

Über Rotation, Refraktion und Volumen organischer Basen in Lösung¹

Von

Wolfgang Leithe

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1929)

Zwei vorangegangene Mitteilungen¹ hatten den Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung zweier organischer Basen, des *d*- α -Pipokolins und des *d*- α -Phenyl-äthylamins, zum Gegenstand. Die Reihenfolge der Lösungsmittel in bezug auf ihren Einfluß auf die spezifische Drehung der aktiven Substanz zeigte in beiden Fällen gute Übereinstimmung, wobei sich das Phenyläthylamin als bedeutend weniger beeinflussbar erwies als das Pipekolin. Es konnte auf analoge Erscheinungen bei der Ultraviolettabsorption ähnlicher Basen in Lösung hingewiesen werden, doch war noch weiteres Material wünschenswert, das über den je nach dem Solvens veränderlichen Lösungszustand dieser Basen Anhaltspunkte lieferte.

Als Ursache der Rotation isotroper Medien, die durch molekulare Asymmetrie bedingt ist, wird die verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit der beiden entgegengesetzt zirkularpolarisierten Wellen aufgefaßt, in die der linearpolarisierte Lichtstrahl beim Eintritt zerlegt wird. Damit ist ein Hinweis auf die Refraktion gegeben, und es konnten für den vorliegenden Fall Beziehungen zwischen dem Einfluß des Lösungsmittels auf Drehung und Refraktion des aktiven Körpers in Lösung erwartet werden. Es war daher von Interesse, die Abweichungen der Molekularrefraktion, die bei der Bestimmung dieser Größe in verschiedenen Lösungsmitteln gegen den Wert der reinen Substanz auftreten, zu messen und mit den entsprechenden Abweichungen bei der Rotation zu vergleichen. Doch muß hiebei einer Reihe von Eigenschaften dieser beiden Erscheinungen Rechnung getragen werden.

Die Molekularrefraktion ist eine Größe mit vorherrschend additiven Bestandteilen, während die Molekularrotation wohl ausschließlich konstitutiver Natur ist. Einflüsse, wie die des Lösungsmittels, die bei der Drehung sehr groß sind, ja selbst Drehungsumkehr bewirken können, sind bei der Brechung viel weniger bemerkbar und kommen erst bei verfeinerter Meßmethodik genauer zum Ausdruck.

Ein zweiter Punkt, der beachtet werden muß, ist in der

¹ III. Mitteilung der Serie: Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen. I. u. II. siehe Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 40 und 51, 1929, S. 381, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, S. 516, und 138, S. 129.

Anordnung der konstitutiven Faktoren gelegen. Doppelbindung, insbesondere Konjugation, Phenylgruppen, verschiedene Substituenten, spielen bei Drehung und Brechung eine wichtige Rolle. Bei der Drehung kommt aber als bestimmender Faktor für ihre Wirksamkeit die Entfernung dieser Gruppen vom Asymmetriezentrum hinzu. (Nach Malleman² ist der Einfluß eines substituierten Atoms auf die Rotation umgekehrt proportional der 8. Potenz der Atomentfernung.) Bezüglich des Lösungsmiteleinflusses werden daher bei der Rotation nur jene Effekte stärker zur Geltung kommen, die sich in der Nähe des asymmetrischen C-Atoms abspielen. Diese Lage wird dagegen für die Molekularrefraktion bedeutungslos sein.

Eine dritte Schwierigkeit, die sich dem Vergleich der beiden Erscheinungen in den Weg stellt, liegt in der verschiedenen Art, wie die Vorgänge im Flüssigkeitsgemisch in der gemessenen Größe zum Ausdruck kommen. Bei der Drehung als einseitiger Eigenschaft des binären Flüssigkeitsgemisches werden nur die Veränderungen an den optisch aktiven Molekeln im geänderten Drehwert zur Geltung kommen, während bei der Refraktion sämtliche Wechselwirkungen zwischen Base und Solvens, welche die Brechung des Gemisches beeinflussen, bei Anwendung der Mischungsregel willkürlich auf eine Komponente bezogen werden.

