

108. O. Sule: Eine Erörterung.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu [dem in Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 687 veröffentlichten Referate über unsere Arbeit: »Ueber einige Anwendungen¹⁾ des Raou t scenen]Gesetzes bei dem Siedepunkte von Lösungen« erlauben wir uns folgende Erörterung hinzuzufügen:

Es ist gefunden worden, dass sich alkoholische Lösungen von Rhamnose zum polarisirten Lichte ganz anders verhalten als die wässrigen Lösungen; letztere zeigen eine Rechtsdrehung, erstere eine Linksdrehung. Es war daher wünschenswerth, das Verhalten beider Klassen von den genannten Lösungen auch in ebullioskopischer Hinsicht zu prüfen. Es ergab sich dabei wirklich ein merkbarer Unterschied, nämlich der, dass die methyl- und äthylalkoholischen Lösungen einen entschieden grösseren Werth für das Moleculargewicht des gelösten Körpers zeigten, als der Rhamnose in Wasser und Isopropylalkohol zukommt. Bevor dieser Beobachtung Rechnung getragen werden dürfte, wurde das Verhalten von Wasser gegen Aethyl- und Isopropylalkohol studirt. Bis zu einem gewissen Verhältniss von Aethylalkohol, resp. Isopropylalkohol wurde eine Depression der Siedepunkte der niedriger siedenden Alkohole beobachtet. Da hier also eine Uebereinstimmung des Verhaltens der beiden Alkohole stattfindet, kann man, wo sich ebullioskopisch Verschiedenheiten der betreffenden Lösungen zeigten, auf eine reelle Ursache dieser Verschiedenheiten schliessen. Da trotz der gefundenen Depression von Siedepunkt durch Wasser bei dem Aethylalkohol höhere, bei dem Isopropylalkohol normale Werthe für das Moleculargewicht der Rhamnose gefunden sind, konnten wir auf einen verschiedenen Charakter der äthylalkoholischen und isopropylalkoholischen Lösung der Rhamnose schliessen, und unter der Voraussetzung, dass die oben angeführten Prämissen über das optische Verhalten von Lösungen derselben richtig sind, eine Rechtsdrehung für die isopropylalkoholische Lösung vorhersagen. Diese Voraussetzung wurde durch das Experiment bestätigt. Die isopropylalkoholische Lösung verhält sich polariskopisch der wässrigen Lösung gleich.

Es bleibt die Frage übrig nach der Ursache dieser Erscheinung. Die Entstehung von Rhamnosalkylaten war die wahrscheinlichste und einfachste Erklärung. Rhamnosalkylate sind in alkoholischen Lösungen beständig, sie werden durch Alkohol nicht dissociirt, während Rhamnosehydrat z. B. durch Amylalkohol dissociirt wird, indem Wasser abdestillirt. Für die Wahrscheinlichkeit der Existenz der Verbindungen

¹⁾ Durch ein Versehen ist in dem Titel unserer Abhandlung »Anwendungen« statt »Abweichungen« geschrieben.

von Alkoholradicalen mit der Rhamnose und von der Linksdrehung derselben in alkoholischen Lösungen können endlich mehrere Belege angeführt werden. Zuerst erwähnen wir das von B. Rayman zuerst erhaltene, in Aether lösliche Rhamnosamylat (diese Berichte 21, 2546) und neuerdings die von E. Fischer (diese Berichte 26, 2400) dargestellten condensirten Verbindungen der Alkohole mit verschiedenen Zuckerarten. Wir haben uns überzeugt, dass das nach E. Fischer (l. c.) dargestellte Aethylrhamnosid in alkoholischer Lösung wirklich eine Linksdrehung besass. Auch Jacobi (Ann. d. Chem. 272, 41) gelangte bei seiner Untersuchung über Birotation von verschiedenen Zuckerlösungen zu der Annahme, dass die betreffenden Substanzen mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen, z. B. mit Wasser Hydrate bilden. Eine Analogie zwischen Hydraten und Alkoholaten ist hier offenbar kaum verkennbar. Später gelangte zu einer ähnlichen Schlussfolgerung P. Freundler (Compt. rend. 117, Ref. 556, diese Berichte 26, 751, 923) in seiner Arbeit: »Einfluss einiger Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen«. Auch er fand, dass »zur Bestimmung der normalen Werthe von $[\alpha]_D$ nur solche Lösungen benutzt werden können, in welchen der kryoskopischen oder ebullioskopischen Prüfung zufolge das Molekül der betreffenden Substanz unverändert enthalten ist.

Was das Verhalten der Säuren der Fettreihe und ihrer Ester in siedender Benzollösung betrifft, sollte unsere Untersuchung nur als eine Ergänzung der schon früher kryoskopisch erhaltenen Resultate betrachtet werden, ohne alle Ansprüche auf irgend welche Priorität. Wir wollten nur erforschen, ob die isologen Glieder der Säurereihen $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$ (welche letztere hohe Schmelzpunkte bei gleichen Siedepunkten aufweisen) kryoskopisch sich gleich oder verschieden verhalten, und dies hat vor uns unter diesem Gesichtspunkte niemand gethan.

Es soll endlich wegen der Meinung von G. Baroni (Gazz. chim. 23, 2, 249), als wenn die von uns beobachteten Anomalien auf eine Nichtberücksichtigung der Barometercorrection zurückzuführen seien, ausdrücklich bemerkt werden, dass bei jeder Versuchsreihe die Constanz des Barometerstandes controlirt wurde.
