

In dem Falle der Analyse mittelst Ammoniumcitrat ist nun den wenigen Gramm Phosphat gegenüber das citronensaure Ammon der angewandten 100 ccm concentrirter Lösung in grossem Ueberschuss, somit wird sich vorzugsweise citronensaures Calcium bilden, welches dann in der Combination IV in Lösung bleibt. Für dies Doppelsalz spricht weiter, dass es als in Wasser sehr leicht lösliche Masse mittelst Alkoholfällung von uns hergestellt worden ist, und dass man citronensaures Calcium entstehen sieht, wenn man phosphorsaures Calcium mit Petermann'schem Reagens übergiesst.

Etwas anderes ist es, wenn nicht ein Ueberschuss von citronensaurem Ammon auf wenig phosphorsaures Calcium, sondern umgekehrt viel phosphorsaures Ammonium auf wenig citronensaures Calcium wirkt, dann geht die entgegengesetzte Reaction vor sich, und wir haben gefunden, dass, wenn man 1 g citronensaures Calcium mit einer Lösung von 20 g phosphorsaurem Ammonium und etwas Ammoniak in 100 ccm übergiesst, das citronensaure Calcium im Laufe einiger Tage in gallertartiges phosphorsaures Calcium übergeführt wird. Das erhaltene abfiltrirte und gewaschene Produkt verlor beim Glühen, wobei kaum etwas Bräunung auftrat, 18.03 pCt. und der geglühte Rückstand enthielt 49.9 pCt. Phosphorsäure.

Wir halten somit, indem wir uns hüten, unsere Ansicht als Gewissheit hinzustellen, welche eben den heutigen Kenntnissen nach kaum zu erlangen ist, den Ausspruch auf Seite 1267 unserer Abhandlung aufrecht: „wir glauben gefunden zu haben, dass die Phosphate, welche sich in dem genannten Reagens lösen, in citronensaures Calcium und phosphorsaures Ammonium umgewandelt werden; ersteres wird darauf von dem Ueberschuss der Lösung aufgenommen“, und fügen nur hinzu, dass neben dieser hauptsächlich stattfindenden Reaction vielleicht in geringem Maasse Nebenreaktionen eintreten, wie es eben das Gleichgewicht der in Lösung befindlichen Substanzen verlangt.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen, 21. April 1881.

194. H. Landolt: Ueber die Th. Thomsen'schen Gesetze der multiplen Drehungen.

(In der Sitzung vom 25. April vorgetragen vom Verfasser.)

(Eingegangen am 29. April.)

Hr. Th. Thomsen hat in Heft 6, Seite 807 auf meine Bemerkungen (Heft 3, S. 296) über die von ihm aufgestellten Gesetze eine lange Erwiderung veröffentlicht, in welcher er bei seinen frühern

Ansichten beharrt. Ich halte es in Folge dessen für nöthig, nochmals auf den Gegenstand zurückzukommen.¹⁾

I. Meine erste Bemerkung bestand darin, dass bei Vergleichen activer Substanzen nur diejenigen specifischen Rotationen in Betracht gezogen werden dürfen, welche vom Einflusse des Lösungsmittels befreit sind und dass ferner jeder Beweis für die Zulässigkeit der für die grösste Verdünnung geltenden Zahlen, wie sie Thomsen benutzt, fehlt. Wie ich hinzufügte, kann man bei Rohrzucker und Dextrose, wo die specifische Drehung für $q = 0$ und $q = 100$ bekannt ist, prüfen, ob die fraglichen Gesetze auch für die wasserfreien Substanzen gelten und hierbei zeigt es sich nun, dass die bezüglichen Rechnungen zu ganz verschiedenen Resultaten führen.

Hr. Thomsen hat in der Abhandlung Heft 2, S. 203, von welcher er glaubt „dass es wohl der Mühe werth gewesen wäre, sich mit dem Inhalte derselben bekannt zu machen“ die Rechnung ebenfalls angestellt. Mit Zugrundelegung der beiden Gränzwerte für die molecularen Drehungen von Rohrzucker und Dextrose (Tollens'sche Beobachtungen²⁾) giebt er folgende Zahlen:

A. Unendliche Verdünnung.		B. Wasserfreie Substanzen.	
	Mol. Rot.		Mol. Rot.
Rohrzucker	$228.3 = 12 \times 19$		$218.5 = 12 \times 18.9 - 8.4$
Dextrose	$94.9 = 5 \times 19$		$105.7 = 6 \times 19.0 - 8.4$

Aus den Werthen für unendliche Verdünnung hatte Thomsen (XIII, 2264) das Gesetz abgeleitet, dass die Molecularrotationen von Rohrzucker und Dextrose Multipla der Constanten 19 mit den Zahlen 12 resp. 5 seien.