In Berücksichtigung dieser Punkte wird es notwendig sein, die optische Wirkung der einzelnen Vorgänge im binären System Base-Lösungsmittel an solchen Meßreihen gesondert zu studieren, bei welchen man das Vorherrschen eines einzigen Vorganges erwarten darf. Hienach kann eine Aufteilung des Gesamteffektes im Gemisch Base-Lösungsmittel auf die einzelnen Teilvorgänge vorgenommen werden, die dann für den Vergleich mit den Erscheinungen bei der Drehung der Basen maßgebend sind. Zu diesem Zwecke wurde außer den Basen Pipakolin, Phenyläthylamin, Tetrahydro-chinaldin und Methyl-indolin, deren Drehwerte in zahlreichen Lösungsmitteln bekannt sind, auch Zyklohexan und Äthylbenzol in die Untersuchung einbezogen, auf deren Auswertung unten näher eingegangen wird. Die erhaltenen Resultate sind auszugsweise in Tabelle I wiedergegeben. $M_L - M$ bedeutet die Differenz der Molarrefraktionen zwischen Base in Lösung und Base rein in Einheiten der 2. Dezimale, $V_L - V$ dieselbe Differenz der Molarvolumina in Einheiten der 1. Dezimale. Als Molarrefraktion ist immer der Ausdruck von Lorentz-Lorenz verwendet, die Refraktion in Lösung wurde nach der Mischungsformel

$$M_L = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{p} \right] M_{\text{Gewicht}}$$

erhalten.

² Compt. rend. 181, 1926, S. 300.

Tabelle I.

Lösungsmittel	Pipekolin			Zyko- hexan		Phenyläthylamin			Äthyl- benzol		Tetra- hydrochinaldin			Methylindolin		
	M_L-M	V_L-V	$[\alpha]_D^{15}$	M_L-M	V_L-V	M_L-M	V_L-V	$[\alpha]_D^{15}$	M_L-M	V_L-V	M_L-M	V_L-V	$[\alpha]$	M_L-M	V_L-V	$[\alpha]_D$
Reine aktive Base			+ 36·0					+ 40·7					- 58·1			- 13·3
Heptan .	+ 5	+ 14	+ 35·9	- 1	+ 5	+ 24	+ 17	+ 42·0	+ 8	+ 6				+ 32	+ 3	
Äther.	+ 14	- 8	+ 35·3	+ 10	+ 8	+ 32	- 57	+ 44·0	+ 26	- 31	+ 75	- 77	- 50·8	+ 65	- 89	- 13·5
Benzol	- 1	+ 13	+ 30·0	+ 9	+ 20	+ 2	+ 5	+ 41·8	+ 0	+ 4	+ 31	+ 4	- 88·6	+ 17	- 4	+ 8·2
CCl ₄	+ 38	- 10	+ 20·5	+ 4	+ 5	+ 42	- 6	+ 35·8	+ 25	- 3	+ 87	- 14	- 97·6			
CHCl ₃	+ 2	- 11	+ 18·7	+ 6	+ 16	+ 11	- 12	+ 35·2	- 3	+ 0	+ 34	- 8	- 85·3			
Piperidin			+ 37·0			+ 7	+ 2	+ 40·2	+ 5	+ 4	+ 39	- 23	- 45·9			
Pyridin	+ 3	+ 1	+ 26·6	+ 18	+ 10	- 2	- 4	+ 38·3	+ 6	- 4						
Essigester	+ 0	+ 17	+ 30·0	+ 6	+ 36	+ 20	- 12	+ 38·9	+ 19	+ 3						
Azeton .	+ 5	+ 8	+ 29·3	+ 5	+ 39											
Äthylalkohol.	- 19	- 54	+ 9·4	+ 2	+ 22	+ 23	- 63	+ 30·4	+ 23	- 5	+ 33	- 30	- 64·0	+ 44	- 37	+ 7·2
Methylalkohol .	- 23	- 61	+ 8·2	+ 9	+ 36	+ 36	- 81	+ 29·0	+ 33	- 1	+ 87	- 43	- 75·1	+ 65	- 37	
Wasser .	- 44	- 108	+ 7·5			- 2	- 72	+ 25·0								

Die Refraktions- und Dichtebestimmungen sind durchwegs mit den ungespaltenen Basen ausgeführt, da aktive und inaktive Base sowohl bei Pipekolin (Ladenburg) als beim Tetrahydro-chinaldin (Pope und Peachey) gleiche Refraktion zeigen. Diese Tatsache fand sich auch beim aktiven und inaktiven Phenyläthylamin-Chlorhydrat bestätigt.

Die erste Messungsreihe mit Pipekolin ergibt folgendes: Eine Erhöhung der Refraktion bewirken CCl_4 , Äther, Heptan und Azeton. Benzol, Chloroform, Essigester, Pyridin zeigten nur Änderung innerhalb der Fehlergrenze, eine erhebliche Verminderung wurde in den Alkoholen und in Wasser nachgewiesen.

