

178. T. S. Patterson und David Thomson: Über das Drehungsvermögen in Lösungen.

(Eingeg. am 18. Februar 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Zu Beginn des vergangenen Jahres erschien von Hrn. P. Walden¹⁾ eine Abhandlung, die in gewissem Sinne die Antwort auf eine Kritik darstellt, welche der Eine von uns²⁾ bezüglich bestimmter Ansichten veröffentlicht hatte, zu denen sich Walden in seinem zusammenfassenden Vortrage³⁾: »Über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper« bekannt hat. Die an erster Stelle zitierte Abhandlung Waldens bringt außerdem eine vollständigere Veröffentlichung seines experimentellen Materials und dehnt auch die schon von uns kritisierten Schlußfolgerungen noch weiter aus. Mit Rücksicht darauf, daß das Drehungsvermögen in Lösungen ein Thema von erheblicher Bedeutung ist, hielten wir es für angezeigt, nicht nur einige der Waldenschen Versuche zu wiederholen, sondern auch in der gleichen Richtung eigene Beobachtungen anzustellen, um womöglich die hier zur Diskussion stehenden Fragen weiter aufzuklären und ihrer Lösung näherzubringen.

In bezug auf die Äußerung von Patterson, daß man zurzeit noch nicht berechtigt sei, solchen Molekulargewichtsbestimmungen, die in ziemlich konzentrierten Lösungen ausgeführt wurden, eine ausschlaggebende Beweiskraft zuzusprechen, sagt Walden⁴⁾: »Auch mir ist der Umstand bekannt, wonach theoretisch die osmotischen Methoden für unendlich verdünnte Lösungen abgeleitet worden sind; drittens aber kenne ich die Praxis sehr wohl und weiß, daß es allgemeiner Brauch ist, endliche und oft sehr erhebliche Konzentrationen zur Ermittlung der Molekulargewichte zu verwenden.« Walden gibt demnach zwar die Richtigkeit der Pattersonschen Kritik zu, sucht aber gleichzeitig die Berechtigung seiner Arbeitsweise durch den Hinweis auf »einen allgemeinen Brauch« zu rechtfertigen, und schon wenige Seiten weiter⁵⁾ schreibt er: »Die von mir bevorzugte und theoretisch begründete Molekulargröße, wie sie durch die osmotischen Methoden erhalten wird.« Unserer Meinung nach kann durch »einen allgemeinen Gebrauch« nichts theoretisch begründet werden.

Im Anschluß an die erste der beiden oben zitierten Stellen schreibt Hr. Walden dann: »Hr. Patterson möge nur z. B. die klassischen Messungen von E. Beckmann⁶⁾ durchblättern, um sich

¹⁾ Diese Berichte **39**, 658 [1906] ²⁾ Diese Berichte **38**, 4090 [1905].

³⁾ Diese Berichte **38**, 345 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte **39**, 660 [1906].

⁵⁾ Ibid., S. 664.

⁶⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **6**, 437 ff. [1890], **46**, 860 [1903].

zu überzeugen, wie dieser Meister ohne Bedenken Konzentrationen bis zu $p=20-28$ benutzt und hierbei Molekulargrößen ermittelt.... Hier versteht aber Walden die Stellung, welche Beckmann gegen über der strittigen Frage einnimmt, vollkommen falsch, wie schon aus dem Umstande hervorgeht, daß Beckmann wenige Seiten weiter¹⁾ ausdrücklich darauf hinweist, »wie wichtig es bisweilen sein kann das Molekulargewicht aus einer Versuchsreihe durch die Kurven abzuleiten und sich nicht mit einer einzigen Bestimmung zu begnügen.« Aus diesen Worten scheint uns mit vollkommener Deutlichkeit hervorzugehen, daß Beckmann einen abnormen Wert, selbst wenn er ihn in einer nur 9–10-prozentigen Lösung erhalten hat, nicht als das wahre Molekulargewicht betrachtet; vielmehr akzeptiert er nur mit aller Reserve — und keineswegs ohne Bedenken — Zahlen, die sich ihm in weit schwächeren als 20–28-prozentigen Lösungen ergaben. Erscheint bereits hiernach unsere Stellungnahme als gerechtfertigt, so kommt noch hinzu, daß uns sogar nicht einmal bekannt ist, wie man bei Anwendung ziemlich konzentrierter Lösungen überhaupt das Molekulargewicht berechnen soll.

»Bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse«, fährt Walden dann fort, »kommen daher die in konzentrierten Lösungen gewonnenen Molekulargrößen sehr wohl in Betracht, ja sie gewinnen ein erhöhtes Interesse gerade gegenwärtig, wo man der chemischen Seite des Lösungsphänomens die verdiente Aufmerksamkeit zuwendet« (S. 660). In dem Punkt stimmen wir mit Walden vollkommen überein, daß solche Werte sicherlich besondere Beachtung verdienen, nicht aber, weil sie, wie Walden augenscheinlich annimmt, wirkliche Molekulargewichte darstellen, sondern aus dem Grunde, weil wir zurzeit noch nicht wissen, wie wir sie interpretieren sollen.

Der wesentlichste Teil der Pattersonschen Kritik bezog sich jedoch auf die Inkonsequenz, mit welcher Walden die von ihm gewonnenen Resultate auslegt. So schließt Walden z. B. aus den bezüglich des Acetyl-äpfelsäure-dimethylesters vorliegenden Angaben²⁾, daß mit der Zunahme des Molekulargewichts auch eine Zunahme der Drehung von Solvens zu Solvens verknüpft ist. Hiernach schien sich dann ohne Schwierigkeit weiter argumentieren zu lassen: »Wenn nun ein kausaler Zusammenhang zwischen Assoziation und Rotation besteht, so durfte doch erwartet werden, daß in einem Lösungsmittel, in welchem sich das Molekulargewicht rasch mit der Konzentration ändert, auch das Drehungsvermögen sich ebenso rasch

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 6, 442 [1890].