Dieses Verhalten stimmt nun für die wahren molekularen Drehungen (B.) nicht mehr und um das Gesetz zu retten, d. h. die Constante 19 noch in den Zahlen zu finden, muss erstens das frühere Verhältniss von 12:5 in 12:6 umgesetzt und ferner von den Produkten die Zahl 8.4 abgezogen werden. Um diese letztere Operation zu entschuldigen, stellt Thomsen folgende Hypothese an:

„Es geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dieser Berechnung hervor, dass diese Zuckerarten zwei drehende

¹⁾ Als Mitglied der Publikationscommission war mir die Erwiderung des Hrn. Thomsen im Manuscript zugekommen. Ich glaubte, als älterer Fachgenosse, ihm zunächst brieflich den Rath geben zu dürfen, entweder von der Veröffentlichung der Notiz abzusehen oder wenigstens den Gegenstand besser zu begründen, indem ich sonst in die Nothwendigkeit versetzt würde, diese unerquickliche Sache weiter zu verfolgen. Hr. Thomsen bestand aber auf der Aufnahme seiner Erwiderung in unveränderter Form.

²⁾ Dass ich die Schmitz'sche Rotationsconstante für Rohrzucker für genauer ansehe als diejenige von Tollens, wie Thomsen S. 812 behauptet, habe ich nirgends ausgesprochen.

Gruppen enthalten und dass somit ihre Molecularrotation durch eine Summe zweier Multipla auszudrücken ist. Nur wenn $q = 100$ (d. h. bei grösster Verdünnung mit Wasser) verschwindet die Constante 8.4 ganz. In dem hier besprochenen Falle entsteht dann eine Wasserverbindung, welche einfache Verhältnisse zeigt und je verdünnter die Lösung, desto mehr von dieser Verbindung enthält sie und desto weniger von der ursprünglichen. Bei den Zuckerarten findet man nun in der Aldehydgruppe COH eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff; von dieser rührt nach aller Wahrscheinlichkeit die Constante 8.4 her.“

Zu diesen Phantasien habe ich Folgendes zu bemerken: 1) Wenn man von Wahrscheinlichkeiten spricht, so hat man Gründe für dieselben anzugeben; Hr. Thomsen führt nirgends solche an. 2) Wenn die Constante 8.4 bei steigendem Zusatz von Wasser zu Zucker allmählig verschwindet, so muss somit die Ursache, d. h. die Doppelbindung zwischen C und O sich lösen. Es giebt keine chemische Reaction des Zuckers, welche hierfür spricht. 3) Von dem Vorhandensein von Verbindungen des Zuckers oder der Dextrose mit Wasser in den Lösungen ist absolut nichts bekannt. — Durch die obige Hypothese, welche nach Hrn. Thomsen (Heft 6, S. 808) „nicht wie ein blosses Gedankenexperiment dabinsteht, sondern recht logisch begründet ist“, soll also der Umstand, dass das sogenannte Gesetz der Multiplen für die wahren Drehungsconstanten nicht mehr stimmt, erklärt werden.

II. Was den Einfluss verschiedener Lösungsmittel betrifft, durch welchen bekanntlich die spezifische Drehung einer activen Substanz sehr ungleich ausfallen kann, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösungen sind, so glaubt Hr. Thomsen nachgewiesen zu haben, dass sein sogenanntes Gesetz der einfachen Beziehungen auch in diesen Fällen gilt. Um den Beweis zu führen, prüft er, ob sich aus den betreffenden Molekularrotationen eine seiner Constanten 3.8 oder 8.4 auf irgend eine Weise herausrechnen lässt. Dies gelingt ihm z. B. bei den Chinaalkaloiden (Heft 1, 32 und Heft 2, 204) auf folgende Weise:

	Lösung in Salzsäure	Lösung in Alkohol
	Mol.-Rot.	Mol.-Rot.
Chinamin	367 = 2.48.3.82	327.6 = 7.12.3.90
Cinchonidin	554 = 3.48.3.85	324 = 7.12.3.86
Conchinamin	715 = 4.48.3.72	641 = 14.12.3.82
Cinchonin	761 = 4.48.3.96	656.5 = 14.12.3.91
Chinin	905 = 5.48.3.77	550.8 = 12.12.3.82
Chinidin	1056 = 6.48.3.67	827.5 = 18.12.3.83