Es besteht wohl kein Zweifel, daß diese zum Teil sehr erheblichen Abweichungen nicht auf eine Unvollkommenheit des Lorentz-Lorenz'schen Refraktionsausdruckes zurückzuführen sind, sondern als Folge der gegenseitigen Wechselwirkung der Molekel des Gemisches aufzufassen sind. Hierbei werden vorzugsweise zwei Erscheinungen zur Geltung kommen: Einerseits eine deformierende Wirkung des Lösungsmittels auf die Iminogruppe, anderseits eine abschirmende Wirkung der gesättigten C-H-Kette des Pipekolins auf die Dipole des Lösungsmittels. Über den Anteil dieses zweiten Effektes kann die Versuchsreihe mit Cyclohexan in denselben Lösungsmitteln annähernd informieren. Das Ergebnis dieser Reihe ist, daß dieser Effekt bei Anwendung der Mischungsregel durchwegs in einer Erhöhung der Refraktion des Zyklohexans zum Ausdruck kommt. Diese abschirmende Wirkung der C-H-Kette des Pipekolins wird aber auf die optische Drehung dieser Base kaum einen erheblichen Einfluß haben, da er sich ja auf alle CH_2 -Gruppen verteilt, die zum Teil recht weit vom Asymmetriezentrum entfernt sind, außerdem optisch aktive Kohlenwasserstoffe überhaupt nur geringen Lösungsmittleinfluß zeigen. Für die Abweichungen in der Drehung ist vor allem die Deformierung des Iminorestes verantwortlich zu machen, für deren Größe die Differenz der Abweichungen der Lösungsrefraktionen des Pipekolins und denen des Zyklohexans ein annäherndes Bild liefert. Dabei zeigt sich, daß Heptan und Äther eine schwach steigernde Wirkung, den Lösungsmitteln Benzol, Pyridin usw. eine schwach vermindernde, den Alkoholen und Wasser schließlich eine stark vermindernde Wirkung auf die Refraktion der Iminogruppe zukommt, somit eine allerdings nicht ins einzelne gehende Parallelität mit den Erscheinungen bei der Drehung bemerkbar ist. Völlig rätselhaft ist freilich das ganz abnorme Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes, zumal Chloroform sich gut der Reihe einfügt.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit Phenäthylamin ausgeführt, über dessen Drehwerte in Lösung in der II. Mitteilung dieser Serie berichtet worden ist. Es zeigte sich, daß mit Ausnahme von Benzol, Pyridin und Wasser alle

Lösungsmittel eine oft sehr erhebliche Steigerung der Refraktion zur Folge haben. Um den Anteil der Phenylgruppe an dieser Erscheinung kennenzulernen, wurde die Versuchsreihe mit Äthylbenzol ausgeführt, die das überraschende Ergebnis zeigte, daß die Refraktionsabweichungen der meisten Lösungen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Abweichungen der Phenyläthylaminlösungen übereinstimmten. Eine spezifische Wirkung auf die Aminogruppe kommt nur dem Heptan und den Halogenkohlenwasserstoffen zu, während insbesondere die brechungsvermindernde Wirkung der Alkohole, die beim Pipekolin so ausgeprägt ist, hier ganz verschwindet. Die Aminogruppe des Phenyläthylamins erweist sich also in refraktometrischer Hinsicht gegen diese Lösungsmittel als indifferent.

In bezug auf die Abweichungen bei der Drehung des Phenyläthylamins scheinen diese Ergebnisse dahin zu deuten zu sein, daß die Veränderlichkeit des Drehwertes dieser Base in der Hauptsache auf die Funktion der Phenylgruppe zurückzuführen ist. Eine Entscheidung werden Drehungsbestimmungen optisch aktiver Benzolhomologer, die vor einigen Jahren von Harrison, Kenyon und Shepherd³ erhalten worden sind, in verschiedenen Lösungsmitteln herbeiführen, die ich bereits in Angriff genommen habe.

Im Anschluß an die von Pope und Mitarbeitern ausgeführten Drehungsbestimmungen des aktiven Tetrahydrochinaldins und Dihydro-methyl-indols habe ich auch mit diesen Basen Refraktionsbestimmungen vorgenommen. Beide Basen zeigen im wesentlichen nur eine stark gesteigerte Wirksamkeit des Benzolkernes. Zusammenhänge mit den Abweichungen bei der Drehung sind nicht zu entnehmen. Die Ursache hievon mag wohl in der optisch komplizierten Natur der aromatischen Amine zu suchen sein.

