

Limen, welches ebenfalls 3 Moleküle Salzsäure addirt und ein bei 79—80° schmelzendes Trichlorhydrat lieferte. Durch die Schmelzprobe wurde festgestellt, dass das aus dem Oel von Piper Volkensii dargestellte Sesquiterpentrichlorhydrat mit dem aus Limetteöl zu erhaltenden identisch ist. Burgess und Page geben auch an, dass das Limen 6 Atome Brom addirt. Sie haben das Hexabromid aber nicht in reinem Zustande, wie oben beschrieben, isolirt.

Andere Stoffe als Limen und die Verbindung  $C_{11}H_{12}O_3$  konnten in der Fraction, Sdp. (15 mm) 135—148°, nicht aufgefunden werden. Letztere dürfte demnach zu etwa  $\frac{1}{3}$  aus Limen und  $\frac{2}{3}$  aus  $C_{11}H_{12}O_3$  bestehen, sodass das Oel von Piper Volkensii annähernd 25 pCt. Limen und 45 pCt.  $C_{11}H_{12}O_3$  enthält.

Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer. Chemische Fabrik zu Holzminden.

### 93. P. Walden: Ueber den Zusammenhang zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen eines gelösten activen Körpers.

(Eingegangen am 6. Februar 1906.)

In dem von mir im December 1904 vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag »über das Drehungsvermögen optisch activer Körper«<sup>1)</sup> habe ich unter anderem auch die Frage nach dem etwaigen Zusammenhang zwischen den Aenderungen der Molekulargrösse und des Drehungsvermögens gelöster Stoffe beleuchtet. »Die Association könnte in dreierlei Weise die Drehung beeinflussen: 1. es ist denkbar, dass ihre Wirkung gleich null ist; 2. die Wirkung ist vorhanden, und die Wechselbeziehung ist eine einfache, indem der Einfluss auf die Drehung um so grösser ist, je grösser die Association ist, oder 3. die Wirkung wird complicirt durch andere, mit der Association parallel laufende Factoren. Von diesen Eventualitäten ist durch die bisherigen Versuche die zweite widerlegt und die erste sehr wahrscheinlich gemacht« (S. 383). Um eigenes Material zur Klärung dieser Fragen herbeizuschaffen, wurden von mir fünf active Ester in verschiedenen Solventien bei verschiedenen Temperaturen auf das Drehungsvermögen untersucht — parallel wurden auch die Molekulargrössen ebullioskopisch ermittelt. Nach tabellarischer Mittheilung dieser Daten leitete ich folgende Schlüsse ab:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 345 [1905].

3. »Es besteht ein Zusammenhang zwischen der osmotisch ermittelten Molekulargröße des gelösten activen Körpers und seiner Drehungsgröße in dem betreffenden Solvens« (S. 389);

4. »die Wechselbeziehung zwischen dem Associationsgrad und Drehungsvermögen äussert sich jedoch in keinem einfachen Parallelismus, indem constitutive Factoren beider Lösungsgenossen einen sichtbaren Einfluss ausüben — hierbei kommt dem Chloroform eine besonders charakteristische Rolle zu« (S. 389) . . .

»Die Association der gelösten, activen Molekeln übt demnach sicherlich einen Einfluss auf die Drehungsgröße aus; der Polymeriegrad muss daher bei einer Deutung der Rotationsänderungen in Betracht gezogen werden — nur darf der Polymerisirung bezw. Entpolymerisirung der activen Molekeln nicht die einzige oder maassgebende Rolle beigemessen werden« (S. 390).

Die eben citirten Sätze geben meine damals geäusserten Ansichten wieder; mit äusserster Vorsicht und um jede Missdeutung von vornherein auszuschliessen, gedachte ich zu zeigen, dass der Associationsgrad der gelösten optisch-activen Substanz nicht ohne Rückwirkung auf die Drehungsgröße ist, bezw. dass ein causaler Zusammenhang zwischen Molekular- und Drehungs-Größe eines gelösten Körpers existirt, welcher jedoch nicht in einem einfachen Parallelismus sich äussert, sondern von der Natur beider Lösungsgenossen mitbestimmt und mehr oder weniger complicirt wird.

