

III. *Ueber das moleculare Drehungsvermögen der Substanzen; von Ludwig Wilhelmy in Heidelberg.*

Bei einer Arbeit über das optische Verhalten der chemischen Verbindungen kam es mir, von der Ansicht ausgehend, daß die Fähigkeit die Polarisationssebene des Lichts zu drehen, den Moleculen selbst einwohne, darauf an, zu ermitteln, in welchem Verhältniß das Drehungsvermögen qualitativ verschiedener Molecule zu einander stehe. Es schien mir, als werde diese Aufgabe nach der von Biot vorgeschlagenen Methode der Berechnung nicht auf dem kürzesten Wege gelöst, da man hiernach das Drehungsvermögen einer Schicht der wirksamen Substanz von 1^{mm} Dicke im Zustand einer hypothetischen Dichte = 1 bestimmt. Die Anzahl der Molecule in der, auf die Dichte 1 reducirten Volumeinheit verschiedener Substanzen ist aber nicht gleich, sondern proportional $\frac{1}{a}$, — worin a das entsprechende Atomgewicht — es mußten daher die von Hrn. Biot gefundenen Zahlen noch mit a multiplicirt werden, um die gewünschten vergleichbaren Zahlen zu erhalten.

Man weiß aber auch, daß das Drehungsvermögen eines Molecule mehr oder weniger veränderlich ist mit der Temperatur und mit der chemischen Einwirkung des Lösungsmittels; es wird daher eine Vergleichung des molecularen Drehungsvermögens ebenso wenig feststehende Werthe ergeben, als etwa eine specifische Gewichtsbestimmung bei der man keine Normaltemperatur zu Grunde gelegt hätte. Will man also eine derartige Vergleichung anstellen, so muß man zuvor alle Molecule in identische Verhältnisse versetzen. Vertheilt man so den Atomgewichten proportionale Mengen, bei gleicher Temperatur, durch ein möglichst indifferentes Lösungsmittel auf gleiche Räume, so werden die durch derartige Lösungen erhaltenen Drehungen unmittelbar das gegenseitige Verhältniß der molecularen Drehungsvermögen angeben.

Um zu einer allgemeinen Uebereinstimmung zu gelangen, würde man sich darüber zu einigen haben, welche Temperatur und welcher Grad der Vertheilung im Raum als normal zu betrachten sey. Ich habe in meinen, leider sehr unvollkommenen Versuchen, als solche 15° C. und den Inhalt meiner Glasröhre angenommen, welche in genannter Temperatur, bei 150^{mm} Länge, 13,850 Grm. destillirtes Wasser faßt.

Obige Entwicklung liefs sich in folgender Art leicht algebraisch darstellen.

Obue Beweis ist klar, dafs die Drehung d , welche eine Flüssigkeitssäule von der Länge l , vom Volum $V=2r\pi.l$, hervorbringt, gleich ist dem Produkt aus der Anzahl N , der vorhandenen wirksamen Molecule in das Drehungsvermögen D , jedes einzelnen, dividirt durch den Querschnitt ($2r\pi$). Vergleicht man also zwei verschiedene Substanzen in verschiedenen Apparaten, so erhält man:

$$d:d' = \frac{ND}{2r\pi} : \frac{N'D'}{2r'\pi},$$

oder wenn man der Einfachheit wegen $r=r'$, also Röhren gleichen Querschnitts wählt:

$$d:d' = ND : N'D'.$$

Nun ist aber $N=n.v=n.\frac{p}{s}$, worin v , p , s Volum, absolutes und specifisches Gewicht der wirksamen Substanz bedeuten, n die Anzahl der Molecule in der Volumeinheit; andererseits kann man für n setzen $\frac{s}{a}$, worin a die Atomzahl, demnach verwandelt sich die obige Proportion in:

$$d:d' = \frac{Dp}{a} : \frac{D'p'}{a'} \text{ oder: 1) } D:D' = \frac{ad}{p} : \frac{a'd'}{p'}$$