Die genau bestimmte Dichte der refraktometrisch untersuchten Lösungen liefert noch eine zweite Größe, die mit der optischen Drehung dieser Basen verglichen werden kann, nämlich ihr molekulares Lösungsvolumen V_m . Diese Größe kann aus der Dichte von Lösungsmittel und Gemisch, aus Prozentgehalt und Molekulargewicht der Base nach der Formel

$$V_m = \frac{M}{p} \left(\frac{100}{d_{\text{Gem.}}} - \frac{100-p}{d_{\text{Lsgm.}}} \right)$$

berechnet werden. Ihre Abweichungen von dem Molarvolumen der Base in reinem Zustand sind ein Maß für die bei der Mischung vor sich gegangenen Volumsänderungen. Diese Volumsänderungen sind nach einer Regel von Pulfrich⁴ proportional den Änderungen des Brechungsvermögens einer Substanz bei der Lösung. Es wäre hienach zu erwarten, daß das Lösungsvolumen dieselben Abweichungen zeigt wie die Refrak-

³ Journ. Chem. Soc. London 1926, S. 658.
Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 568.

tion in Lösung, und es wäre bei ihrem Vergleich mit der Drehung nichts Neues zu erwarten. Tatsächlich findet sich aber die genannte Proportionalität häufig nicht bestätigt, vielmehr zeigen sich eine Reihe von Erscheinungen, die bei der Brechung nicht aufgetreten sind.

Auch bezüglich des Lösungsvolumens als beiderseitiger Eigenschaft des binären Systems gelten für den Vergleich mit der Drehung die eingangs für die Refraktion gemachten Bemerkungen. Auch hier wird es nützlich sein, jene Volumsänderungen nach Möglichkeit gesondert zu erfassen, die durch die Wirkung der unpolaren C-H-Kette auf die Molekeln des Lösungsmittels hervorgerufen sind, da diese Wirkung offenbar nicht von einer die Drehung wesentlich beeinflussenden Rückwirkung auf die aktiven Molekeln begleitet ist. Zu diesem Zweck wird für das Pipekolin wieder die Versuchsreihe mit Zyklohexan heranzuziehen sein, während beim Phenäthylamin die Versuchsreihe mit Äthylbenzol über die Wirksamkeit der Phenylgruppe informieren wird.

Führt man diesen Vergleich beim Pipekolin durch, so erhält man als spezifische Wirkung der Lösungsmittel auf die Volumsverhältnisse der Iminogruppe (natürlich auch umgekehrt der Iminogruppe auf das Volumen des Lösungsmittels) Größen, die in sehr beachtlicher Parallelität mit den Erscheinungen bei der Drehung stehen. Außerhalb der Reihe steht hier Äther, der bei allen untersuchten Basen einen abnormen Einfluß auf das Lösungsvolumen zeigt. Bezüglich des Phenyläthylamins sind derartige Betrachtungen schon in der II. Mitteilung angestellt worden. Die Gegenüberstellung der Versuchsreihe mit Äthylbenzol lehrt, daß die Phenylgruppe (mit Ausnahme von Äther) keinen erheblichen Volumsänderungen in den untersuchten Lösungen unterworfen ist. Es ist in der Tat bemerkenswert, daß sich beim Phenyläthylamin insbesondere in alkoholischen Lösungen in Analogie zu den Drehungsverminderungen eine deutliche Volumskontraktion als spezifische Wirkung der Aminogruppe zeigt, während sich diese Gruppe in refraktometrischer Hinsicht gegen Lösungsmittel als indifferent erwiesen hat. Die Lösungsvolumina des Tetrahydro-chinaldins und des Methylindolins lassen zwar die kontrahierende Wirkung der Alkohole erkennen, geben aber sonst über Beziehungen zu den abnormen Drehungen, insbesondere in Benzol, keine Anhaltspunkte.

Im allgemeinen kann somit betont werden, daß die Übereinstimmung zwischen den Abweichungen des Molarvolumens im gelösten Zustand und den Abweichungen der spezifischen Drehung in Lösung eine bessere ist als die zwischen Refraktion und Drehung. Es scheint somit den Volumsverhältnissen der Substituenten ein besonderer Einfluß auf die Drehung zuzukommen.

Außer den hier angeführten Basen wurden auch deren Chlorhydrate auf Refraktion und Dichte in Lösung untersucht. Vorerst mußte die Drehung des *d*-Pipekolin-Chlorhydrats bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt werden, um den Einfluß der Konzentration auf die Drehung genauer angeben zu können. Die erhaltenen Werte sind durchwegs etwas höher als die früher (I) angegebenen. An Regelmäßigkeiten, die sich an allen angeführten Beispielen bestätigt finden, sind zu erwähnen: Abnehmende Konzentration ist mit Abnahme der Drehung, jedoch Zunahme der Refraktion verbunden. Eindeutige Zusammenhänge zwischen den Drehwerten in den verschiedenen Lösungsmitteln und den entsprechenden Refraktions- und Volumswerten sind nicht zu ersehen. Auffallend ist, daß in der Reihe Methylalkohol-Äthylalkohol-Wasser jedes der untersuchten Salze bei einander entsprechenden Konzentrationen in Äthylalkohol den höchsten Drehwert zeigt; Molarrefraktion und Molarvolumen nehmen in einander entgegengesetztem Sinne ab und zu. Refraktion und Molvolumen in Chloroform steht den Werten in Wasser sehr nahe. Jedenfalls ist aber das experimentelle Material auf diesem Gebiete für die Feststellung von Beziehungen allgemeiner Gültigkeit noch viel zu dürftig. Eine bald erscheinende Mitteilung wird sich mit ausgedehnteren Messungen über die Refraktometrie des Stickstoffes in gelösten organischen Basen und deren Salzen gesondert befassen.