Das December-Heft der »Berichte« enthält nun eine kritische Studie von T. S. Patterson<sup>1)</sup>, in der eine vollkommene Ablehnung meiner oben formulirten Ansichten versucht wird. Indem ich im Interesse der Sache jede Kritik dankbar annehme, leite ich zugleich für mich die Pflicht ab, auf die Beweisführung meines Kritikers einzugehen.

Zu allererst muss ich constatiren, dass Patterson's umfangreiche Mittheilung kein neues experimentelles Material bringt, sondern ausschliesslich mit meinen Daten operirt: ich werde mir daher erlauben, diese Daten nachstehend ausführlicher wiederzugeben, als dies in meinem Vortrage geschehen konnte.

Die Einwände Patterson's betreffen zum geringeren Theil meine Versuchsergebnisse und Arbeitsmethode, zum Haupttheil jedoch meine Schlussfolgerungen. Zur ersteren Kategorie gehören seine Bemerkungen hinsichtlich der Wahl der Vergleichstemperaturen, die ich als unwesentlich bei Seite lasse, sowie seine Kritik der von mir gewählten Concentrationen. Patterson macht den Einwand, dass Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen mit der Concentration  $c = 17$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 4090 [1905].

keine theoretische Berechtigung mehr haben« (S. 4091, 4095), sowie dass »die ebullioskopisch in einer 16.92-proc. Lösung ermittelte Zahl  $M$  . . . bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse als wahres Molekulargewicht nicht in Betracht kommen kann« (S. 4093). Dazu sei erstens bemerkt, dass die von mir benutzten maximalen Concentrationen factisch zwischen  $p = 6-17$  (bezw. 24) schwanken; zweitens bestätige ich, dass auch mir der Umstand bekannt ist, 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 Concentrationen zur Ermittlung der Molekulargewichte zu verwenden. Hr. Patterson möge z. B. nur die klassischen Messungen von E. Beckmann<sup>1)</sup> durchblättern, um sich zu überzeugen, wie dieser Meister ohne Bedenken Concentrationen bis zu  $p = 20-28$  benutzt und hierbei Molekulargrössen ermittelt, die um so mehr »in Betracht kommen«, als sie selbst für zahlreiche Halbelektrolyte constant bleibende und den theoretischen gleichkommende Werthe liefern.

»Bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse«, bezw. unserer Erfahrungen in der Molekulargewichtsbestimmung kommen daher die in concentrirten 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. Die in meinem Vortrage besonders hervorgehobenen Factoren (bezw. die chemische Valenzwirkung zwischen lösendem und gelöstem Stoff) treten aber nach den Massenwirkungsgesetzen gerade in concentrirten Lösungen zu Tage. Je geringer die wirksame Masse des optisch-activen Stoffes, um so weniger Abweichungen vom additiven Schema wird die Lösung aufweisen, und wir nähern uns einer physikalischen Mischung.

Thatsächlich löst sich ein und derselbe Ester sehr ungleich in den verschiedenen von mir benutzten Solventien — thatsächlich treten bei concentrirteren Lösungen deutliche Wärmetönungen und Aenderungen der Volumen (des spec. Gewichts) auf. Da die Drehungsgrösse sowohl von der Masse, als auch von der Natur, Bindungsart und räumlichen Anordnung der vier am asymmetrischen Kohlenstoffatome befindlichen Elemente oder Radicale abhängt, da ferner beim Lösungsvorgang chemische Kräfte mitwirken, dabei die Bindungsverhältnisse und die räumliche Configuration beeinflussen, so lag der Schluss meinerseits sehr nahe, die in den verschiedenen Lösungsmitteln auf-

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. für phys. Chem. 6, 437 ff. [1890]: 46, 860 [1903].