Dass Rechnungen dieser Art, welche Hr. Thomsen S. 204 „einfache Relationen“ nennt, nichts weiter als Zahlenspielerereien sind, welche jeder wissenschaftlichen Begründung entbehren, wird jeder Unbefangene zugeben. Ausserdem weichen die erhaltenen Quotienten in den meisten Fällen von der wahren Constante 3.8 so erheblich ab, dass wenn man mit Hilfe der letzteren die specifischen Drehungen der Substanzen berechnet, dieselben mit den Beobachtungen auf keine zulässige Weise mehr übereinstimmen. Wenn ferner das Thomssensche Gesetz richtig wäre, so müssten z. B. Conchinamin und Cinchonin genau gleiche Molekular-Rotation haben, was ebenfalls mit den Beobachtungen im Widerspruche steht.

Hr. Thomsen hätte Gelegenheit gehabt, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel genau zu prüfen, und zwar bei einer Anzahl in dieser Hinsicht ausführlich untersuchter Substanzen (Terpentinöl, Nicotin, Aethyltartrat und Campher. Optisches Drehungsvermögen, S. 62—83). Dies ist nicht geschehen. Es sind nämlich weder einfache noch complicirte Beziehungen nachzuweisen.

III. Meine frühere Behauptung, dass ebenso wie die gewählten Beobachtungen auch die von Thomsen ausgeführten Rechnungen vollständig willkürlich sind, muss ich wiederholen. Es ergibt sich dies zum Theil schon aus dem Vorstehenden, noch mehr aber aus dem Verfahren, durch welches die sogenannten Gesetze und Constanten abgeleitet worden sind. Hr. Thomsen sagt zwar wörtlich: „Auf welche Weise ich zu dem von mir aufgestellten Gesetze gelangt bin, ist eine verhältnissmässig untergeordnete Frage.“ Meines Erachtens sind alle exacten Naturforscher darüber einig, dass die strenge Angabe des Weges, welcher zu einem Gesetze geführt hat, für dessen Begründung ganz unerlässlich ist, und dass ferner die Beobachtungen, auf welche sich dasselbe stützt, an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen dürfen. Hr. Thomsen giebt nun den Gang seiner „Entdeckungen“ S. 809 an. Er findet zunächst, dass die Molekularrotationen von Rohrzucker, Milchzucker und Dextrose in verdünntesten wässrigen Lösungen sich durch 12, 10 und 5 mal 19 ausdrücken lassen. Dieses bloss auf drei Substanzen sich stützende „Gesetz der einfachen Beziehungen“ stimmt aber, wie schon oben erwähnt, nicht mehr, sowie die wahren Drehungsconstanten zu Grunde gelegt werden. Sodann wird Heft 2, S. 134, eine Sammlung von 50 ganz unvollständig untersuchten Kohlehydraten nebst Derivaten derselben aufgeführt, deren Molekularrotationen zwischen den Zahlen 61 und 669 schwanken und die sich als Produkte von 3 bis 36 mal 19 (d. h. 18.1 bis 20.3) darstellen lassen. Hr. Thomsen meint, dass solche Uebereinstimmungen nicht dem Zufalle zugeschrieben werden können. Nun kann aber jede Reihe von Zahlen mehr oder minder annähernd in Multipla irgend einer Constanten aufgelöst werden, und

zwar geht dies bekanntlich um so besser, je kleiner man die letztere wählt. Statt der Zahl 19 würde sich ebenso gut eine andere herausrechnen lassen. Ausserdem verliert das obige Resultat alle Bedeutung, wenn man bedenkt, dass die zu Grunde gelegten specifischen Drehungen sich auf die verschiedensten Concentrationen beziehen und bei vielen der betreffenden Substanzen noch einer grossen Variation fähig sind. Es lässt sich daher nicht rechtfertigen, solche einzelne Beobachtungen zur Ableitung von Gesetzen zu benutzen. Wenn Hr. Thomsen (Heft 6, S. 813) meint, es liege schon jetzt ein so grosses Beobachtungsmaterial bezüglich des optischen Drehungsvermögens vor, dass man wohl Speculationen vornehmen dürfe, so ist darauf zu bemerken, dass in Wirklichkeit unter den circa 300 aktiven Kohlenstoffverbindungen bis jetzt bloss 7 bekannt sind, deren specifische Rotation im reinen Zustande, sowie in allen möglichen Verdünnungen mit verschiedenen Lösungsmitteln untersucht worden ist. Diese sind: Weinsäure (Biot), Rohrzucker (Schmitz u. Tollens), Dextrose (Tollens), Terpentinöl, Nicotin, Aethyltartrat und Campher (Landolt). Bei allen übrigen activen Substanzen existiren bloss Bestimmungen, welche sich auf eine beschränkte Zahl von Concentrationen und Lösungsmitteln beziehen; in vielen Fällen, namentlich bei den Kohlehydraten, kennt man sogar nur eine einzige Beobachtung.

