

Mittheilungen.

1. Richard Přibram: Ueber Rotationsänderungen der Weinsäure in gemischten Lösungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Czernowitz.]

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich kann die Rotation der Weinsäure durch die Gegenwart verschiedener optisch inactiver Substanzen in erheblichem Grade alterirt werden. Ich habe diese Thatsache in einer früheren Abhandlung¹⁾ durch eine Reihe von Beispielen erläutert und gezeigt, wie sich dieses Verhalten zur quantitativen Ermittlung vieler optisch inactiver Substanzen mittelst des Polaristrobometers verwerthen lässt.

Es hat sich ferner gezeigt, dass in manchen Fällen die Drehung vollkommen aufgehoben werden, ja selbst Umkehrung der Drehungsrichtung sich bemerkbar machen kann. In letzterer Beziehung ist der Einfluss der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe besonders auffallend.

In Folgendem will ich zunächst die Ergebnisse von Versuchen mittheilen, die mit Lösungen gewonnen wurden, welche 5 pCt. Weinsäure in gleichen Theilen Aethylalkohol und aromatischem Kohlenwasserstoff gelöst enthielten.

Als Vergleichsflüssigkeit diente eine Lösung von 5 g Weinsäure in 100 Theilen Aethylalkohol. Da zu diesen Versuchen derselbe Apparat in Anwendung kam, welchen ich bei meinen früheren Untersuchungen benutzte und auch die Versuchsanordnung die gleiche blieb, so glaube ich überflüssige Wiederholungen vermeiden und auf meine früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand verweisen zu können²⁾.

2 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm ³ Lösung		Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20} für l = 2 dm
	Weinsäure g	Kohlenwasserstoff cm ³	
40 cm ³ Aethylalkohol	5	0	+ 0.379
20 » » + 20 cm ³ Benzol	5	50	— 0.411
20 » » + 20 » Toluol	5	50	— 0.619
20 » » + 20 » Xylol	5	50	— 0.652
20 » » + 20 » Cymol	5	50	— 0.791

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien. Mathem.-naturw. Klasse, Bd. XCVII, Abth. II, Juni 1888.

²⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Wien. Mathem.-naturw. Klasse, Bd. XCVII, 377 und 461.

Die durch Benzol und seine Homologen hervorgerufene Linksdrehung der Weinsäure ist, wie man sieht, ziemlich erheblich und im Allgemeinen zeigt sich, dass sie mit steigendem Moleculargewicht des Kohlenwasserstoffs zunimmt. Die Differenzen ergeben jedoch keine Regelmässigkeit. Noch erheblicher wird die Linksdrehung, wenn man statt der Kohlenwasserstoffe Substitutionsproducte derselben, welche an Stelle von Wasserstoff Chlor oder Brom enthalten, in Anwendung bringt, wie dies folgendes Beispiel zeigt:

$$\alpha_D^{20} \text{ für } l = 2 \text{ dm}$$

Eine 50 pCt. Toluol enthaltende alkoholische Weinsäurelösung (5 pCt. Weinsäure) ergab — 0.619

Eine 50 pCt. Monochlortoluol enthaltende alkoholische Weinsäurelösung (5 pCt. Weinsäure) ergab — 0.809

Während so der Eintritt von Chlor und auch von Brom für Wasserstoff seine Wirkung im Sinne einer weiteren Herabminderung der Drehung der Weinsäure geltend macht, wird auffallender Weise durch Einführung der Nitrogruppe eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne erzielt. Aus nachfolgender Zusammenstellung kann man ersehen, dass die durch die aromatischen Kohlenwasserstoffe herbeigeführte Herabminderung der Drehung wesentlich bedeutender ist, als die durch die Nitroderivate derselben hervorgerufene. In die Tabelle ist auch Bromäthyl und Nitroäthan aufgenommen, bei deren Wirkung sich ebenfalls ein Gegensatz zu erkennen giebt.

2 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm ³ Lösung		Beobachteter Drehungswinkel α_D^{20}
	inactiver Subst. cm ³	Weinsäure g	
40 cm ³ Aethylalkohol	0	5	+ 0.379
20 » » + 20 cm ³ Benzol	50	5	— 0.411
20 » » + 20 » Mononitrobenzol	50	5	+ 0.317
20 » » + 20 » Toluol	50	5	— 0.619
20 » » + 20 » Mononitrotoluol	50	5	— 0.069
20 » » + 20 » Monochlorbenzol	50	5	— 0.809
20 » » + 20 » Bromäthyl	50	5	— 0.362
20 » » + 20 » Nitroäthan	50	5	+ 0.309

Substanzen, welche die Amidogruppe enthalten, bedingen eine mitunter recht bedeutende Erhöhung der Rotation der Weinsäure. Ich habe dies in meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand bereits für Glycocoll und Alanin dargethan und bin in der Lage, nun einige weitere Beispiele anzufügen.