tretenden Abweichungen der Rotationsregelmässigkeiten auf »constitutive Factoren beider Lösungsgenossen« zurückzuführen. Patterson verurtheilt diesen Deutungsversuch und sagt (S. 4094): »Diese Methode, Schwierigkeiten (d. h. Widersprüche zwischen Molekulargewicht und Drehungsgrösse) aus dem Wege zu räumen, kann nicht als eine den hier behandelten Fall zufriedenstellende Erklärung angesehen werden.« Zu meinen Gunsten will ich einen Forscher citiren, der die Abweichungen in der Beziehung zwischen Rotation und Molekularlösungsvolumen ebenfalls durch constitutive Factoren erklärt: »a number of exceptions must be recognised, and these may perhaps turn out ultimately to be due to the effect of constitutive differences in the solvents, for it can scarcely be expected that this factor in entirely without influence.« Dieser competente Forscher ist — Patterson<sup>1)</sup> selbst. Molekulargewicht in Lösung und Molekularlösungsvolumen sind ja so eng miteinander verknüpft, dass sie wohl der analogen Behandlung unterliegen dürften. Dass derselbe Forscher einen befriedigenden Versuch, »den constitutiven Einfluss beider Lösungsgenossen »sichtbar« zu machen« vermisst (S. 4099 f.), vermag ich nur durch ein »Nichtsehenwollen« seinerseits zu erklären; in meinem Vortrage habe ich (z. B. S. 406 ff.) die Ursachen dieser constitutiven Einflüsse discutirt und die mannigfaltigen Molekularverbindungen der in Rede stehenden Lösungsmittel mit »indifferenten« Körpern kurz angedeutet; ich erinnere nur noch an die Leichtigkeit mit der Chloroform sich mit Sauerstoffverbindungen zu associiren vermag (z. B. Anschütz' Doppelverbindungen mit Tetra-Salicylid oder *o*-Kresotid), sowie an Freundler's Doppelverbindung des Benzols mit Weinsäuredipropylester. Hinsichtlich der Bedeutung dieser constitutiven Factoren kommt Patterson zu dem Schluss, dass »sie eine ganz erheblich wichtigere Rolle spielen, als sie nur irgendwie dem Associationsgrade zugeschrieben werden könnte« (S. 4100) — dieser Schluss ist jedoch nicht neu, da ich ihn schon in meinem Vortrage gezogen habe, wie aus meinen eingangs citirten Sätzen zuersehen ist.

Schliesslich muss ich constatiren, dass Patterson in dem Haupttheil seiner Abhandlung, d. h. in der Widerlegng meiner Ansichten ein durchaus originelles Verfahren einschlägt. Indem er von den oben citirten Schlüssen meines Vortrages nur den Satz 3 zum Ausgang seiner Kritik wählt und willkürlich den Satz 4 und den nächsten Satz fortlässt, zerstört er den logischen Zusammenhang meiner Schlussfolgerung. Von diesem Vordersatz ausgehend, construirt nun Patterson (auf S. 4090—4098) seinerseits Folgerungen über den Zusammenhang zwischen Association und Rotation, die er umständ-

<sup>1)</sup> Patterson, Journ. chem. Soc. 81, 1106 [1902].

lich an meinem Zahlenmaterial prüft und nicht bestätigt findet: »meine Behauptung wird dieserart vollkommen widerlegt! Als schwerstwiegendes Beispiel entnimmt Patterson meinen Messungen den Weinsäurediäthylester und benutzt ihn zu seiner Beweisführung. Die Zahlen lauten:

	CH <sub>3</sub> .OH	CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> .COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
M =	210	210	219	319
[α] <sub>D</sub> <sup>50</sup> =	+ 13.8°	+ 13.4°	+ 11.6°	+ 10.5°

Diese Zahlen begleitet Patterson mit folgenden Worten (S. 4093): »Diese Werthe . . . lassen keine Proportionalität zwischen dem Molekulargewicht und dem Drehungsvermögen erkennen« . . . Und weiter stellt er folgende Folgerungen auf: »Wenn nun ein causaler Zusammenhang zwischen Association und Rotation besteht, so dürfte doch erwartet werden, dass in einem Lösungsmittel, in welchem sich das Molekulargewicht rasch mit der Concentration ändert, auch das Drehungsvermögen sich ebenso rasch ändern sollte . . .« Diese Folgerungen sind an sich vollkommen richtig —, sie gehen von der Voraussetzung aus, dass die Molekulargrösse der einzige die Rotation bestimmende Factor ist; ganz analog ging die Guye'sche »Hypothese vom Asymmetrieproduct« von der einfachsten Annahme aus, dass die vier Massen der am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Radicale die Grösse und das Vorzeichen bestimmen. Wenn jedoch Patterson glaubt, mit diesen Folgerungen etwa meine Ansichten widerlegen zu wollen, so befindet er sich in einem unbegreiflichen Irrthum. Man wolle nur meine eingangs citirten Ansichten nachlesen, um sich zu überzeugen, dass ich nur bedingt einen Parallelismus, geschweige denn eine strenge Proportionalität, zwischen Molekulargewicht und Drehungsgrösse annehme: hierbei hebe ich ausdrücklich hervor, dass der Association nicht die einzige oder maassgebende Rolle beigemessen werden darf. Patterson's Schlussfolgerungen haben also mit meinen Ansichten nichts gemeinsam; was er mit vielem Scharfsinn widerlegt, sind also Patterson's eigene Behauptungen. Ich bedaure, dass er einem Missverständnisse zum Opfer gefallen ist.