²⁾ Walden, diese Berichte 38, 388 [1905]; Patterson, diese Berichte 38 4095 [1905].

ändern sollte und umgekehrt, daß, wenn das Molekulargewicht von einem Wechsel der Konzentration nicht berührt wird, auch das Drehungsvermögen hiervon unberührt bleiben sollte¹⁾.

Diese Kriterien werden dann auf die für den Acetyl-äpfelsäuredimethylester in Schwefelkohlenstofflösung gesammelten Daten²⁾ übertragen. In dem Maße, wie die Lösungen verdünnter werden, nimmt hier das Molekulargewicht ab, während die Drehung größer wird — es tritt also genau das Gegenteil von dem ein, was zu beobachten ist, wenn Molekulargewicht und Drehungsvermögen in verschiedenen Solvenzien miteinander verglichen werden.

Mit diesem Argument und seiner Anwendung ist Hr. Walden jedoch keineswegs zufrieden, er schreibt: »Wenn jedoch Patterson glaubt, mit diesen Folgerungen etwa meine Ansichten widerlegen zu wollen, so befindet er sich in einem unbegreiflichen Irrtum«. . . »Pattersons Schlußfolgerungen haben also mit meinen Ansichten nichts gemeinsam; was er mit vielem Scharfsinn widerlegt, sind Pattersons eigene Behauptungen. Ich bedaure, daß er einem Mißverständnisse zum Opfer gefallen ist«³⁾.

Nach dieser besonders energischen Ablehnung auf S. 662 ist es um so auffälliger, daß Walden auf S. 674 der gleichen Abhandlung folgendes schreibt: »Um nun den etwaigen Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen aufzufinden, müssen wir die für ein gegebenes Konzentrationsgebiet beobachteten Änderungen der Molekulargröße mit den korrespondierenden Änderungen der Drehungsgröße vergleichen. Hierbei müssen wir folgende Beziehungen erwarten: Erstens: Den größten Änderungen der Molekulargröße müssen die größten Änderungen der Rotation gegenüberstehen. Zweitens: Nahezu gleichen Änderungen der Molekulargröße stehen Änderungen der Rotation gegenüber, welche untereinander nahezu gleich sind. Drittens: Wenn für ein gegebenes Konzentrationsintervall ΔM praktisch gleich Null ist, so bleibt auch die Drehungsgröße ungeändert.«

Woraus Hr. Walden einen so erheblichen Unterschied zwischen seinen und unseren Anschauungen herleitet, können wir nicht entnehmen; die beiderseitigen Schlußfolgerungen, zu denen wir gelangt sind, scheinen uns identisch zu sein, obwohl sie nach Walden »nichts gemeinsam« haben.

Aber wenn nun auch in diesen Ansichten keine erheblichen Unterschiede wahrzunehmen sind, so erscheinen doch die Differenzen

¹⁾ Patterson, diese Berichte **38**, 4093 [1905].

²⁾ Patterson, *ibid.* 4096.

³⁾ Diese Berichte **39**, 662 [1906].

bezüglich ihrer Anwendung um so größer. Die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen des Acetyl-äpfelsäure-dimethylesters in Schwefelkohlenstoff, auf die wir Bezug genommen haben, wird von Walden als eine Bestätigung seiner Ansichten ins Feld geführt. Die Tatsache, daß die Veränderungen in diesem Fall gerade entgegengesetzter Art sind, wie man nach dem Verhalten der aktiven Verbindung in verschiedenen anderen Solvenzien erwarten sollte, scheinen für ihn nicht von Bedeutung zu sein, und so gilt ihm das, was wir als eine in die Augen fallende Widerlegung ansehen, als Beweis einer Theorie, die nur dadurch gestützt werden kann, daß man jeden Einzelfall für sich betrachtet und den »logischen Zusammenhang« zwischen den einzelnen Resultaten sorgfältig ignoriert.

Nachdem er so mit Hilfe sich selbst widersprechender Beweise einen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Drehung in ziemlich konzentrierten Lösungen hergestellt hat, findet Walden dann auch eine ähnliche, deutlich erkennbare Beziehung in unendlich verdünnten Lösungen, trotzdem hier (beim Acetyl-äpfelsäure-dimethylester) die Zunahme des Molekulargewichts von einer Verminderung des Drehungsvermögens begleitet ist¹⁾:

Lösungsmittel	C ₆ H ₆ (ebullioskop.)	CH ₃ .COOC ₂ H ₅	CH ₃ CO . CH ₃	CH ₃ . OH
M unendliche Verdünnung	193	240	285	350
[α] _D . . .	—32.5°	—25.1°	—22.5°	—24.7°

Dieses Ergebnis steht in vollkommenem Gegensatz zu dem, was in konzentrierteren Lösungen gefunden wurde; der Umstand, daß die gleiche Ursache so ganz verschiedene Wirkungen ausübt, wird jedoch von Walden nicht einmal der Erläuterung oder auch nur der Erwähnung für wert gehalten.