für $a=a'$ wird daraus: 2) $D:D' = \frac{d}{p} : \frac{d'}{p'}$, eine Formel, deren man sich bedienen kann, um das moleculare Drehungsvermögen derselben Substanz in verschiedenen Temperaturverhältnissen und chemischen Zuständen der Auflösung und Verbindung zu bestimmen. Wählt man p und p' so, dafs $\frac{a}{p} = \frac{a'}{p'}$ so hat man 3) $D:D' = d:d'$; dann giebt

also

also das Verhältniß der abgelesenen Drehungen genau das Verhältniß der Drehungsvermögen in den zum Vergleichungspunkte gewählten Normalzuständen.

Um den Zusammenhang dieser Formeln mit denen des Hrn. Biot zu zeigen, gehe ich auf die obige: $d = \frac{ND}{2r\pi}$ zurück; für $2r\pi$ kann man setzen $\frac{V}{l} = \frac{P}{\sigma \cdot l}$, worin P das absolute, σ das specifische Gewicht der Auflösung für N , wie oben gezeigt: $n\sigma = \frac{p}{a}$ mithin:

$$d = \frac{p D l \sigma}{P a}, \quad \frac{D}{a} = \frac{d}{\varepsilon \cdot \sigma \cdot l}, \quad \text{worin } \varepsilon = \frac{p}{P}.$$

Dies ist die Formel, welche Hr. Biot anwendet, darnach die von ihm mit (α) bezeichnete GröÙe $= \frac{D}{a}$, $D = a \cdot (\alpha)$, wie oben bereits erwähnt wurde.

Die Löslichkeits-Verhältnisse, so wie Mangel an Substanz haben es mir nicht immer gestattet, den Atomgewichten proportionale Mengen für die Beobachtung zu wählen. In solchen Fällen habe ich mich der Formel 1) zur Berechnung bedient, welche freilich nur unter der Voraussetzung ein in die allgemeine Reihe passendes Resultat giebt, daß das moleculare Drehungsvermögen der untersuchten Substanz von der veränderlichen Menge des Lösungsmittels wenig oder gar nicht abhängig sey. Die Unzulässigkeit dieser Annahme für Weinsteinsäure ist durch Hrn. Biot erwiesen; für die meisten Substanzen scheint sie, wenigstens in den hier in Rede stehenden Gränzen, gemacht werden zu dürfen. Die nahe Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denen des Hrn. Biot ergibt sich aus folgenden Zahlen:

für Zucker: $\frac{D^r}{a} = (\alpha)_r = 0,552$ (Biot) (für rothes Licht).

$$\left. \begin{array}{l} 1) \frac{D^r}{a} = 0,545 \\ 2) \frac{D^r}{a} = 0,553 \\ 3) \frac{D^r}{a} = 0,545 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{aus meinen Versuchen} \\ \text{nach der Formel: } \frac{D^r}{a} = \frac{d^r}{\varepsilon \cdot \sigma \cdot l} \end{array}$$

das Mittel: $m = 0,548$.

Die kleine Differenz hat wahrscheinlich ihren Grund in der geringen Reinheit des von mir angewandten Zuckers. Um eine Grundlage für die Vergleichung zu gewinnen, habe ich das moleculare Drehungsvermögen des Zuckers = 100 gesetzt und darauf alle anderen Körper bezogen. Die so erhaltenen Werthe finden sich auf der beigegebenen Tabelle zusammengestellt.

Außerdem habe ich noch eine Reihe von Beobachtungen mit ätherischen Oelen angestellt. Die gefundenen Resultate stimmen im Wesentlichen mit den Biot'schen überein; auch scheint mir ihre Mittheilung schon deshalb ohne Interesse, weil die Zusammensetzung der Oele oder vielmehr der Oelgemische, mit denen man arbeitet, so sehr schwankend ist, und daher stets von einander abweichende Drehungswerthe erhalten werden. Ich will daher nur folgende Beobachtungen als neu anführen:

<i>Ol. Succini albiss.</i>	150 ^{mm}	— 12°	weifs. Licht
<i>Ol. Ricini</i>	-	+ 6°	weifs. Licht
<i>Ol. Crotonis</i>	-	+ 8°	roth. Licht
<i>Balsamus Copaivae</i>	39 ^{mm}	— 4°,5	weifs. Licht.