Dieses Missverständniss documentirt sich auch in dem letzten Abschnitt seiner Abhandlung (S. 4100 f), wo er pro domo spricht und seine Ansichten über den Zusammenhang zwischen Rotation und Molekularlösungsvolumen gegen meine Bemerkungen vertheidigen zu müssen glaubt. — Indem ich in meinem Vortrage chronologisch die Deutungsversuche über die Rotationsänderungen in der Lösung durchgegangen bin — Versuche, die wesentlich physikalische Ursachen betrafen und nur den einen (activen) Bestandtheil der Lösung tan-

girten — und nachdem ich den Schluss gezogen habe, dass von den hierher gehörigen Factoren bisher nur die Molekulargrösse des activen Stoffes in Betracht zu ziehen sei (S. 393), wende ich mich der Bedeutung des zweiten Lösungsgenossen, d. h. des optisch-inactiven Lösungsmittels, zu und versuche, die chemische Seite des Lösungsphänomens zu beleuchten. Wiederum historisch vorgehend, komme ich (auf S. 395) zu dem bereits 1875 von Hesse hervorgehobenen und nachher ausführlich von Patterson bearbeiteten Problem der Rolle des Molekularlösungsvolums zu sprechen. Hierbei tritt naturgemäss die chemische Natur des Lösungsmittels in Action, und ein neuer, constitutiver Factor für die Aenderungen des Drehungsvermögens bietet sich uns dar. Indem Patterson diesen logischen Zusammenhang zerreisst, erweckt er durch sein Citat (S. 4100) den Eindruck, als ob ich keine andere Ursache, ausser der von mir hervorgehobenen Rolle der Molekulargrösse, zulasse! Nachdem ich der Versuche Patterson's Erwähnung gethan habe, unterlasse ich nicht den Hinweis, dass auch hierbei keine strenge Regelmässigkeit zu beobachten ist. Diese Bemerkung veranlasst nun Patterson (S. 4101) eine ausführliche Tabelle seiner Messungen über Drehungsvermögen und Molekularlösungsvolum des Weinsäurediäthylesters aufzuführen, um meinen Hinweis zurechtzustellen. Doch auch gegenwärtig sehe ich mich genöthigt, meine Ansicht beizubehalten. Erstens kann eine allgemein gültige Regelmässigkeit nicht an einem einzigen activen Object (Weinsäurediäthylester) bewiesen werden; zweitens müssen die Lösungsmittel mannigfaltigen Typen angehören (nicht allein den zwei homologen Reihen der Alkohole und Kohlenwasserstoffe); drittens muss der Zusammenhang für verschiedene Temperaturen (nicht allein für 20°) geprüft werden. Dass selbst unter den von Patterson gewählten einfachsten Versuchsbedingungen keine Harmonie unter den Messungsergebnissen erzielt werden kann, beweist ein Durchmustern der Tabelle (S. 4101). Um einzelne Facta namhaft zu machen, sei betont, dass sowohl der Weinsäurediäthylester selbst als auch seine Lösungen in Wasser, Glycerin, Benzol, *o*-Xylol und *p*-Xylol eine Discrepanz zeigen, sich also nicht glatt in die vermuthete Regelmässigkeit einfügen: diese Behauptung entlehne ich einem durchaus competenten Forscher, nämlich Patterson <sup>1)</sup> selbst, welcher zur Erklärung der Discrepanz die nicht ausreichende Genauigkeit bei der Bestimmung des Molekularlösungsvolums in unendlicher Verdünnung, sowie die Rolle der constitutiven Factoren heranzieht. Hiernach scheint mir, dass wiederum Patterson im Jahre 1905 das bekämpft, was er selbst 1902 ausgesprochen hat. — Es sei noch angefügt, dass die Zahl der Ausnahmen um so grösser wird, je mannigfaltiger die Zahl der

<sup>1)</sup> Patterson, Journ. chem. Soc. 79, 190; 81, 1107 [1902].

untersuchten activen Stoffe und je verschiedenartiger die benutzten Solventien sind<sup>1)</sup>).