Folgende Tabelle enthält die bei Anwendung wechselnder Mengen von Harnstoff enthaltenen Zahlen:

	In 100 cm ³ Lösung Harnstoff g	α_D^0 für l = 2 dm	Differenz	$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l \cdot c}$
	0	2.582		13.750
100 cm ³ der einzelnen	4	2.785	+ 0.203	14.831
Lösungen enthielten	8	3.026	+ 0.241	16.115
9.389 g Weinsäure	12	3.243	+ 0.217	17.270
	16	3.445	+ 0.202	18.346

Die Zahlen zeigen deutlich die durch die Gegenwart von Harnstoff veranlasste Erhöhung der Drehung der Weinsäure, und man erkennt ferner, dass mit steigendem Harnstoffgehalt der Lösung, der Drehungswinkel ziemlich regelmässig zunimmt. Diese Zunahme lässt sich etwa durch die Formel

$$\alpha_D = 2.582 + 0.0515 x + 0.0002313 x_2$$

ausdrücken, wenn x den jeweiligen Procentgehalt an Harnstoff bedeutet. Die Uebereinstimmung der nach dieser Formel berechneten Werthe für α_D mit den beobachteten ist eine ganz zufriedenstellende:

Procente an Harnstoff	α_D beobachtet	α_D berechnet	Differenz
0	2.852	2.852	—
4	2.785	2.792	+ 0.007
8	3.026	3.009	— 0.017
12	3.243	3.233	— 0.010
16	3.445	3.465	+ 0.020

Recht bedeutend ist auch die durch Anilin hervorgerufene Erhöhung der Drehung der Weinsäure, wie folgender Versuch ergibt:

4 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm ³ Lösung		α_D^0 für l = 2 dm
	Weinsäure g	Anilin cm ³	
40 cm ³ Wasser	10	—	+ 2.624
37.4 cm ³ Wasser + 1.6 cm ³ Anilin	10	4	+ 4.642

Ich möchte zum Schlusse noch eines bemerkenswerthen Resultates gedenken, welches bei Anwendung von Pyridin erhalten wurde. Da das Pyridin in Wasser sehr leicht löslich ist, so eignet es sich ganz besonders, um den Einfluss einer inactiven Substanz bis in die höchsten Concentrationen zu verfolgen. Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt, die eine mit Lösungen von 10 pCt. Weinsäuregehalt, die andere mit Lösungen, welche ca. 5 pCt. Weinsäure enthielten:

I. Versuchsreihe.

4 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm ³ Lösung		α_D^{20} für l = 2 dm	[α] _D
	Wein- säure g	Pyridin cm ³		
40 cm ³ Wasser	10	—	+ 2.624	13.12
38.4 » » + 1.6 cm ³ Pyridin	10	4	+ 4.970	24.85
20 » » + 20 » »	10	50	+ 10.056	50.28

II. Versuchsreihe.

1.946 g Weinsäure enthalten in	In 100 cm ³ Lösung		α_D^{20} für l = 2 dm	[α] _D
	Wein- säure g	Pyridin cm ³		
40 cm ³ Wasser	4.8662	0	+ 1.402	14.405
30 » » + 10 cm ³ Pyridin	4.8662	25	+ 4.466	45.888
20 » » + 20 » »	4.8662	50	+ 4.764	48.950
18 » » + 22 » »	4.8662	55	+ 4.816	49.484
16 » » + 24 » »	4.8662	60	+ 4.707	48.364
10 » » + 30 » »	4.8662	75	+ 4.066	41.778
0 » » + 40 » »	4.8662	100	+ 1.845	18.957

In beiden Reihen ist die durch die Gegenwart von Pyridin hervorgerufene Erhöhung der Rotation der Weinsäure deutlich ausgeprägt. Aus der zweiten Versuchsreihe ergibt sich aber noch das bemerkenswerthe Resultat, dass das Drehungsvermögen im 1. Intervall (d. i. bis zu 25 pCt. Pyridingehalt) am bedeutendsten zunimmt, dass dann weiter eine geringere Zunahme erfolgt, bis die Lösung etwa 55 pCt. Pyridin enthält. Bei dieser Concentration ungefähr ist das Maximum der Erhöhung erreicht und von da ab findet wieder eine Abnahme des Drehungsvermögens statt, jedoch so, dass auch die Lösung von Weinsäure in reinem Pyridin noch immer eine deutliche Rechtsdrehung zeigt.

Aehnliche Verhältnisse hat Th. Thomson¹⁾ gefunden, als er Weinsäure mit Natronlauge neutralisirte. Er constatirte, dass das Drehungsvermögen, nachdem es ein Maximum erreicht, bei weiterem Zusatz von Natronlauge wieder abnehme, und zwar so erheblich, dass Lösungen, welche 4—6 pCt. Weinsäure und bis 39 Moleküle Natronlauge enthielten, bereits Linksdrehung zeigten.