Experimenteller Teil.

Das α -Pipekolin wurde aus α -Pikolin (über die HgCl_2 -Verbindung gereinigt) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen, durch mehrmaliges Umlösen des Chlorhydrates aus Alkohol bis zum Schmelzpunkt 208° gereinigt und nach mehrtägigem Trocknen der daraus mit Lauge in Freiheit gesetzten Base mit Stangenkali und mit metallischem Natrium bis zum Aufhören der H_2 -Entwicklung sowie schließlich durch Fraktionieren rein erhalten. Es siedet konstant bei $117\text{--}117.5^\circ$.

Da die erhaltenen Werte für Dichte und Brechungsindex von den Angaben Brühls⁵ stark abweichen, wurde die Darstellung des Präparates mehrmals mit größeren Substanzmengen ausgeführt, doch wurden immer übereinstimmende Zahlen erhalten.

$d_{15} = 0.8459_4,$	$n_\alpha^{15} = 1.44734,$	$n_D^{15} = 1.44983,$	$n_\gamma^{15} = 1.46127,$
	$M_\alpha = 31.32,$	$M_D = 31.48,$	$M_\gamma = 32.17,$
			$M_\gamma - M_\alpha = 0.85.$
$d_{23.6} = 0.8378,$	$n_\alpha^{23.6} = 1.44252,$	$n_D^{23.6} = 1.44512,$	$n_\gamma^{23.6} = 1.45645,$
	$M_\alpha = 31.33,$	$M_D = 31.49,$	$M_\gamma = 32.18,$
			$M_\gamma - M_\alpha = 0.85.$
Brühl:			
$d_{23.6} = 0.8436,$	$n_\alpha^{23.6} = 1.44384,$	$n_D^{23.6} = 1.44639,$	$n_\gamma^{23.6} = 1.45769,$
	$M_\alpha = 31.20,$	$M_D = 31.36,$	$M_\gamma = 32.04,$
			$M_\gamma - M_\alpha = 0.84.$

⁵ Z. physikal. Chem. 16, 1895, S. 193.

Die Refraktionswerte des α -Pipekolins sind von Brühl für seine Berechnung der Refraktionsäquivalente des Stickstoffes sowie auch in Kombination mit Dipropylamin für die Werte des Wasserstoffes verwendet worden. Das heute gebräuchliche H-Äquivalent von Eisenlohr stützt sich jedoch auf andere Grundlagen.

Das *d*-Pipekolin-Chlorhydrat wurde aus reinstem Bitartrat vom Schmelzpunkt 65—66° mit Kalilauge und Äther, Trocknen der ätherischen Lösung, Einleiten von trockenem HCl-Gas und Umlösen aus Azeton, rein vom Schmelzpunkt 191° erhalten.

Das α -Phenyläthylamin wurde durch Reduktion von Azetophenonoxim mit Na und Alkohol und Reinigen über das Oxalat, rein vom Siedepunkt 185° erhalten. Das Chlorhydrat, wie oben erhalten und mit Äther-Alkohol umgelöst, schmolz bei 160°.

Das Tetrahydrochinaldin wurde aus Chinaldin mit Na und Alkohol in guter Ausbeute erhalten und durch Umkristallisieren des Chlorhydrates aus Alkohol bis zum Schmelzpunkt 199° gereinigt. Es siedet bei 247—248°.

Das α -Methylindolin wurde durch Reduktion von α -Methylindol mit Zinn und Salzsäure und Reinigen über das Pikrat erhalten. Siedepunkt 224°.

Das Chlorhydrat, ebenfalls durch Einleiten von HCl und Umlösen aus Ätheralkohol erhalten, schmilzt bei 142—143°. Es ist wasserfrei.

0·2448 g Substanz gaben: 0·2044 g AgCl.

$C_9H_{11}N \cdot HCl$. Ber. für Cl: 20·91 %.

