

294. H. Landolt: Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung von 24. März vom Verfasser.)

(Eingegangen am 26. Juli.)

Schon mehrfach ist versucht worden, die Circularpolarisationsverhältnisse verschiedener organischer Stoffe durch bestimmte Gesetze zu verknüpfen. Es geschah dies auf dem Wege, dass man das sog. spezifische Drehungsvermögen, d. h. den Ablenkungswinkel für gleiche Länge und gleiche Dichtigkeit der activen Schicht mit dem Molekulargewicht der Substanz multiplicirte, und die so erhaltenen Zahlen, welche als molekulare Drehungsvermögen bezeichnet wurden, untereinander verglich. So hat Hoppe-Seyler¹⁾ die Cholalsäure und Derivate derselben in dieser Weise behandelt und gefunden, dass bei den letztern, welche alle eine geringere Drehkraft besitzen als die freie Säure, die Verminderung nicht in einem bestimmten Verhältnisse zum Molekulargewichte steht. E. Mulder²⁾ sprach den Satz aus, dass die drehenden Substanzen bestimmte active Radicale enthalten, welche in andere active Atomcomplexe übergehen können, deren Rotationsvermögen um ein Vielfaches in geraden Zahlen von demjenigen der ursprünglichen Radicale verschieden sein soll. Krecke³⁾ erweiterte diese Betrachtungen, und indem er das gesammte vorhandene Beobachtungsmaterial zur Auffindung von Relationen verwerthete, gelangte er zu folgenden zwei Gesetzen: I. „Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.“ II. „Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind.“

In Anbetracht der erheblichen Unsicherheit, mit welcher die Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens der meisten Substanzen befaßt sind, durften indess diese Gesetze nur mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Bei sehr vielen älteren Beobachtungen wurde der Umstand nicht berücksichtigt, dass die spezifische Rotationskraft eines Körpers in Lösung sehr häufig nicht constant ist, sondern mit dem Concentrationsgrade sich ändert, und dass ferner, wie neuerlich Oudemans⁴⁾ wieder ausführlich nachgewiesen hat, die Natur des inactiven Lösungsmittels ebenfalls einen sehr wesentlichen Ein-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie Bd. 89, S. 275. (1863.)

²⁾ Zeitschr. f. Chem. Jahrg. 1868, S. 58.

³⁾ Archives Néerlandaises VI. 1871. Im Auszug: Journ. für prakt. Chemie von Kolbe. Bd. 5, S. 6.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 65.

fluss ausüben kann. Es führte dann die ziemlich willkürliche Rechnungsweise Krecke's bei vielen Körpergruppen z. B. den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$, den Alkaloiden u. s. w. auf durchaus nicht einfache multiple Verhältnisse, und zudem blieb die Muttersubstanz, deren molekulares Drehungsvermögen in den verschiedenen Gliedern einer Klasse sich vervielfachen soll, stets vollständig imaginär.

Bei dieser Sachlage war es durchaus nöthig, das fragliche Mulder-Krecke'sche Gesetz der multiplen molekularen Drehungen einer scharfen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Ich habe hierüber eine längere Reihe von Versuchen vorgenommen, und theile vorläufig die bei der Weinsäure und ihren Salzen erhaltenen Resultate mit.

Zur Bestimmung der Drehungen dienten:

1) ein Wild'sches Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern. Länge des angewendeten Rohres 2.2 Decimeter. Mittlerer Einstellungsfehler $\mp 0^{\circ}.035$.

2) Ein von Dr. Meyerstein in Göttingen angefertigter Polarisationsapparat mit zwei Nicol'schen Prismen grösster Sorte, Linse zum Parallelmachen der eintretenden Strahlen und Fernrohrbeobachtung. Theilkreis mit zwei Nonien $0^{\circ}.05$ angehend. Flüssigkeitsrohr von 1 Meter Länge. Als Lichtquelle diente wie beim Wild'schen Apparate eine Natronflamme, und die Einstellung geschah auf den Punkt grösster Dunkelheit. Für jede Substanz wurden 40 Beobachtungen vorgenommen, woraus sich die Ablenkungswinkel auf $\mp 0^{\circ}.03$ genau ergaben.

Die Weinsäurelösungen zeigen, wie schon Biot, Arndtsen und Krecke nachgewiesen haben, eine Reihe von Eigenthümlichkeiten, darin bestehend, dass 1) das spezifische Drehungsvermögen sich bei steigender Verdünnung in wesentlichem Grade vermehrt, 2) durch Temperaturerhöhung die Drehung verstärkt wird, 3) in der Rotationsdispersion Anomalien vorkommen, wenn die Lösungen mehr als 10 Proc. Weinsäure enthalten.