Wir möchten die gleichen Zahlen jedoch noch in einem anderen Zusammenhang zitieren. Das Verhalten des Acetyl-äpfelsäure-dimethylesters in Schwefelkohlenstoff wird von Walden in zwei ganz verschiedenen Richtungen zur Unterstützung seiner Ansichten herangezogen: erstens, weil in konzentrierten Lösungen gleichzeitig mit hohem Molekulargewicht ein starkes Drehungsvermögen zu erkennen ist. und zweitens, weil parallel mit Veränderungen der Konzentration sich auch das scheinbare Molekulargewicht und das Drehungsvermögen sehr rasch ändern. Man sollte demnach erwarten, daß, da sich diese Beziehung sowohl in konzentrierten Lösungen, wie auch bei Veränderungen der Konzentration zu erkennen gibt, sie auch in

¹⁾ Diese Berichte **39**, 675, 676 [1906].

unendlich verdünnten Lösungen nachweisbar sein müßte. Nun ist aber in unendlich verdünnten Schwefelkohlenstofflösungen nach Walden das Molekulargewicht des Esters 260¹⁾ und das Drehungsvermögen ($c=0.999$) -45.5° ²⁾. Diese Zahlen, die Walden in der obigen Tabelle nicht mit aufführt, passen, wie man erkennt, in diese auch recht schlecht hinein, da der direkte Widerspruch, auf den wir die Aufmerksamkeit bereits gelenkt haben, sich aus ihnen mit voller Deutlichkeit ergibt. Der Schwefelkohlenstoff findet dann auch als Lösungsmittel keine weitere Erwähnung.

Auf einige andere strittige Fragen, die von Walden in recht willkürlicher Weise behandelt worden sind, wollen wir hier nicht näher eingehen; dagegen läßt es sich nicht vermeiden, daß wir uns mit den »konstitutiven Faktoren beider Lösungsgenossen«, auf welche er ein so großes Gewicht legt, etwas eingehender beschäftigen, und zwar um so mehr, als Walden diese für die Ausnahmen von der durch ihn vertretenen Ansicht haftbar macht. »Daß derselbe Forscher (Patterson) einen befriedigenden Versuch, den konstitutiven Einfluß beider Lösungsgenossen »sichtbar zu machen«, vermißt, vermag ich nur durch ein »Nichtsehenwollen« seinerseits zu erklären; in meinem Vortrage habe ich (z. B. S. 406 ff.) die Ursachen dieser konstitutiven Einflüsse diskutiert und die mannigfaltigen Molekularverbindungen der in Rede stehenden Lösungsmittel mit »indifferenten« Körpern kurz angedeutet³⁾«.

In seinem Vortrag schrieb Walden: »Die Mitwirkung konstitutiver Faktoren kann z. B. auch veranschaulicht werden, wenn wir für ein und denselben aktiven Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln solche Konzentrationen hinsichtlich der Drehung vergleichen, bei welchen nahezu gleiche und normale Molekulargrößen vorliegen:

Äpfelsäure-dimethylester, $M=162.1$.

$$[\alpha]_D^{20} = -6.85^{\circ}.$$

	Aceton	Essigsäureester	Chloroform	Benzol	Methylalkohol
M gef.	168.6	172.2	172.3	172.4	181.7
$[\alpha]_D$	-11.25°	-8.13°	$+1.56^{\circ}$	$+0.69^{\circ}$	-8.80°

Trotzdem also die normalen (nicht polymerisierten) Molekeln zum Vergleiche vorliegen, sehen wir sehr erhebliche Schwankungen der spezifischen Drehung auftreten, wobei die Natur (Konstitution) des

¹⁾ Diese Berichte **39**, 668 [1906].

²⁾ Diese Berichte **38**, 388 [1905].

³⁾ Diese Berichte **39**, 661 [1906].

Solvans, wie auch die Konstitution des gelösten Stoffes eine augenscheinliche Rolle spielen¹⁾.

Wir fragen jedoch nochmals: Worin besteht die von dem aktiven Ester gespielte »augenscheinliche Rolle« und worin die des Lösungsmittels?

Es ist zweifellos nicht ohne Interesse, wenn uns Walden erinnert an »die Leichtigkeit, mit der Chloroform sich mit Sauerstoffverbindungen zu assoziieren vermag, oder an »Freundlers Doppelverbindung des Benzols mit Weinsäuredipröpylester²⁾, sowie daran, daß »Phänomene der Tautomerie ebenfalls in hervorragender Weise an sauerstoff-, stickstoff- und stickstoffsauerstoffhaltigen Individuen konstatiert worden sind«; es fehlt aber jeder Versuch, die Wirkungen dieser sogenannten »Ursachen« irgendwie zu kennzeichnen, wenn wir uns nicht etwa im Zirkel bewegen und als Beweis dieser Wirkung die genügend augenfällige Tatsache hinnehmen wollen, daß kein Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen besteht.

Selbst die Schlußfolgerung, die wir aus den osmotischen Daten ziehen müssen, steht jedoch in direktem Gegensatz zu dem, was Walden behauptet. Die Moleküle des aktiven Esters in den erwähnten Lösungsmitteln sind »normal, nicht polymerisiert« (Walden), aber es besteht kein Zusammenhang zwischen dem Wert des Molekulargewichts und des Drehungsvermögens; deshalb müssen wir eine Verbindung von Lösungsmitteln und Gelöstem annehmen. Um ein Beispiel herauszugreifen, sei daran erinnert, daß die oben gegebenen Zahlen sich auf eine Acetonlösung mit $c = 20.45$ beziehen. Sie sind »theoretisch begründet«. Nehmen wir nun um dieser Begründung willen an, daß ein Molekül des Esters sich mit einem Molekül Aceton verbindet, so zeigt eine einfache Rechnung, daß theoretisch das osmotische Molekulargewicht nicht 168.6, also etwas größer als normal, sondern 150, also merklich kleiner als normal sein sollte. So steht Waldens Annahme einer Verbindung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem behufs Erklärung der beobachteten Drehung in direktem Gegensatz sowohl zu seiner Beweisführung, als auch zu der Gültigkeit seiner für das Molekulargewicht gefundenen Zahlen. Wenn nämlich eine solche Verbindung wirklich eintreten würde, so dürften wir nicht erwarten, normale Werte für das »theoretisch begründete« Molekulargewicht zu finden.