Gef.: 20·66 %.

Zyklohexan und Äthylbenzol wurden als reinste Kahlbaum-Präparate ohne weitere Reinigung verwendet.

Auf Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurde besondere Sorgfalt verlegt. Sie gingen vollständig innerhalb 1—2 Zehntelgrade über. Ihre Reinheit geht aus den angegebenen physikalischen Konstanten hervor.

Ausführung der Messungen.

Die Drehung des *d*-Pipekolin-Chlorhydrates wurde nach der früher beschriebenen Methode teils im Mikroapparat mit zirka 1 cm^3 Substanz, teils (Wasser III.) in einem 4-dm-Rohr im gewöhnlichen Lippichschen Apparat bestimmt. Durch Kleinstellen des Halbschattenwinkels konnte der Ablesefehler auf $\pm 0\cdot01^\circ$ herabgedrückt werden.

Die Bestimmung des Brechungsindex geschah im Zeißschen Totalrefraktometer nach Pulfrich, Neukonstruktion. Zur Erzielung der notwendigen Genauigkeit ist es bei leichtflüchtigen Gemischen unerlässlich, sie vor Einfüllung in den Glastrog schon genau auf die Untersuchungstemperatur zu

bringen. Außerdem muß man in der Temperiervorrichtung das Thermostatenwasser flott laufen lassen und die Einstrahlung von Brennerwärme auf ein Minimum einschränken. Der Untersuchungsraum ist möglichst genau auf die Untersuchungstemperatur zu temperieren. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln kann die Ablesung des Brechungswinkels schon nach $\frac{1}{2}$ Minute nach dem Einfüllen geschehen, während sich Fehler durch Verdunstung erst nach 1—2 Minuten bemerkbar machen. Die Schärfe der Grenzlinie des Natriumlichtes läßt bei sorgfältig erhaltener Temperaturkonstanz nichts zu wünschen übrig. Eintragen von Substanz und Ablesung wurden wiederholt, bis Übereinstimmung innerhalb einer halben Bogenminute erzielt wurde.

Die Dichte der durch Einwägen in Stöpselfläschchen von 10 cm^3 Inhalt hergestellten Gemische wurde im Ostwaldschen Pyknometer mit Schliffkappen, zirka 6 cm^3 Inhalt, bei genauer Einstellung auf 15° bestimmt.

Dichte und Brechungsindex der Lösungsmittel wurde vor jeder Meßserie erneut unter gleichen Bedingungen bestimmt.

Der Fehler an Brechungsindex und Dichte der Lösungen dürfte etwa 5—8 Einheiten der 5. Dezimale betragen (an den Lösungsmitteln etwa die Hälfte), woraus sich eine Unsicherheit in der Molarrefraktion von etwa 3—4 Einheiten der 2. Dezimale und beim Molarvolumen von 1—2 Einheiten der 1. Dezimale ergibt. Die Fehlerquellen sind bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln durch die obere Grenze gegeben, bei wässrigen Lösungen der Salze können sie dagegen mit etwa 2 Einheiten der 2. Dezimale von M geschätzt werden, so daß man den angegebenen Konzentrationsgängen, denen in bezug auf die bekannten Untersuchungen von Fajans und Mitarbeitern einige Bedeutung zukommt, Realität zusprechen kann. Revisionsbestimmungen (fast alle Untersuchungsreihen wurden zweimal gemessen) bestätigen die angegebene Genauigkeit der gefundenen Resultate.

Tabelle II. Drehung des *d*-Pipekolin-Chlorhydrates.

Lösungsmittel	p	d_{15}^6	α	$[\alpha]_D^{15}$
Wasser	26·3	1·026	— 1·26	— 4·7
"	14·4	1·014	— 0·64	— 4·4
"	2·44	1·002	— 0·39	— 4·0
Methylalkohol	39·8	0·893	— 1·92	— 5·4
"	14·8	0·834	0·50	— 4·1
"	6·20	0·812	— 0·20	— 4·0
Äthylalkohol	20·5	0·843	— 0·95	— 5·5
"	10·6	0·820	— 0·44	— 5·1
Chloroform	10·7	1·442	— 0·45	— 2·9

⁶ Die Werte für die Dichte sind aus Tabelle III durch Extra- und Interpolation berechnet.

Tabelle III.