Nachdem die durch Missverständnisse hervorgerufenen Schlussfolgerungen Patterson's als beseitigt betrachtet werden dürfen, will ich abschliessend noch bemerken, dass nach meiner Ansicht die von uns beiden bearbeitete Frage dem Wesen nach durch die gleiche Wechselbeziehung der Klärung zugeführt wird, eine Verschiedenheit daher nur in dem Ausdruck dieser Relation besteht. Die von mir bevorzugte und theoretisch begründete Molekulargrösse, wie sie durch die osmotischen Methoden erhalten wird, hängt für einen gegebenen Stoff naturgemäss ebenso von der Natur des Solvens und der Concentration ab, wie das von Patterson benutzte Traube'sche Molekularlösungsvolum; in beiden Fällen ist es die gegebene active Molekel, deren Grösse ermittelt und ausgedrückt werden soll, sei es osmotisch durch das Molekulargewicht, oder sei es durch das Molekularlösungsvolum. Dieser Zusammenhang tritt besonders hervor, wenn wir uns vorhalten, dass nach Traube<sup>2)</sup> zahlreiche organische Flüssigkeiten, z. B. in Methyl- und Aethyl-Alkohol gelöst, ein Molekularlösungsvolum aufweisen, das sehr angenähert gleich dem Molekularvolumen  $= \frac{M \text{ (Molekulargewicht)}}{d \text{ (spec. Gewicht)}}$  der homogenen Flüssigkeit ist. Oder allgemein gesprochen: »Man kann für die Mischungen der meisten organischen Flüssigkeiten annehmen, dass das molekulare Lösungsvolumen eines der Componenten der Lösung . . . selten um mehr als 1—2 Einheiten grösser oder kleiner ist als das Molekularvolum der homogenen Substanz.« . . . »Die kleinen Abweichungen im molekularen Lösungsvolumen für verschiedene Lösungsmittel, sowie die Differenzen von Molekularvolumen und molekularem Lösungsvolumen hängen offenbar in erster Linie mit den Unterschieden im Assocationsgrade der Molekeln zusammen.« (ib.)

Beide Methoden bezwecken daher, den Zusammenhang zwischen der Grösse der Molekel und dem Drehungsvermögen aufzuklären; beide sollten daher zu den gleichen Resultaten führen, und Patterson sowie ich müssten in letzter Instanz zu identischen Schlussfolgerungen gelangen.

Als ich in meinem Vortrage auf die immer wiederkehrende Frage nach dem Einfluss der Molekulargrösse auf die Rotation die eingangs formulierte Antwort gab und zugleich auf die chemischen Factoren hinwies, welche jenen Zusammenhang mehr oder weniger verwickeln, wollte ich zu weiterer experimenteller Arbeit neue Anregung

<sup>1)</sup> Vergl. die Daten Patterson's, Journ. chem. Soc. 87, 122 [1905].

<sup>2)</sup> I. Traube, Ueber den Raum der Atome (Sammlung Ahrens), S. 19f [1899].

geben. Wenn ich gegenwärtig meine Ansichten gegen Entstellung und irrhümliche Auffassung vertheidigen muss, so nehme ich für sie nur den Werth als »Arbeitskatalysator« in Anspruch, eingedenk der Worte des Altmeisters Kopp: »Vor nichts müssen wir uns mehr in Acht nehmen als davor, dem ersten Resultat unserer beschränkten Erkenntniss zu viel Wichtigkeit beizulegen, jede scheinbare Regelmässigkeit, die wir gefunden zu haben glauben, als ein unmittelbares Naturgesetz zu betrachten.« —

Nachstehend will ich nun die in meinem Vortrag nur auszugsweise mitgetheilten Beobachtungen wiedergeben, um nochmals und in anderer Gruppierung den Zusammenhang zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen zu veranschaulichen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen sind seiner Zeit von Hrn. Docent Dr. M. Centnerzwer mit bekannter Gewissenhaftigkeit durchgeführt worden; für seine werthvolle Mitarbeit sage ich ihm auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.