Die Ableitung der Constante 8.4 habe ich schon in meiner ersten Kritik gerügt, und wie sehr meine Erwartungen bezüglich der für Asparagin und Asparaginsäure gewählten specifischen Drehungen gegründet waren, geht aus der in diesem Hefte sich findenden Arbeit des Hrn. Armand Becker noch schlagender hervor.

Hr. Thomsen hält seine sogenannten Gesetze für einfach. Ich glaube nicht, dass, wenn man eine Constante mit Factoren multiplicirt, die bis 36 und höher gehen, sich in diesem Falle noch von einfachen Beziehungen sprechen lässt. Noch weniger ist dies der Fall, wenn zwei Constanten angewandt und Formeln wie: $n \cdot n' \cdot 3.8 + 8.4$ (Chinasäure. Heft 1, 30) oder $n \cdot 8.4 + n' \cdot 3.8$ (Tartrate. Heft 1, 34) benutzt werden. Wie wenig Sinn aber auch die einfachen Formeln $n \cdot 8.4$ oder $n \cdot 3.8$ haben, sowie die Multipla grösser werden, zeigt der Umstand, dass ausser dem optischen Drehungsvermögen jede beliebige andere Zahlenreihe, wie z. B. Atomgewichte, Siedepunkte, Schmelzpunkte oder selbst Börsencourse, sich mittelst derselben berechnen lässt. Ich erlaube mir hier nur die Atomgewichte anzuführen.

Alkoholconstante 3.8.		Amidconstante 8.4.	
Fluor	19 = 5 × 3.80	Cobalt	58.6 = 7 × 8.37
Natrium	23 = 6 × 3.83	Yttrium	93 = 11 × 8.45
Zink	64.9 = 17 × 3.82	Zinn	117.8 = 14 × 8.41
Brom	79.8 = 21 × 3.80	Jod	126.5 = 15 × 8.44
Strontium	87.2 = 23 × 3.79	Erbium	169 = 20 × 8.45
Molybdän	95.6 = 25 × 3.82	Wolfram	184 = 22 × 8.36
Palladium	106.2 = 28 × 3.79	Quecksilber	199.8 = 24 × 8.33
Zinn	117.8 = 31 × 3.80	Thallium	203.6 = 24 × 8.48
Antimon	122 = 32 × 3.81	Wismuth	210 = 25 × 8.40
Jod	126.5 = 33 × 3.83	Mittel	8.41
Caesium	133 = 35 × 3.80		
Baryum	136.8 = 36 × 3.80		

Die Atomgewichte der übrigen Elemente können leicht mittelst einer der obigen zweigliedrigen Formeln berechnet werden.

Was schliesslich die Bemerkung des Hrn. Thomsen betrifft, ich hätte in meiner Kritik ganz von der chemischen Seite der Frage abgesehen, so ist dieselbe unverständlich, denn es folgt in der Erwiderung gar nichts, was auf diesen Mangel Bezug hätte. Wenn etwa der Einfluss der freien Valenzen auf die Drehung oder die Bildung von Verbindungen der activen Substanzen mit dem Lösungsmittel gemeint sein sollte, so ist es allerdings besser, darüber zu schweigen, da alle Beweise über diese Punkte fehlen.

Auf Grund des Obigen wiederhole ich meine frühere Behauptung: „dass die von Thomsen aufgestellten Gesetze vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren.“

195. G. L. Ciamician: Ueber Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben die von Körner vorgeschlagene Pyridinformel ausserordentlich wahrscheinlich gemacht, so dass man jetzt wohl die Pyridinreihe mit der Benzolreihe vergleichen kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich auch vom Pyrrol eine ähnliche Reihe von Verbindungen werde ableiten lassen, obwohl noch bis vor ganz kurzer Zeit nur äusserst wenig Repräsentanten derselben bekannt waren. Weidel und ich haben vor einem Jahre in diesen Berichten¹⁾ die zwei ersten wirklichen Homologen des Pyrrols be-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 65.