Wir haben schon weiter oben darauf hingewiesen, daß Waldens Verfahren, seine Ideen zu entwickeln, gelegentlich etwas inkonsequent

¹⁾ Diese Berichte 38, 389 [1905].

²⁾ Von dieser (und anderen) bemerkt Landolt (Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 208): »Jedoch sind dieselben nicht mit Sicherheit nachgewiesen«.

ist; niemals aber zeigt sich dieser Mangel deutlicher, als an der folgenden Stelle: »Die in meinem Vortrage besonders hervorgehobenen Faktoren (bezw. die chemische Valenzwirkung zwischen lösendem und gelöstem Stoff) treten aber nach den Massenwirkungsgesetzen gerade in konzentrierten Lösungen zutage. Je geringer die wirksame Masse des optisch-aktiven Stoffes, um so weniger Abweichungen vom additiven Schema wird die Lösung aufweisen, und wir nähern uns einer physikalischen Mischung.« Dies bedeutet, anstatt mit dem Massenwirkungsgesetz im Einklang zu stehen, eine völlige Umkehrung desselben¹⁾. Je kleiner die zur Wirkung gelangende Masse der optisch-aktiven Verbindung ist, um so größer muß diejenige der zur Wirkung gelangenden Masse des Lösungsmittels sein, und um so größer wird auch die prozentuale Menge derjenigen aktiven Moleküle sein, die sich mit dem Lösungsmittel zu einem leicht dissoziierbaren Komplex vereinigen; da sich nun die spezifische Drehung immer bezieht, oder doch wenigstens theoretisch bezieht, auf die gleiche Anzahl von Molekülen einer gegebenen gelösten Substanz, ohne Rücksicht auf die Konzentration, so wird sich der Einfluß der Komplexbildung am deutlichsten in dem spezifischen Drehungsvermögen zu erkennen geben. Nun ist es aber eine wohlbekannte Tatsache, daß die osmotischen Methoden keine Entscheidung darüber zulassen, ob in verdünnten Lösungen eine Vereinigung des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz eingetreten ist oder nicht²⁾. Es ist deshalb möglich, daß eine bestimmte Substanz sich tatsächlich mit ihrem Lösungsmittel vereinigt und in verdünnter Lösung dennoch ein normales osmotisches Molekulargewicht zeigt; in einem solchen Fall würde aber, sobald die gelöste Substanz aktiv wäre, wahrscheinlich eine Veränderung ihres Drehungsvermögens eintreten. Wir können demgemäß in verschiedenen Solvenzien normale Molekulargewichte finden, aber das Drehungsvermögen wird von Fall zu Fall ein verschiedenes sein. In Wirklichkeit sind auch zahlreiche Beispiele dieser Art gefunden worden.

Walden wendet also seine Ideen nicht richtig an. Behufs Erklärung des veränderten Drehungsvermögens in konzentrierten Lösungen setzt er Vereinigung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff voraus, während seine Molekulargewichtsbestimmungen (theoretisch) beweisen, daß keine derartige Verbindung eingetreten ist; andererseits verwirft er in verdünnten Lösungen die Annahme einer Komplexbildung, wo nach dem Gesetz der Massenwirkung das Vorhandensein solcher Komplexe viel wahrscheinlicher ist, und wo man hoffen könnte, sie mit Hilfe des Drehungsvermögens, jedoch nicht bei An-

¹⁾ Vergl. Nernst, Zeitschr. für physikal. Chem. **11**, 346 [1893].

²⁾ Nernst, Ztschr. f. physikal. Chem. **11**, 345 [1893].

wendung der osmotischen Methoden, nachzuweisen. Der Grund für letztere Erscheinung liegt nach Walden darin, daß eine verdünnte Lösung ein physikalisches Gemisch darstellt, während eine konzentrierte Lösung ein solches nicht ist; warum sich dies so verhält, ist allerdings noch keineswegs klar.

Wir wiederholen, daß uns die Waldenschen Schlußfolgerungen nicht durch das von ihm beigebrachte experimentelle Material gestützt erscheinen. Die Regelmäßigkeiten, die er aufgefunden haben will, stehen in offenkundigem Widerspruch zu einander, während man von einer Theorie, die Anspruch auf irgend welchen Wert erheben will, doch berechtigter Weise verlangen darf, daß sie wenigstens mit sich selbst im Einklang steht. Einen bestimmten Fall — z. B. das Verhalten des Acetyl-äpfelsäure-dimethylesters in Schwefelkohlenstoff — nur solange als Beleg heranzuziehen, als er die zu beweisende Theorie stützt, und ihn dann ohne ein Wort der Erklärung bei Seite zu lassen, sobald er mit der betreffenden Theorie in Widerspruch geräth, ferner aus einer Unmenge von Zahlen einige wenige herauszusuchen, die eine gezwungene Übereinstimmung mit einer von vornherein auf Grund ihrer »inneren Wahrscheinlichkeit« vorausgesetzten Beziehung zeigen, und dann ohne jeden Beweis die auffallenden Ausnahmen von der ersterwähnten Regelmäßigkeit wiederum einer ihrem Wesen nach unbekannten Ursache zuzuschreiben — dieses Verfahren entspricht etwa der Ableitung zweier Unbekannten aus einer Gleichung; bei Anwendung dieser Methode kann man jede beliebige Theorie aus irgend einem gegebenen Zahlenmaterial ableiten.