Bei den weinsauren Salzen, welche sämmtlich eine viel stärkere Drehkraft besitzen als die freie Säure, treten die zwei ersten dieser Erscheinungen in sehr viel geringerem Grade auf, und die dritte verschwindet ganz. Um den Einfluss der Wassermenge möglichst zu eliminiren, wandte ich zu meinen Versuchen stets stark verdünnte Lösungen mit weniger als 10 Grm. Substanz in 100 CC. an, und gab denselben zugleich eine äquivalente Concentration. Sie wurden theils durch Abwiegen der krystallisirten Salze, theils durch Sättigen einer Weinsäurelösung von bekanntem Gehalt mit den verschiedenen Basen dargestellt. Von jeder Substanz wurden mehrere Lösungen untersucht. Was die Temperatur betrifft, so schwankte dieselbe bei sämmtlichen Versuchen bloss zwischen 19° und 22° , und ihr Einfluss fällt daher fort.

Das spezifische Drehungsvermögen $[\rho]$ ergibt sich bekanntlich

aus der Formel $[\varrho] = \frac{\varrho}{l \cdot p}$, worin ϱ der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge der Röhre in Decimetern, und p die in 1 CC. Lösung enthaltene Anzahl Gramme Substanz bedeutet. Zur Angabe des molecularen Drehungsvermögens $[M]$ ist es, wie schon Krecke empfohlen hat, zweckmässig, das Produkt aus Molekulargewicht P und $[\varrho]$ durch 100 zu dividiren. Man erhält hierdurch bequeme Zahlen, bei welchen die Beobachtungsfehler in der Weise zu Tage treten, dass die Ganzen stets als sicher zu betrachten sind, und die Schwankungen in der ersten Decimale, häufig auch bloss erst in der zweiten auftreten. Die Zahl $[M]$ giebt dann den Winkel an, um welchen der polarisirte Lichtstrahl gedreht wird, wenn er durch eine 1 Decimeter dicke Schicht von solcher Concentration hindurchgeht, dass in 1 Cubikcentimeter soviel Centigramme activer Substanz enthalten sind, als dem Molekulargewicht derselben entspricht. Bei der Vergleichung der Zahlen unter einander können sie als die von je 1 Molekül bewirkte relative Drehung aufgefasst werden. Die folgenden Werthe beziehen sich sämmtlich auf den Lichtstrahl D , und die Drehung geht immer nach Rechts.

Um die Weinsäure mit ihren Salzen vergleichen zu können, war es zunächst nöthig, für die erstere die Abhängigkeit des specifischen Drehungsvermögens von der Concentration nochmals genau zu ermitteln. Sechs Versuche führten zu der Interpolationsformel:

$$[\varrho]_D = 15.06 - 0.131 C,$$

worin C die Anzahl Gramme Weinsäure in 100 CC. Lösung bedeutet. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ergibt sich aus folgender Tabelle, in die unter Col. IV noch diejenigen Werthe aufgenommen sind, welche eine schon früher von Arndtsen ¹⁾ gegebene ähnlich Formel liefert. Die letztere ist aus Lösungen von viel stärkerer Concentration abgeleitet, beide geben aber sehr nahe liegende Zahlen.

I.	II.	III.	IV.
C.	$[\varrho]_D$ gefunden	$[\varrho]_D$ berechnet	$[\varrho]_D$ Arndtsen
15.38	13 ^o .06	13 ^o .05	13.10
7.69	14 ^o .02	14 ^o .05	14.01
3.845	14 ^o .53	14 ^o .56	14.49
1.9225	14 ^o .87	14 ^o .81	14.73
0.9612	14 ^o .92	14 ^o .93	14.85
0.4806	15 ^o .03	15 ^o .00	14.92

¹⁾ $[\varrho]_D = 1.95 + 13.93 l$, wobei l die Gewichtstheile Wasser mit 1 Gewichtstheil Lösung angiebt. Pogg. Ann. 105, 312.

