurde das Mittel aus einer grösseren Anzahl von Beobachtungen, die für jede Lösung nach 24- und 48stündigem Stehen vorgenommen wurden und wobei der Einfluss der Zeit sich nur ganz unbedeutend äusserte, angenommen. Die Übereinstimmung der einzelnen Ablesungen und damit die Empfindlichkeit des Apparates zeigt nachstehende Tabelle.

6·1771procentige Rubidiumtartratlösung.

| Zeit | Halbkreis | Leeres Rohr | | Volles Rohr | | Differenz (*d*) | | Drehungswinkel im Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | rechts | links | rechts | links | rechts | links | |
| Nach 24 Stunden | I. | 179·969 | 359·830 | 173·566 | 353·424 | 6·403 | 6·406 | 6·4021 |
| | | 179·964 | 359·824 | 173·580 | 353·437 | 6·384 | 6·387 | |
| | | 179·946 | 359·802 | 173·545 | 353·402 | 6·401 | 6·400 | |
| | II. | 359·958 | 179·814 | 353·545 | 173·402 | 6·413 | 6·412 | |
| | | 359·941 | 179·800 | 353·550 | 173 408 | 6·391 | 6·392 | |
| | | 359·955 | 179·814 | 353·537 | 173·395 | 6·418 | 6·419 | |
| Nach 48 Stunden | I. | 179·953 | 359·808 | 173·541 | 353·398 | 6·412 | 6·410 | 6·4035 |
| | | 179·948 | 359·805 | 173·553 | 353·412 | 6·395 | 6·394 | |
| | | 179·942 | 359·800 | 173·518 | 353·376 | 6·424 | 6·424 | |
| | | 179·940 | 359·799 | 173·544 | 353·402 | 6·396 | 6·397 | |
| | II. | 359·950 | 179·811 | 353·566 | 173 427 | 6·384 | 6·384 | |
| | | 359·955 | 179·815 | 353·550 | 173·408 | 6·424 | 6·427 | |
| | | 359·960 | 179·820 | 353·570 | 173·429 | 6·390 | 6·391 | |
| | | 359·950 | 179·809 | 353·549 | 173·406 | 6·401 | 6·403 | |

Wenn keine Schwankungen in der Lichtquelle (Přibram'sche Natriumlampe) auftraten, stimmten die Einzelablesungen bis in die Tausendstel überein. Eine Schlittenvorrichtung ermöglichte es, mit jeder Beobachtung die zugehörige Nullpunktsbestimmung zu verknüpfen.

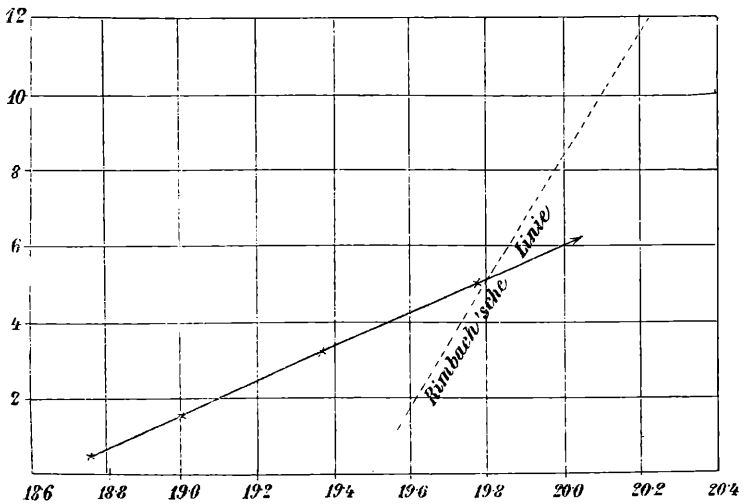
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die nachstehende Tabelle enthält die für die Rubidiumtartratlösungen erhaltenen Zahlenwerthe für die specifische Drehung.