In seiner letzten Mitteilung bringt Walden Zahlenangaben über Molekulargewichte und Drehungsvermögen in unendlich verdünnten Lösungen. Bei der Diskussion der von ihm für die Molekulargewichte erhaltenen Werte lenkt er die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß in einer beträchtlichen Anzahl von Fällen »die Molekulargewichte mit zunehmender Konzentration kleiner werden«; dann fügt er hinzu: »Diese Anomalien verdienen eine eingehende Beachtung und Behandlung«¹⁾. Dem stimmen wir durchaus zu. Es ist in der Tat etwas überraschend, daß Walden, der sich augenscheinlich nur auf eine einzige Reihe von Bestimmungen stützt (l. c., S. 667, Nr. 28) beispielsweise den Schluß zieht, das Molekulargewicht des Acetyl-äpfelsäure-dimethylesters wachse in Methylalkohol von 280.7 ($c = 4.14$) auf 350 bei unendlicher Verdünnung, zumal dieses Resultat doch ganz erheblich abweicht von den Ergebnissen jener klassischen Untersuchungen Beckmanns, auf welche er uns weiter oben verwiesen hat.

¹⁾ Diese Berichte 39, 668 [1906].

Wir haben deshalb eine Reihe ebullioskopischer Bestimmungen angestellt, wobei wir zwei Fälle auswählten, in welchen auf Grund der von Walden mitgeteilten Zahlen ein abnormes Verhalten vorliegt: Äthyltartrat in Methylalkohol und Aceton, sowie Acetyl-äpfelsäure-dimethylester in den gleichen Solvenzien. Unser Apparat war erheblich größer als der allgemein angewendete: er enthielt ungefähr 100 ccm Flüssigkeit. Hierdurch wurde, wie zu erwarten war, erstens leichter ein konstanter Siedepunkt der Flüssigkeit erzielt und zweitens der durch das Verdampfen des Lösungsmittels bedingte Fehler auf ein Minimum reduziert. Das Heizen des Apparates wurde auf elektrischem Wege ausgeführt. Die Konstanz der einzelnen Resultate und ihre Übereinstimmung mit den Beckmannschen Zahlen bringen den Beweis, daß dieses Verfahren verläßlich ist.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Acetyl-äpfelsäure-dimethylester¹⁾ (M = 204).

L	S	C ²⁾	Δ	M
1. In Methylalkohol (K = 8.4).				
42.6	0.8412	1.97	0.080 ^o	207.4
42.4	1.8040	4.26	0.172	208.0
42.1	4.6520	11.04	0.438	211.8
41.9	7.7421	18.48	0.700	221.7
48.4	1.3359	2.76	0.110	210.7
48.2	2.2650	4.70	0.187	211.3
47.9	4.2780	8.93	0.347	216.1
47.7	6.4681	13.57	0.507	224.8
46.5	0.5825	1.25	0.050	210.3
46.4	1.3643	2.94	0.108	228.9
46.2	2.4514	5.31	0.203	219.6
46.0	4.2720	9.28	0.356	219.0
45.8	7.1787	15.65	0.592	222.1
2. In Aceton (K = 16.7).				
64.7	0.8184	1.27	0.111	190.4
64.4	2.2302	3.46	0.303	190.9
64.1	3.9452	6.15	0.541	189.8
63.8	5.7690	9.04	0.784	192.5
63.5	7.6919	12.10	1.033	195.7

¹⁾ So oft wir nach beendigter Molekulargewichtsbestimmung den Ester durch Destillieren zurückgewannen, beobachteten wir, daß dicht bevor der Ester siedete, kleine Mengen eines farblosen, festen Körpers übergingen. Durch Vereinigen des bei verschiedenen solchen Destillationen gewonnenen Materials und Umkrystallisieren aus Aceton konnten wir feststellen, daß die fragliche Substanz bei 94° schmilzt; zu einer weiteren Untersuchung reichte jedoch die allzu geringe Menge nicht aus.

²⁾ C = Gramme Substanz in 100 g Lösungsmittel.

Weinsäure-diäthylester ($M = 206$).

L	S	C	λ	M
1. In Methylalkohol ($K = 8.4$).				
64.6	2.0121	3.11	0.131 ⁰	199.5
64.5	3.0975	4.80	0.213	189.4
64.3	4.9380	7.67	0.337	191.3
64.2	7.5760	11.80	0.502	197.5
71.1	1.2793	1.80	0.088	171.8
70.9	2.8996	4.09	0.182	188.7
70.8	4.5310	6.40	0.285	188.7
70.6	7.1078	10.07	0.445	190.0
70.4	10.1196	14.36	0.615	196.2
2. In Aceton ($K = 16.7$).				
65.6	0.9996	1.52	0.120	212
65.5	2.1613	3.30	0.291	189.4
65.3	3.4701	5.31	0.466	190.4
65.1	4.8155	7.39	0.645	191.3
65.0	5.7586	8.87	0.770	192.3
64.8	7.9732	12.31	1.050	195.7

In den vorstehenden Tabellen haben wir das Molekulargewicht mit Hilfe der von Walden benutzten Konstanten berechnet, obgleich diese nicht immer als die besten erscheinen. Das Gewicht des Lösungsmittels wurde nach den durch das Verdampfen erlittenen Verlusten korrigiert.

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich, daß sich die Verbindungen bei unseren Bestimmungen völlig normal verhielten. Die Werte für den Acetyl-äpfelsäure-dimethylester nehmen in allen Fällen mit wachsender Konzentration langsam zu. Beim Weinsäurediäthylester in Methylalkohol findet man, daß die Werte bei den kleinsten Konzentrationen beider Reihen eine Differenz aufweisen: das Molekulargewicht ist hier in dem einen Fall größer, im anderen kleiner als normal. Doch muß dies zweifellos auf einen experimentellen Irrtum zurückgeführt werden, da die anderen Zahlen sehr gut unter einander übereinstimmen und praktisch auf einer geraden Linie liegen. Das Gleiche gilt für die bei demselben Ester in Aceton erhaltenen Werte mit Ausnahme des ersten. Die einzelnen Versuchsergebnisse stimmen sehr gut mit einander überein, und es ist deshalb absolut kein Grund zu Zweifeln vorhanden, daß diese Verbindungen, statt in unendlich verdünnten Lösungen die von Walden angegebenen hohen Werte zu besitzen, in Wirklichkeit monomolekular sind. Daß in einigen Fällen das Molekulargewicht kleiner als normal gefunden wurde, ist ausschließlich auf die Wahl einer ungenauen Konstante zurückzuführen.