Die nachstehende Tabelle enthält nun die bei den sauren und neutralen Tartraten der Alkalimetalle erzielten Resultate. Den Versuchen wurde eine Weinsäurelösung zu Grunde gelegt, welche in 100 CC. 7.69 Gr. Substanz enthielt, und die Lösungen der Salze führten den äquivalenten Gehalt. Es entsprach dies stets einem Verhältniss von 1 Mol. der Verbindung auf 100 Mol. Wasser. Diese Concentration liess sich bei dem sauren weinsauren Kali und Ammoniak wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht inne halten, was indess von keinem Belang ist, da es sich gezeigt hat, dass bei sämmtlichen dieser Salze das sp. D.-V. bei steigender Verdünnung nur eine sehr kleine Aenderung erfährt. Das sehr umfangreiche Detail der Beobachtungen werde ich an einer anderen Stelle veröffentlichen, und führe hier nur die Endzahlen an. Für eine Weinsäurelösung von der Concentration $C = 7.69$ ist nach der oben angeführten Formel $[\varrho]_D = 14^{\circ}.05$, und, da $H_2 \cdot C_4 H_4 O_6 = 150$, die Mol. Rot. $[M]_D = \frac{150 \cdot 14.05}{100} = 21.08$. Col. I enthält das Molekulargewicht P , II das gefundene specifische und III das molekulare Drehungsvermögen. In Col. IV ist das letztere durch 21.08 dividirt, diese Zahlen geben also die Mol. Rot. der Salze bezogen auf diejenige der Weinsäure = 1 an.

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	P	$[\varrho]_D$	$[M]_D$	$\frac{[M]_D}{21.08}$
Li. H. C ₄ H ₄ O ₆	156	27.43	42.79	2.03
NH ₄ . H. C ₄ H ₄ O ₆	167	25.65	42.84	2.03
Na. H. C ₄ H ₄ O ₆	172	23.95	41.19	1.95
K. H. C ₄ H ₄ O ₆	188.1	22.61	42.53	2.02
Li. Li. C ₄ H ₄ O ₆	162	35.84	58.06	2.76
NH ₄ .NH ₄ .C ₄ H ₄ O ₆	184	34.26	63.04	2.99
Na. Na. C ₄ H ₄ O ₆	194	30.85	59.85	2.84
K. K. C ₄ H ₄ O ₆	226.2	28.48	64.42	3.06
NH ₄ . Na. C ₄ H ₄ O ₆	189	32.65	61.71	2.93
NH ₄ . K. C ₄ H ₄ O ₆	205.1	31.11	63.81	3.03
Na. K. C ₄ H ₄ O ₆	210.1	29.67	62.34	2.96
Mg ^{II} . C ₄ H ₄ O ₆	172	35.86	61.68	2.93

Man sieht auf den ersten Blick die Gesetzmässigkeit hervorleuchten. Aus Col. III ergibt sich, dass die Mol. Dreh. der Tartrate mit 1 At. einwerthigen Metalls durchschnittlich = 42, und diejenige der 2 At. Metall enthaltenden = 63 ist, d. h. bei den erstern das

doppelte, und bei den zweiten das dreifache der freien Weinsäure beträgt ¹⁾. Col. IV giebt dieses Verhältniss genauer an. Auch wenn die zwei ersetzbaren H-Atome der Säure durch ein 2 werthiges Metall vertreten werden, wie beim Magnesiumtartrat, ist die Drehung verdreifacht. Damit ist also das Gesetz der multiplen Drehungen bei der Weinsäure bestimmt festgesetzt.

Es zeigt sich ferner, dass bei den beiden Gruppen von Salzen die Verschiedenheit des Metalls einen verhältnissmässig nur geringen Einfluss auf die Mol. Rot. ausübt, welcher in keiner Beziehung zum Atomgewicht zu stehen scheint. In Hinsicht auf die spec. Drehung (Col. II) bemerkt man dagegen, dass dieselbe stets um so kleiner wird, je höher das Mol.-Gewicht der Verbindung steigt.

Von weitem Resultaten, die sich aus den obigen Zahlen ableiten lassen, führe ich hier bloss noch an, dass z. B. die spec. und molec. Drehung der Tartrate mit 2 verschiedenen Metallen das Mittel derjenigen der einfachen ist. Man hat:

	$[\varrho]_D$	$[M]_D$
$K_2 \cdot C_4 H_4 O_6$	28.48	64.42
$Na_2 \cdot C_4 H_4 O_6$	30.85	59.85
Mittel	29.66	62.13
gefunden für $K. Na. C_4 H_4 O_6$	29.67	62.34

und auf gleiche Weise ergibt sich:

für $K. NH_4 \cdot C_4 H_4 O_6$	}	berechnet	31.37	63.78
		gefunden	31.11	63.81
für $Na. NH_4 \cdot C_4 H_4 O_6$	}	berechnet	32.56	61.45
		gefunden	32.65	61.71.