Tabelle III.

| Procentgehalt $p$ | $\alpha_D^{20°}$ $l = 0 \cdot 5\ m$ | $[\alpha]_D^{20°}$ | $[\alpha] = 25 \cdot 628 - 0 \cdot 06123\ q$ nach Rimbach berechnet | Differenz zwischen dem berechneten und beobachteten Werthe |
|---|---|---|---|---|
| 10·2510 | 11·155 | 20·19 | 20·13 | —0·06 |
| 8·5655 | 9·143 | 20·07 | 20·03 | —0·04 |
| 6·1771 | 6·403 | 19·86 | 19·88 | +0·02 |
| 5·1379 | 5·266 | 19 77 | 19·82 | +0·05 |
| 3 2380 | 3·205 | 19·36 | 19·70 | +0·34 |
| 1·5296 | 1·468 | 19·01 | 19·60 | +0·59 |
| 0·5266 | 0·495 | 18·76 | 19·54 | +0·79 |

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, findet somit unsere Voraussetzung, dass die Änderung der specifischen Drehung in verdünnten Lösungen eine andere ist, als nach der Rimbach'schen Gleichung zu erwarten wäre, ihre experimentelle Bestätigung. Trägt man von 6% ab die Procentgehalte und die correspondirenden Zahlen für die specifischen Drehungen in ein Coordinatennetz ein, so sieht man, dass die erhaltenen vier Punkte in eine Gerade fallen.



Rechnet man die Gleichung dieser Geraden aus den den Procentgehaltsgrössen 5·137 und 1·5296 entsprechenden Werthen, so erhält man den Ausdruck

$$[\alpha]_D^{20} = 39 \cdot 7508 - 0 \cdot 21063\, q,$$

worin aber, wie ausdrücklich bemerkt sein mag, um eventuelle Missverständnisse hintanzuhalten, die Zahl 39·7508 direct gefunden, mithin nicht die specifische Drehung des reinen Rubidiumtartrates darstellt. Für die beiden anderen Procentgehalte 3·238 und 0·5266 lassen sich mit Hilfe dieser Gleichung die correspondirenden specifischen Drehungen berechnen. Sie ergeben sich zu 19·37 und 18·80, was mit den aus der directen Beobachtung ermittelten Werthen 19·36 und 18·76 sehr gut übereinstimmt.

Combinirt man endlich die vorstehende Gleichung mit der von Rimbach aufgestellten, jedenfalls nur für concentrirtere Lösungen geltenden, so erhält man bei dem Procentgehalt 5·47 den Durchschnittspunkt der beiden Geraden. Diese Grösse lässt sich aber auch mit grosser Annäherung aus den für die Volumänderung gewonnenen Werthen abschätzen.

Diese Erfahrung vermag somit eine weitere Stütze für unsere Ansicht zu bieten, dass ein Parallelismus zwischen Volumänderung und der specifischen Drehung besteht.

Rimbach hat versucht, mit Hilfe der bei der optischen Untersuchung erhaltenen Grössen einen Zusammenhang mit der Änderung des elektrolytischen Dissociationsgrades zu erweisen. Zu diesem Behufe ermittelte er unter Zugrundelegung seiner Versuche über Rubidiumtartratlösungen durch Extrapolation die für die Maximal- ($[\alpha]_\infty$) und Minimalverdünnung ($[\alpha]_0$) geltenden specifischen Drehungen, um dann nach der Gleichung

$$n = 100 \frac{[\alpha] - [\alpha]_0}{[\alpha]_\infty - [\alpha]_0}$$ [1]

den optischen Dissociationsgrad berechnen zu können.

---

[1] Bezüglich der näheren Details dieser Gleichung verweisen wir auf die Rimbach'sche Abhandlung I.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wir möchten nun unter Hinweis auf die von uns durchgeführten Bestimmungen darauf aufmerksam machen, dass die von Rimbach für $[\alpha]_\infty$ durch Extrapolation berechnete Zahl 19°51 den Thatsachen nicht entsprechen kann. Eher liesse sich noch aus der von uns für die verdünnten Lösungen abgeleiteten Gleichung ein Näherungswerth feststellen. Derselbe würde 18·69 betragen, was bereits eine Differenz von +0·82 (circa 4%) ausmacht. Allein auch die Annahme dieser durch Extrapolation erhaltenen Zahl halten wir unter Hinweis auf die Erfahrungen, die wir bei dem, dem Rubiumtartrat analogen Kaliumtartrat machten und über die wir bei einer anderen Gelegenheit berichten werden, für nicht zulässig.

Auffallend ist, dass Rimbach nur die Unsicherheit bei der Berechnung der Drehung für unendlich grosse Concentration (Minimalverdünnung) erwähnt; man muss darnach vermuthen, dass er einen etwaigen Irrthum bei der Extrapolation auf Maximalverdünnung für ausgeschlossen hält. Die vorliegenden Untersuchungen haben nunmehr erwiesen, dass derartige Berechnungen nicht zulässig sind. Nicht ebenso sicher können wir behaupten, dass die von Rimbach durch Extrapolation auf die Minimalverdünnung berechnete Grösse unzutreffend ist. Gewagt bleiben aber derartige Schlussfolgerungen immer; wir brauchen nur daran zu erinnern, dass Nicotin in wässeriger Lösung erst in der Nähe von 70% eine Zustandsänderung erfährt, bei einer Concentration also, die bei Rubidiumtartrat nicht erreicht wurde.