Es ergibt sich demnach, daß Weinsäure-diäthylester in Benzol¹⁾, Methylalkohol und Aceton ebullioskopisch ein normales Molekulargewicht besitzt, und daß die von Walden²⁾ gegebenen Zahlen:

	Benzol	Methylalkohol	Aceton
M (ebullioskopisch) .	250	342	365
$[\alpha]_D$	+ 4.7°	+ 11.2°	+ 11.6°

durch die folgenden zu ersetzen sind:

	Benzol	Methylalkohol	Aceton
M (ebullioskopisch) .	normal	normal	normal
$[\alpha]_D$	+ 6.1° ³⁾	+ 11.5° ⁴⁾	+ 11.6°

Hiermit gelangt die vorausgesetzte Beziehung zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen sofort zum Verschwinden.

Genau dasselbe tritt beim Acetyl-äpfelsäure-dimethylester ein, wenn die aus unseren Resultaten durch Extrapolation abgeleiteten Werte 208 in Methylalkohol und 190 in Aceton in die Waldensche Tabelle eingesetzt werden:

	Benzol	Methylalkohol	Aceton
M (ebullioskopisch) .	193	350 (208)	285 (190)
$[\alpha]_D$	—32.5°	—24.7°	—22.2°

So erhalten wir neue Beispiele für eine Erscheinung, die schon an anderer Stelle⁵⁾ diskutiert worden ist: verschiedenes Drehungsvermögen je nach der Wahl des Lösungsmittels, aber normales Molekulargewicht in allen Solvenzien.

Im Anschluß an die mitgeteilten Beobachtungen war es für uns von Interesse zu prüfen, wie weit die von uns bezüglich des Mole-

¹⁾ Patterson (Journ. Chem. Soc. **81**, 1132 [1902]) hat das Molekulargewicht zu 204 gefunden, während Walden (diese Berichte **39**, 675 [1906]) 250 angibt.

²⁾ Diese Berichte **39**, 675 [1906].

³⁾ Patterson, Journ. Chem. Soc. **81**, 1107 [1902].

⁴⁾ Patterson, Journ. Chem. Soc. **79**, 191 [1901].

⁵⁾ Patterson, Journ. Chem. Soc. **79**, 185 [1901].

kulargewichtes untersuchten Beispiele Beziehungen zwischen dem molekularen Lösungsvolumen und dem Drehungsvermögen mit zufriedenstellender Deutlichkeit erkennen ließen. Unglücklicherweise sind jedoch die von Hrn. Walden mitgeteilten Zahlen für diese Zwecke nicht genügend, da die von ihm in bezug auf die Dichte der Lösungen angegebenen Werte, obwohl sie »auf den luftleeren Raum reduziert« werden¹⁾, mit wenigen Ausnahmen auf 3 Dezimalen abgerundet sind, während sich über die Dichten der Lösungsmittel überhaupt keine Angaben finden.

Wir haben deshalb den Acetyl-äpfelsäure-dimethylester bezüglich seiner Rotation und des molekularen Volumens in homogenem Zustande, wie auch in Benzol, Chloroform und Methylalkohol bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen untersucht. Die hierbei gefundenen Daten sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Acetyl-äpfelsäure-dimethylester.

t°	$\alpha_D^{t^{\circ}}$ (70 r	d	$[\alpha]_D^{t^{\circ}}$
12.9°	-18.63°	1.2063	-22.07°
25.8	19.51	1.1910	23.40
31.9	19.74	1.1844	23.81
43.1	20.21	1.1724	24.63
64.1	21.07	1.1492	26.20
79.1	21.45	1.1324	27.06
96.0	22.05	1.1137	28.30
133.2	22.58	1.0725	30.08

Beobachtete Dichten:

t°	d	t°	d	t°	d
12.9°	1.2064	43 °	1.1724	74.1°	1.1379
21.4	1.1970	49.5	1.1650	99.6	1.1095
33.45	1.1828	62.45	1.1509	141.0	1.0614

$$d_{40}^{20^{\circ}} = 1.1977.$$

Durch Interpolation findet man hieraus den Wert $[\alpha]_D^{20^{\circ}} = -22.8^{\circ}$. Walden gibt -22.3° an, während Anschütz und Reitter (Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 493 [1895]) -22.86° beobachteten.

¹⁾ Hierdurch wird eine Korrektur erst der fünften Dezimalstelle bedingt (vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 408).

Acetyl-äpfelsäure-dimethylester in Chloroform.
 $p = 4.03849$.

t°	$\alpha_D^{t^{\circ}}$ (170 mm)	d	$[\alpha]_D^{t^{\circ}}$
10.44°	-1.682°	1.4946	-16.40°
19.58	1.754	1.4770	17.30
24.1	1.832	1.4687	18.17
27.06	1.858	1.4632	18.50
29.2	1.894	1.4590	18.91
20	—	—	17.4 ¹⁾

Beobachtete Dichten:

t° :	18.53°	19.25°	21.6°	29°
d:	1.47898	1.47764	1.47332	1.45956

$p = 9.55419$.

t°	$\alpha_D^{t^{\circ}}$ (170 mm)	d	$[\alpha]_D^{t^{\circ}}$
14.3°	-4.206°	1.4668	-17.65°
18.3	4.352	1.4597	18.36
22.6	4.497	1.4520	19.07
24.3	4.522	1.4491	19.22
28.5	4.660	1.4415	19.91
20	—	—	18.64 ¹⁾