Lösungsmittel	p	$n_{\text{Mischg.}}$	$n_{\text{Lsgm.}}$	$d_{\text{Mischg.}}$	$d_{\text{Lsgm.}}$	M_D	V_m
Pipekolin	100	1·44983		0·8459 ₄		31·48	117·2
Heptan	23·297	1·41479	1·40704	0·7520 ₅	0·7299 ₃	31·53	118·6
Äther	21·794	1·37386	1·35528	0·7447	0·7196	31·62	116·4
Benzol	20·317	1·49113	1·50414	0·8737 ₄	0·8838	31·47	118·5
CCl ₄	12·874	1·46270	1·46320	1·4399 ₆	1·6029	31·86	116·2
CHCl ₃	13·627	1·44973	1·44833	1·3546 ₄	1·4929	31·50	116·1
Essigester	22·602	1·39066	1·37465	0·8890	0·9065	31·48	118·9
Pyridin	19·336	1·49832	1·51227	0·9563 ₆	0·9875	31·51	117·3
Azeton	19·519	1·37753	1·36193	0·8077 ₇	0·8003	31·53	118·0
Äthylalkohol	21·518	1·38384	1·36308	0·8120 ₆	0·7938	31·29	111·8
Methylalkohol	20·649	1·35689	1·33087	0·8158 ₅	0·7982	31·25	111·1
Wasser	19·427	1·36519	1·33340	0·9852	0·99913	31·04	106·4
Pipekolin-HCl							
Wasser I	12·359	1·35476	1·33340	1·0102 ₅	0·99913	38·35	123·6
Wasser II	6·783	1·34493	1·33340	1·0049	0·99913	38·38	124·2
Methylalkohol I.	15·132	1·35532	1·33071	0·8361 ₃	0·7962	38·50	116·6
Methylalkohol II	7·348	1·34271	1·33071	0·8158 ₇	0·7962	38·54	114·4
Äthylalkohol	7·794	1·37345	1·36326	0·8128	0·7936	38·44	119·0
Chloroform	5·097	1·45443	1·44873	1·4689	1·4955	38·26	123·0
Zyklohexan	100	1·42937		0·7834		27·70	107·35
Heptan	22·487	1·41119	1·40704	0·7404 ₅	0·7299 ₃	27·69	107·9
Äther	21·636	1·36954	1·35515	0·7308 ₇	0·7190 ₅	27·80	108·2
Benzol	16·806	1·48825	1·50414	0·8621	0·8838	27·79	109·4
CCl ₄	10·607	1·45633	1·46320	1·4417	1·6029	27·74	107·9
CHCl ₃	12·086	1·44296	1·44833	1·3412	1·4929	27·76	109·0
Essigester	17·430	1·38276	1·37488	0·8762 ₆	0·9062 ₄	27·76	111·0
Pyridin	16·420	1·49505	1·51246	0·9453 ₅	0·9878	27·88	108·4
Azeton	18·743	1·37179	1·36192	0·7915	0·8003	27·75	111·3
Äthylalkohol	19·425	1·37433	1·36326	0·7882 ₅	0·7934 ₃	27·72	109·6
Methylalkohol	20·242	1·34806	1·33075	0·7880	0·7962	27·79	111·0
Phenyl- äthylamin	100	1·52905		0·9561		39·07	126·7
Heptan	24·078	1·42942	1·40704	0·7720	0·7299 ₃	39·31	128·4
Äther	22·847	1·38975	1·35515	0·7685 ₆	0·7190 ₅	39·39	121·0
Benzol	18·439	1·50798	1·50414	0·8955 ₄	0·8838	39·09	127·2
CCl ₄	11·816	1·47678	1·46320	1·4856	1·6029	39·49	126·1
CHCl ₃	12·347	1·46415	1·44873	1·4012	1·4963	39·18	125·5
Piperidin	18·665	1·46763	1·45518	0·8814	0·8661 ₆	39·14	126·9
Pyridin	17·359	1·51568	1·51249	0·9826 ₅	0·9878 ₄	39·05	126·3
Essigester	18·759	1·40266	1·37488	0·9168	0·9062 ₄	39·27	125·5
Äthylalkohol	20·340	1·39530	1·36326	0·8292	0·7936	39·30	120·4
Methylalkohol	22·390	1·37317	1·33071	0·8375	0·7962	39·43	118·6
Wasser	3·657	1·34120	1·33340	0·9996 ₄	0·99913	39·05	119·5