### *D.* Änderung der specifischen Drehung.

Unsere Versuche an Nicotin haben bereits ergeben, dass die Drehungslinie nicht immer einen einheitlichen Verlauf haben muss. Indess konnte dieses Resultat mit Rücksicht auf die besonderen Schwierigkeiten, welche die Untersuchung des Nicotins bot, vielleicht noch nicht genügend sichergestellt erscheinen. Bei dem Rubidiumtartrat haben wir es aber mit einer Substanz zu thun, deren Untersuchung leicht und vollkommen vorwurfsfrei durchgeführt werden kann. Nach den gewonnenen Ergebnissen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass hier kein

gleichmässiger Verlauf der Drehungslinie stattfindet, dass wir es vielmehr mit zwei Geraden verschiedener Richtung zu thun haben, die sich einer einheitlichen Linie nicht subsummiren lassen.

Dies ist jedoch keine vereinzelte Erscheinung; es wiederholen sich derartige Verhältnisse, soweit wir bei Sichtung des einschlägigen Materials bisher überblicken konnten, ziemlich oft. Wir können daher auf Grund unserer Erfahrungen schon jetzt behaupten, dass es nicht zulässig ist, aus den Untersuchungen beliebiger Concentrationen Rückschlüsse auf die specifische Drehung der reinen activen Substanz zu ziehen, respective auf die Maximalverdünnung zu extrapoliren. Einzelne den concentrirteren Lösungen angehörende specifische Drehungen müssen sich nicht immer den Werthen für verdünntere Lösungen einfach anschliessen, sondern können auch einer Linie von ganz anderem Charakter angehören. Lässt man das bisher geübte Verfahren der Extrapolation gelten, so wird eine Voraussetzung der Rechnung zu Grunde gelegt, welche nicht immer zutrifft und wodurch insbesondere die Richtigkeit des durch Extrapolation erhaltenen Resultates in Frage gestellt werden kann.

Wir werden in der Folge Veranlassung haben, noch an manchen Beispielen nachzuweisen, dass die Variationen in dem Verlauf der Drehungslinien sehr mannigfaltig sein können und Knicke keineswegs zu den Seltenheiten gehören.

Der Gegenstand ist neu und erheischt desshalb eine Erweiterung der bisherigen Terminologie, welche ermöglichen soll, den einzelnen Thatsachen einen knappen und klaren Ausdruck zu verleihen.

Für die durch verschiedene Ursachen bedingte Änderung der specifischen Drehung, deren Möglichkeit heute allgemein anerkannt wird, schlagen wir die Bezeichnung »Allaxis« (ἀλλαγή, ἄλλαξις Änderung) vor. Dieser Name hat den Vortheil, mit verschiedenen Vorsilben verbunden und auch adjectivisch gebraucht werden zu können.

Versuchen wir über die bisher bekannten Fälle der Änderung der specifischen Drehung einen Überblick zu gewinnen, so ergibt sich Folgendes:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zunächst sind jene Änderungen zu erwähnen, welche einheitlicher Natur sind und sich durch einen gleichmässigen Verlauf der Drehungslinie kennzeichnen. Wir möchten diesen Fall Isallaxis nennen (isallaktische specifische Drehung, isallaktische Drehungslinie, z. B. Rubidiumtartrat von 64 bis 6%, Nicotinlösung zwischen 100 bis 70%) und ausdrücklich hervorheben, dass nur isallaktische Drehungslinien theorische Bedeutung haben können. Eine Gerade ist zweifellos der Ausdruck eines isallaktischen Verlaufes. Bei Curven liegen die Verhältnisse nicht so klar und es ist desshalb nothwendig, eine weitere Eigenschaft der activen Substanz zur Erkennung eventueller Änderungen in der Lösung heranzuziehen. In dieser Hinsicht bieten die Volumverhältnisse ein wichtiges Kriterium dafür, ob isallaktische Drehungslinien vorliegen; der directe optische Beweis kann dann leicht in der Art geführt werden, dass mehrere in der Nähe der »kritischen« Concentration liegende Lösungen polarimetrisch bestimmt werden.