Beobachtete Dichten:

t° :	16.8°	20.3°	22.25°	25°	28.2°
d:	1.46217	1.45620	1.45272	1.44775	1.4421

Acetyl-äpfelsäure-dimethylester in Benzol.
 $p = 4.0387$.

t°	$\alpha_D^{t^{\circ}}$ (170 mm)	d	$[\alpha]_D^{t^{\circ}}$
16.5°	-1.942°	0.8908	-31.74°
20.2	1.934	0.8870	31.76
22.7	1.936	0.8843	31.89
27.8	1.920	0.8789	31.82
45.8	1.884	0.8600	31.91
20	—	—	31.80 ¹⁾

Beobachtete Dichten:

t° :	16.5°	23.6°	27.5°	28.6°	31.57°
d:	0.89083	0.88349	0.87934	0.8782	0.8736

¹⁾ Interpoliert.

Acetyl-äpfelsäure-dimethylester in Methylalkohol.
p = 3.9644.

t°	α_D^{20} (400 mm)	d	$[\alpha]_D^{20}$
15.4°	—3.185°	0.8077	—24.86°
18.5	3.218	0.8048	25.22
23	3.263	0.8005	25.71
29.5	3.295	0.7942	26.17
20	—	—	25.5 ¹⁾

Beobachtete Dichten:

t°:	18.85°	19.27°	20.94°	23.80°
d:	0.80536	0.80405	0.80247	0.79974

p = 10.337.

t°	α_D^{20} (170 mm)	d	$[\alpha]_D^{20}$
16.6°	—3.536°	0.8255	—24.37°
22.3	3.584	0.8199	24.87
26.2	3.632	0.8160	25.33
29.3	3.644	0.8130	25.51

Beobachtete Dichten:

t°:	20.48°	22.13°	24.35°
d:	0.82159	0.82000	0.81785

Man ersieht aus diesen Tabellen, daß in allen Fällen der Einfluß einer Steigerung der Temperatur sich in dem Sinne geltend macht, daß sich das Drehungsvermögen des Esters erhöht. Wenn man die so gewonnenen Werte zu einem Diagramm vereinigt, wird eine interessante Regelmäßigkeit ganz augenfällig: Das Drehungsvermögen nimmt mit dem Ansteigen der Temperatur in Chloroform am schnellsten und in Benzol am langsamsten zu, während der Methylalkohol in dieser Hinsicht in der Mitte steht. Der Temperaturkoeffizient ist deshalb sehr angenähert proportional dem Werte der Drehung bei 20°. Chloroform, in welchem man den niedrigsten Wert für die Rotation findet, hat den größten Temperaturkoeffizienten, während Benzol mit dem höchsten Drehungsvermögen den kleinsten Koeffizienten aufweist. Das Drehungsvermögen läßt in Übereinstimmung hiermit die Tendenz erkennen, bei höherer Temperatur in allen drei Solventien übereinstimmende Werte anzunehmen. Bezüglich dieser Eigenschaft fällt der homogene Ester nahezu in eine Linie mit seinen Lösungen; sein Drehungsvermögen ist fast ebenso groß wie das der methylalkoholischen Lösung, und auch der Temperaturkoeffizient stimmt

¹⁾ Interpoliert.

in beiden Fällen fast überein. Statt jedoch, wie erwartet werden könnte, größer zu sein, da das Drehungsvermögen kleiner ist, erscheint er in Wirklichkeit ein wenig, aber auch nur ein wenig, kleiner. Ein ähnliches Verhalten ist beim Methyl-dibenzoyl-glycerat¹⁾, beim Methylbenzolsulfonat und Methyl- β -naphthalinsulfonat²⁾, sowie auch beim Äthyltartrat festgestellt worden.

Fassen wir die Zahlen für Drehungsvermögen und molekulares Lösungsvolumen zusammen, so ergibt sich folgende Übersicht:

Acetyl-äpfelsäure-dimethylester.

$$\text{Mol.-Vol. } 20^\circ = \frac{204}{1.1977} = 170.3 \text{ ccm}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -22.8^\circ$$

In Chloroform ($D_4^{20} = 1.48949$.)

p	d	Mol. Lsg.-Vol. 20°	$[\alpha]_D^{20}$
4.03849	1.47626	167.3 ccm	-17.40°
9.55419	1.45672	169.2 »	-18.64°

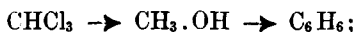
In Methylalkohol ($D_4^{20} = 0.79203$).

3.9644	0.80336	165.7 ccm	-22.50°
10.337	0.82206	166.4 »	-24.75°

In Benzol ($D_4^{20} = 0.87784$).

4.0387	0.88722	171.6 ccm	-31.8°.
--------	---------	-----------	---------

Aus dieser Tabelle läßt sich entnehmen, daß Verdünnung mit Methylalkohol und Benzol die negative spezifische Drehung des Acetyl-äpfelsäure-dimethylesters verstärkt, wobei das Benzol, wie deutlich zu erkennen ist, die größere Wirkung ausübt. Auf der anderen Seite wird das molekulare Lösungsvolumen in Chloroform und Methylalkohol kleiner, während es in Benzol eine geringe Zunahme aufweist. Die genannten Solventien lassen sich demnach bezüglich der von ihnen hervorgerufenen Rotationswerte in folgende Reihe einordnen:



für das molekulare Lösungsvolumen ergibt sich dagegen folgende Anordnung:



Diese beiden Reihen stimmen, wie man sieht, nicht mit einander überein. Es muß hierbei jedoch daran erinnert werden, daß eine Beziehung zwischen Drehung und molekularem Lösungsvolumen nur in äußerst verdünnten Lösungen erwartet werden darf; in Überein-

¹⁾ Frankland, Pickard, Journ. Chem. Soc. **69**, 140 [1896].