Ueberblickt man die bisher gewonnenen Resultate, so lässt sich unschwer erkennen, dass alle jene Substanzen, welche basischer Natur sind und mit Weinsäure leicht Salze geben, die Drehung derselben erhöhen. Der Einfluss, welchen dieselben üben, könnte somit auf Salzbildung zurückgeführt werden. In allen anderen Fällen bedingen die zugefügten optisch inactiven Substanzen eine Herabminderung der Drehung, die in einzelnen Fällen bis zum Verschwinden der Drehung, ja selbst bis zu einer Umkehrung der Rotationsrichtung fortschreitet. Wenn nun auch für einige dieser Substanzen die Möglichkeit einer Verbindung mit Weinsäure zugegeben werden soll, so ist eine solche nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse doch bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeschlossen. Aber gerade diese sind es, welche die erheblichste Linksdrehung der Weinsäure herbeiführen. Ich habe nun in einer früheren Abhandlung²⁾ bereits angedeutet, dass innerhalb homologer Reihen der Grad der Herabminderung der Drehung der Weinsäure bis zu einer gewissen Grenze von dem Moleculargewicht der einwirkenden Substanz abhängig ist.

Die im Vorhergehenden erörterten Thatsachen bieten eine Bestätigung dieser Vermuthung, denn es ergibt sich ganz deutlich, dass der die Linksdrehung bewirkende Einfluss der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit dem Moleculargewicht derselben zunimmt und es scheint also, dass es sich bei dem ganzen Vorgang um eine Massenwirkung der Moleküle handelt.

Einer derartigen Anschauung haben bereits Landolt³⁾ und van't Hoff⁴⁾ bei Besprechung der Ursachen der Veränderung des Rotationsvermögens Ausdruck verliehen und auf Grund meiner früheren Erörterungen⁵⁾ wird man vielleicht eine Vorstellung gewinnen können, wie die Gegenwart inactiver, zu Folge ihrer Masse kräftig anziehend wirkender Moleküle die Structur gleichzeitig vorhandener activer Moleküle zu ändern vermag, so dass es dadurch zu einem Wechsel in der Rotationsrichtung kommen kann.

1) Journ. für prakt. Chem. 34, (N. F.), 81 und 35, 145.

2) Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Bd. XCVII, pag. 471, 476 und 478.

3) Optisches Drehungsvermögen 1879, pag. 59.

4) Etudes de dynamique chimique, pag. 34—42.

5) Diese Berichte XX, 1843.

In jenen Fällen, wo die Aenderung des Rotationsvermögens der Weinsäure bis zu einem Maximum fortschreitet, um von da ab wieder eine Umkehrung zu erfahren (wie bei Gegenwart von Pyridin und von Natronlauge) könnte man annehmen, dass bis zu dieser Grenze noch Salzbildung erfolgt ist, dann aber die Wirkung der freien inactiven Moleküle auf das gebildete Salz in dem früher angedeuteten Sinne zur Geltung kommt.

Czernowitz, im November 1888.

2. Gerhard Krüss und F. W. Schmidt: Untersuchung über das Kobalt und Nickel.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Clemens Zimmermann's eingehenden Untersuchungen über Kobalt und Nickel¹⁾ kommen diesen Elementen verschieden grosse Atomgewichte, die Werthe $\text{Co} = 58.74$ und $\text{Ni} = 58.56$, zu; es steht dieses in vollkommener Uebereinstimmung mit dem in der Classification der Elemente von D. Mendelejew und Lothar Meyer entwickelten Grundgedanken, dass die Eigenschaften der Elemente periodische Functionen ihrer Atomgewichte sind.

Gegen dieses Prinzip sprachen bis dahin die Resultate der von W. J. Russell²⁾ und Clemens Winkler³⁾ ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen von Kobalt und Nickel, welche für beide Elemente gleiche Werthe ergeben und wegen der grossen und guten Uebereinstimmung der einzelnen Versuche bis auf Zimmermann's Untersuchungen Zutrauen gefunden hatten⁴⁾.

Die Winkler'sche Methode besteht darin, dass man Goldchlorid- oder besser Natriumgoldchloridlösung durch gewogene Mengen von Kobalt, beziehungsweise Nickel, in Gold und die Halogenverbindungen dieser beiden Elemente umsetzt und so die Atomgewichte derselben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 324.

²⁾ Journ. of the Chemical Society [2] 1, 51 und 61; [2] 7, 494; Chem. News 20, 20; Ann. Chem. Pharm. 126, 330—335.

³⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 6, 22.

⁴⁾ Siehe die Lehrbücher von Roscoë und Schorlemmer, Gmelin-Kraut, V. v. Richter, Ausgaben vor 1886.