Wir kennen bereits eine grössere Anzahl von Beispielen, bei welchen Maxima und Minima der specifischen Drehung auftreten. Man hat den Verlauf der Drehungslinie in solchen Fällen, ungeachtet hier zweifellos Zustandsänderungen in der Lösung vorkommen, als einheitlich angesehen.

Nach dem Gesagten können derartige Linien aber nicht als isallaktisch bezeichnet werden, denn die vorhandenen Äste, die einen Durchschnittspunkt haben, gehorchen offenbar verschiedenen Gesetzen und wir möchten für einen solchen Verlauf die Bezeichnung »anisallaktisch« (Anisallaxis) vorschlagen. Wir erinnern in dieser Hinsicht an die Untersuchungen von Přibram[1] über verdünnte Rohrzuckerlösungen, welche ergeben haben, dass die Tollens'sche Drehungslinie für Zucker, obzwar sie das Auftreten eines Maximums berücksichtigt, für verdünntere Lösungen nicht mehr ganz zutrifft. Weitere Beispiele sind wässerige Nicotinlösungen oberhalb und unterhalb circa 4%, Kaliumtartrat in verdünnten Lösungen unterhalb 1%.

Es liegen jedoch die Verhältnisse nicht immer so, dass eine vollständige Richtungsänderung wie bei der Anisallaxis

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, XX. S. 1848.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Platz greift, es kann auch bloss eine mehr minder auffallende Abschwenkung von der einen Drehungslinie vorhanden sein. Derartigen Verhältnissen würde die Bezeichnung Parisallaxis (parisallaktischer Verlauf) entsprechen (Rubidiumtartrat oberhalb und unterhalb 5%, wässerige Nikotinlösungen oberhalb und unterhalb 70%). Namentlich deutlich werden derartige Erscheinungen hervortreten, wenn beide Drehungslinien Gerade sind, oder wenn wenigstens eine derselben einen geradlinigen Verlauf zeigt.

Es liessen sich wohl noch die anderen möglichen Fälle einer Änderung der specifischen Drehung besprechen, indess halten wir es für besser, damit zu warten, bis durch unsere diesbezüglichen experimentellen Studien ein weiteres Material für abschliessende Erörterungen gegeben sein wird.

Das Eine lässt sich wohl schon heute behaupten, dass die Drehungslinien nicht immer einheitlicher, sondern oft zusammengesetzter Natur sind; letztere wollen wir im Gegensatze zu isallaktischen Linien »heterallaktische« benennen. Der experimentellen Forschung bleibt die Aufgabe überlassen, den Nachweis zu führen, aus wie viel Stücken die bisher für einheitlich geltenden Drehungscurven bestimmter activer Lösungen zusammengesetzt sind (die Nikotindrehungslinie ist z. B. nach unseren bisherigen Untersuchungen dreitheilig, die Rubidiumtartratlinie zweitheilig).

Wenn man aber die Möglichkeit zugesteht, dass es heterallaktische Drehungslinien geben könne, so wird man bezüglich der Intra- und Extrapolationen bei denselben grosse Vorsicht beobachten müssen. Interpolationen werden bloss innerhalb des Verlaufes isallaktischer Linien zulässig sein; Extrapolationen werden stets gewagt bleiben, sofern nicht der Verlauf der benachbarten zweiten isallaktischen Linie bekannt ist. In diesem Falle verwandelt sich die Extrapolation eigentlich in eine Interpolation zwischen zwei Linien, die einen Durchschnittspunkt haben.

Viele heute noch als isallaktisch geltende Drehungslinien sind es bestimmt nicht. Tollens und Schmitz'sche[1] Rohr-

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, X. 1403 und 1415.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at


zuckercurven, Landolt's[1] Nikotincurve, Thomsen's Kaliumtartratcurven[2] etc. sind bloss scheinbar isallaktisch, sind pseudoisallaktisch. Aus derartigen Linien berechnete Gleichungen können wohl einen praktischen Werth besitzen, streng wissenschaftlichen Anforderungen genügen sie jedoch nicht.

Weitere Versuche zur Ermittlung pseudoisallaktischer Drehungslinien auf Grundlage von Volumänderungen in der Lösung sind bereits in Angriff genommen und wir behalten uns vor, hierüber zu berichten, sobald die einschlägigen Untersuchungen zum Abschlusse gelangt sein werden.

---

[1] Annal. der Chem. und Pharm., 189, 322.
Journ. für prakt. Chemie, 34, N. F. S. 89.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: 106_2b

Autor(en)/Author(s): Pribram Richard, Glücksmann Carl

Artikel/Article: Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. 466-482