²⁾ Patterson, Frew, Journ. Chem. Soc. **89**, 338 [1906].

stimmung mit dieser Erfahrung bemerkt man dann auch, daß die Verminderung des molekularen Lösungsvolumens in Chloroform mit zunehmender Verdünnung weit rascher vorschreitet als in Methylalkohol. In ersterem Fall verursacht eine Veränderung der Konzentration um 5.51 Einheiten eine Änderung im molekularen Lösungsvolumen um 1.9 ccm, während in Methylalkohol eine Veränderung um 6.38 Einheiten in der Konzentration nur von einer Änderung des Volumens um 0.7 ccm begleitet ist. Beim Übertragen der betreffenden Werte in ein Diagramm ergibt sich dann auch die Möglichkeit, daß in unendlich verdünnten Lösungen das molekulare Lösungsvolumen in Chloroform tatsächlich kleiner wird als in Methylalkohol. Dieses Verhalten würde mit dem des Äthyltartrats in Chloroform in Einklang stehen¹⁾: in diesem Fall (das molekulare Lösungsvolumen nimmt hier mit der Verdünnung zu) vollzieht sich die Veränderung in verdünnter Lösung äußerst rasch. Eine nur rohe Berechnung ergibt 163 ccm für das molekulare Lösungsvolumen des Acetyl-äpfelsäuredimethylesters bei unendlicher Verdünnung in Chloroform und 165 ccm für Methylalkohol. Falls diese Werte korrekt sind, so tritt eine deutliche Übereinstimmung zwischen Drehungsvermögen und molekularem Lösungsvolumen zutage:

	Mol. Lsg.-Vol. 20°	$[\alpha]_D^{20}$
CHCl_3	163 ccm	-16.5°
$\text{CH}_3.\text{OH}$	165 »	-26°
C_6H_6	172 »	-33°.

Auf dieses Resultat möchten wir jedoch nicht allzu großen Wert legen. Es kann sein, daß bei einer gründlicheren Prüfung sich ergeben wird, daß die von uns angenommene Beziehung in Wirklichkeit nicht besteht, und daß wir es in obigem Beispiel mit einer von jenen Ausnahmen zu tun haben, die Hr. Walden²⁾ in folgenden Worten so kühn voraussagt: »Es sei noch hinzugefügt, daß die Zahl der Ausnahmen (von der Beziehung zwischen Drehungsvermögen und molekularem Lösungsvolumen) um so größer wird, je mannigfaltiger die Zahl der untersuchten aktiven Stoffe und je verschiedenartiger die benutzten Solvenzien sind.« Diese Prognose scheint uns übrigens darunter etwas zu leiden, daß sie auf jede Theorie, ohne Ausnahme, anwendbar ist, und auch in erster Linie den Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen zu betreffen.

Schließlich möchten wir noch mit aller Deutlichkeit feststellen, daß wir die eventuelle Existenz einer Beziehung zwischen Molekular-

¹⁾ Patterson, Journ. Chem. Soc. **87**, 313 [1905].

²⁾ Diese Berichte **39**, 663 [1906].

gewicht und Drehungsvermögen gar nicht leugnen wollen. So halten wir es auch für möglich, daß das Drehungsvermögen von Lösungen durch die Bildung instabiler Verbindungen der aktiven Substanz mit dem Lösungsmittel in Mitleidenschaft gezogen werden kann, aber wir vertreten die Auffassung, daß durch die Versuche Waldens bisher weder die eine noch die andere Eventualität bewiesen worden ist. Andererseits sind wir der Meinung, daß in den hierauf hin untersuchten Beispielen der Zusammenhang zwischen molekularem Lösungsvolumen und Drehungsvermögen bei weitem sicherer zu erkennen ist als jede andere Beziehung, die auf diesem Gebiete vermutet worden ist. Hierzu kommt dann noch der weitere Vorteil, daß die Annahme einer Beziehung zwischen Drehungsvermögen und molekularem Lösungsvolumen völlig unabhängig von jeder Hypothese sein würde.

Glasgow, Universitätslaboratorium.

174. E. Wedekind: Magnetochemische Untersuchungen. **1. Mitteilung: Die ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Bor, Antimon und Phosphor.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 11. März vom Verfasser.]

(Eingegangen am 12. März 1907.)

Nach Faraday sind alle Stoffe magnetisierbar; als »ferromagnetisch«, d. h. als stark magnetisierbar, galten bis vor einiger Zeit nur die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt, sowie einige ihrer einfachen Verbindungen. Bekanntlich hat sich diese Sachlage geändert, seitdem Fr. Heusler¹⁾ gefunden hat, daß durch Vereinigung von unmagnetischen bzw. schwach para- (und dia-)magnetischen Elementen ferromagnetische Legierungen entstehen können. Die erste derartige Beobachtung wurde an einer Mangan-Zinn-Legierung gemacht, denen sich die von W. Starck, E. Haupt und E. Take²⁾ eingehend untersuchten Mangan-Aluminium-Bronzen (Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen) anschlossen. Bei Durchsicht der älteren Literatur findet man indessen, daß die erste ferromagnetische Verbindung aus unmagnetischen Elementen, das Chromoxyd Cr_2O_3 , schon vor 48 Jahren

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, I, 260 ff. und D. R.-P. der Isabellenhütte in Dillenburg Nr. 144584, sowie Schriften d. Ges. zur Beförderung d. Ges. Naturwissenschaften zu Marburg, 13, 255 ff. [1904].

²⁾ Inaugural-Dissertationen unter Leitung von F. Richarz-Marburg.