Die angeführten einfachen Beziehungen treten selbstverständlich nur bei solchen Körpern hervor, deren sp. Dr.-V. von dem Concentrationsgrade der Lösung wenig abhängig ist. Von weitem Verbindungen, die ich untersuchte, erfüllen eine Anzahl diese Bedingung noch in leidlichem Grade, wie z. B. die folgenden, bei welchen ebenfalls die Verdoppelung oder Verdreifachung der Weinsäuredrehung sich zeigt:

Substanz	P	[ϱ] _D	[M] _D	[M] _D 21.08
$As O. H. C_4 H_4 O_6$	240	16.91	40.58	1.93
$As O. K. C_4 H_4 O_6$	278.1	21.13	58.76	2.79
$K. C_2 H_5 \cdot C_4 H_4 O_6$	216.1	29.91	64.64	3.07
$Ba \frac{1}{2} \cdot C_2 H_5 \cdot C_4 H_4 O_6$	245.5	25.68	63.04	2.99

¹⁾ Krecke hat ebenfalls schon bemerkt, dass die Mol. Rot. einiger neutraler Tartrate, die er untersuchte, ungefähr 3 mal so gross als diejenige der Weinsäure ist. *Sur l'influence que la températ. exerce s. l. pouv. rotat. de l'acide Tartr. et des tartrates.* Arch. Néerland. T. VII. 1872.

Andere Körper dagegen, wie z. B. $\text{Na} \cdot \text{Bo O} \cdot \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6$ und $\text{K} \cdot \text{Bo O} \cdot \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6$ zeigen bei steigender Verdünnung eine sehr erhebliche Abnahme ihrer an sich sehr starken spec. Rot., offenbar in Folge von Zersetzungen durch das Wasser, und geben daher keine klaren Resultate. Ausser den bisher erhaltenen Vielfachen 2 und 3 können indess auch noch andere vorkommen. Dies ist z. B. entschieden beim Brechweinstein der Fall, welcher sich durch ein enorm grosses sp. D.-V. auszeichnet, das mit der Concentration nicht sehr erheblich wechselt. Es resultirte für eine Lösung, welche in 100 CC. 7.982 Gr. wasserfreies Salz enthielt $[\varrho]_D = 143.01$ und $[M]_D = 464.93$, was verglichen mit der Weinsäure eine Mol. Rot. darstellt, welche das 22-fache der letztern ist. Der genaue Werth muss indess noch durch weitere Versuche festgestellt werden.

Ein anderes Verhältniss ergeben ferner die Weinsäureäther. Bei Aethyltartrat $(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6$ nimmt in wässriger Lösung die spec. Rot. mit steigender Verdünnung zu und zwar fast genau in dem nämlichen Grade wie bei der Weinsäure; beide können daher in äquivalenten Concentrationen mit einander verglichen werden. Es resultirten folgende Zahlen:

Aethyltartrat in 100 CC. Lösung	$[\varrho]_D$	$[M]_D$	Aeq. Conc. d. Weinsäure- lösung	$[M]_D$ der Weinsäure	$\frac{[M]_D \text{ Aether}}{[M]_D \text{ Weins.}}$
10.489 Gr.	25.92	53.40	7.6376	21.09	2.53
5.2445	26.86	55.33	3.8188	21.84	2.53
2.6223	27.37	56.38	1.9094	22.22	2.54.

Hier zeigt sich also, dass das Aethyltartrat die 2½-fache Drehung der Weinsäure besitzt. Es wäre indess möglich, dass dieser niedrige Werth Folge von Zersetzung der Substanz durch das Wasser ist. Ein ähnliches Verhalten besitzt das Methyltartrat.

Ich führe schliesslich noch an, dass die Weinsäure in alkoholischer Lösung ein sehr viel schwächeres sp. D.-V. besitzt, als in wässriger. Bei einem Gehalt von 7.69 Gr. in 100 CC. ist $[\varrho]_D = 5.0$, woraus $[M]_D = 7.5$. Durch längeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° verstärkt sich allmählig die Drehung; ebenso sehr rasch bei Wasserzusatz. Bei Anwendung von absolutem Methylalkohol als Lösungsmittel habe ich die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass die Weinsäure darin ihr Drehungsvermögen vollständig einbüsst, erst durch Wasserzusatz wurde die Flüssigkeit activ.

Das Gesetz der multiplen Drehungen gedenke ich ferner an der Aepfelsäure und Camphersäure in der nämlichen Weise zu prüfen.

Aachen, Juli 1873.