Letzteres ist wahrscheinlich nur in Folge seines Oelgehaltes wirksam; wenigstens drehen die harzigen Rückstände des Lavendel- und Terpentin-Oels die Polarisationssebene nicht, ebenso wenig die alkoholische Auflösung anderer Harze, und wo man eine Drehung findet (bei *Sandarac*, *Elemi*, *Mastix*) ist dieselbe, leicht nachweislich, ebenfalls Folge des Oelgehaltes.

Eine sehr große Menge chemischer Verbindungen fand sich, wenigstens in den mir zu Gebote stehenden Quantitäten, auch bei Anwendung eines größeren Apparats mit 400^{mm} langer Röhre durchaus unwirksam. Ich führe nur Thein und Caffein an, zur Widerlegung der Ansicht, als käme das Vermögen, die Polarisationssebene des Lichts zu drehen, hauptsächlich den stickstoffreichen Substanzen zu.

Name der Substanz.	Gelöste Gewichts- menge.	Lösungsmittel.	Grade der Drehung. weiß. Licht	Grade der Drehung. roth. Licht.	Atomge- wicht.	Moleculares Dre- hungsvermögen.
Rohrucker	4309- ^{gr}	Wasser	+ 32,5	+ 25°	2154,5	+ 100 weiß. L.
Nicotin	1301	Alkohol	- 16			
» mit Salzsäure	»	»	+ 1 (?)			
Santosin	500	»	- 9		3005	- 332,3 weiß. L.
Haematoxylin	1849	»		6,7		
Jalapin	2000	»		+ 13,5		
Campher	6000	»		- 7		
Phloridzin	2377	»	+ 31	+ 22	963,8	+ 30,7 weiß. L.
Chinin	{ 1782	»	- 11	- 8,7	2082,5	- 59,2 weiß. L.
» mit Salpetersäure	{ 891	»	- 24	- 20	2055,5	- 174 weiß. L.
» mit Phosphorsäure	»	»	- 12,5	- 9,65		- 241,4
Schwefelsaures Chinin	»	»	- 17			- 213
Valeriansaures Chinin	1000	Wasser mit S	- 15	- 16,7		
Salzsaures Chinin	»	Alkohol	- 24,5	- 13		
Cinchonin	500	»	- 10		1942	+ 315,8
» mit Oxalsäure	454	»	+ 12,5			+ 302
» mit Phosphorsäure	494	»	+ 23,5			+ 295
» mit Salpetersäure	952	»	+ 20			+ 257
»	830	»	+ 10			
»	465	»	+ 9,5			
Chinin	374	»	+ 9,75	+ 8		
» mit Salpetersäure	»	»	+ 10			
» mit Phosphorsäure	»	»	+ 10			
» mit Salzsäure	»	»	+ 10			
» mit Schwefelsäure	»	»	+ 11,5			

Name der Substanz.	Gelöste Gewichtsmenge.	Lösungsmittel.	Grade der Drehung. weiß. Licht. roth. Licht.	Atomgewicht.	Moleculares Drehungsvermögen.
Brucin	984 ^{mgr}	Alkohol	— 8°	3448	— 172,5 weiß. L.
» mit Phosphorsäure	»	»	0		
Narcofin mit Schwefelsäure	936	Wasser	+ 5,5	4684	+ 169
Essigsaures Morphin.	490	»	— 4		
Salzsaures Codéin	578	»	— 5		
Ol. cubebar. aeth.	7460	Alkohol	— 33,5		
Ol. Valerian. aeth.	7480	Aether	— 15,5		
Balsamus Copaivae	7560	Aether mit Alkohol	— 11,5		