Lösungsmittel	p	$n_{\text{Mischg.}}$	$n_{\text{Lsgm.}}$	$d_{\text{Mischg.}}$	$d_{\text{Lsgm.}}$	M_D	V_m
<i>r</i> -Phenyläthylaminchlorhydrat							
Wasser .	20·710	1·37978	1·33340	1·0302 ₅	0·99913	46·65	134·7
Wasser .	8·738	1·35270	1·33340	1·0123	0·99913	46·80	134·3
Methylalkohol .	9·675	1·35056	1·33079	0·8260	0·7962	47·14	124·3
Äthylalkohol .	12·957	1·38626	1·36326	0·8313	0·7934	46·97	128·7
<i>d</i> -Chlorhydrat in Wasser .	9·068	1·35351	1·33340	1·0129	0·99913	46·81	134·1
Äthylbenzol .	100	1·49894		0·8742 ₆		35·62	121·4
Heptan .	21·919	1·42377	1·40704	0·7565 ₅	0·7299 ₃	35·70	122·0
Äther .	22·825	1·38503	1·35515	0·7531	0·7190 ₅	35·88	118·3
Benzol .	19·455	1·50265	1·50414	0·8812 ₆	0·8838	35·62	121·8
CCl ₄ .	11·955	1·47133	1·46320	1·4584	1·6029	35·87	121·1
CHCl ₃ .	12·713	1·45848	1·44873	1·3722	1·4963	35·59	121·4
Piperidin .	19·544	1·46325	1·45518	0·8670 ₆	0·8661 ₆	35·67	121·8
Pyridin .	17·786	1·51043	1·51249	0·9662 ₅	0·9878 ₄	35·68	121·0
Essigester .	18·584	1·39816	1·37488	0·8997	0·9062 ₄	35·81	121·7
Äthylalkohol .	21·300	1·39008	1·36326	0·8101 ₇	0·7936	35·85	120·9
Methylalkohol .	21·495	1·36379	1·33071	0·8119	0·7962	35·95	121·3
Tetrahydrochinaldin .	100	1·57610		1·0228		47·60	143·8
Benzol .	16·711	1·51495	1·50414	0·9040	0·8838	47·91	144·2
Äther .	19·569	1·39018	1·35515	0·7694 ₄	0·7190 ₅	48·35	136·1
Piperidin .	15·987	1·47349	1·45518	0·8902	0·8661 ₆	47·99	141·5
CCl ₄ .	9·675	1·48137	1·46320	1·5216 ₅	1·6029	48·47	142·4
CHCl ₃ .	10·900	1·46847	1·44873	1·4256	1·4963	47·94	143·0
Äthylalkohol .	18·310	1·39477	1·36326	0·8299	0·7934	47·93	140·8
Methylalkohol .	17·344	1·36604	1·33079	0·8315 ₄	0·7962	48·47	139·5
Eisessig .	13·858	1·41048	1·37465	1·0768	1·0574	46·71	121·0
Chlorhydrat in Wasser .	11·523	1·35847	1·33340	1·0168 ₄	0·99913	53·95	156·0
Wasser .	6·362	1·34702	1·33340	1·0086 ₇	0·99913	53·97	156·4
Wasser .	5·213	1·34456	1·33340	1·0069	0·99913	54·01	156·6
HCl $\frac{n}{1}$.	6·893	1·35610	1·34177	1·0260 ₆	1·0171	53·82	157·5
Methylalkohol .	14·243	1·35952	1·33079	0·8402 ₆	0·7962	54·30	145·6
Methylalkohol .	7·233	1·34526	1·33079	0·8187 ₅	0·7962	54·26	142·8
α -Methylindolin .	100	1·57185		1·0236		42·78	130·0
Heptan .	20·027	1·43132	1·40704	0·7741 ₇	0·7299 ₃	43·10	130·3
Äther .	19·193	1·38980	1·35515	0·7702	0·7190 ₅	43·43	121·1
Benzol .	14·362	1·51308	1·50414	0·9018 ₄	0·8838	42·95	129·6
Äthylalkohol .	19·756	1·39773	1·36326	0·8341	0·7934	43·22	126·3
Methylalkohol .	19·213	1·36913	1·33079	0·8355	0·7962	43·43	126·3

Lösungsmittel	ρ	$n_{\text{Mischg.}}$	$n_{\text{Lsgm.}}$	$d_{\text{Mischg.}}$	$d_{\text{Lsgm.}}$	M_D	V_m
Chlorhydrat in							
Wasser	13·660	1·36331	1·33340	1·0217	0·99913	49·36	142·0
Wasser	6·992	1·34848	1·33340	1·0102	0·99913	49·41	141·9
Methylalkohol	13·342	1·35768	1·33079	0·8388	0·7963	49·68	132·2
Äthylalkohol	14·156	1·38779	1·36326	0·8362	0·7936	49·56	136·8
Chloroform	8·280	1·46435	1·44873	1·4653	1·4955	49·38	141·6
Chloroform	5·722	1·45937	1·44833	1·4722	1·4929	49·36	141·5

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: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Leithe Wolfgang

Artikel/Article: [Über Rotation, Refraktion und Volumen organischer Basen in Lösung. 319-330](#)