Die Bedeutung der in den Tabellen vorkommenden Abkürzungen ist ohne weiteres klar. Was die bei der Bestimmung der Drehungsgrössen aufgeführten specifischen Gewichte betrifft, so beziehen sie sich auf die tabellirten Temperaturen und sind auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt, also  $d = d_{1/4 \text{ vac}}$ .

### A. Molekulargewichtsbestimmungen.

Weinsäure-dimethylester,  $[\text{CH}(\text{OH})\text{.COOCH}_3]_2$ ,  $M_{\text{ber.}} = 178.1$ .

1. Essigsäureäthylester ( $K=26.1$ ).

L	s	p	$d$	M
17.03	0.235	1.38	0.155 <sup>0</sup>	232.5
17.03	0.478	2.81	0.332	220.7
17.03	0.733	4.31	0.518	216.9
17.03	1.070	6.29	0.748	219.3
Unendliche Verdünnung $M = 250^1$				

3. Methylalkohol ( $K = 8.4$ ).

14.91	0.532	3.57	0.143 <sup>0</sup>	209.6
14.91	0.972	6.52	0.286	191.4
14.91	1.323	8.87	0.400	186.3
14.91	1.632	10.94	0.498	184.6
14.91	1.919	12.86	0.590	183.2
Unendliche Verdünnung 254				

5. Benzol (ebullioskop.)  $K = 26.7$ .

13.59	0.495	3.64	0.441 <sup>0</sup>	220.6
13.59	0.786	5.78	0.634	243.5
13.59	1.121	8.25	0.832	264.5
13.59	1.411	10.39	0.972	285.2
13.59	1.747	12.85	1.125	305.1
Unendliche Verdünnung 185				

2. Chloroform ( $K = 36.6$ ).

L	s	p	$d$	M
23.80	0.505	2.12	0.292 <sup>0</sup>	266.0
23.80	0.924	3.88	0.572	248.4
23.80	1.358	5.70	0.853	244.8
23.80	1.751	7.36	1.091	246.8
23.80	2.176	9.14	1.318	253.9
Unendliche Verdünnung 298				

4. Aceton ( $K = 16.7$ ).

13.29	0.728	5.48	0.430 <sup>0</sup>	212.7
13.29	1.068	8.04	0.669	200.6
13.29	1.376	10.35	0.881	196.3
13.29	1.680	12.64	1.085	194.5
Unendliche Verdünnung 270				

6. Acetonitril ( $K = 13.0$ ).

10.03	0.252	2.52	0.158 <sup>0</sup>	207.3
10.03	0.480	4.80	0.296	210.8
10.03	0.746	7.46	0.488	198.7
10.03	1.007	10.07	0.677	193.4

<sup>1</sup>) Die Molekulargewichte bei unendlicher Verdünnung sind durch graphische Extrapolation ermittelt worden.



II. Weinsäure-diäthylester,  $M_{\text{ber}} = 206.1$ .

## 7. Essigsäureäthylester.

p	$\Delta$	M
0.91	0.098 <sup>0</sup>	242.4
3.71	0.443	218.7
6.00	0.722	217.1
8.45	1.016	217.2
11.50	1.373	218.7

Unendliche Verdünnung  
260

## 8. Chloroform.

p	$\Delta$	M
2.00	0.311 <sup>0</sup>	235.4
4.08	0.611	244.2
5.97	0.927	235.9
7.98	1.247	234.2
9.91	1.543	234.8

Unendliche Verdünnung  
235

## 9. Methylalkohol.

p	$\Delta$	M
2.98	0.092 <sup>0</sup>	271.0
6.95	0.258	226.5
10.73	0.418	215.6
14.43	0.573	211.5
17.94	0.719	209.5

Unendliche Verdünnung  
342

## 10. Aceton

3.81	0.245 <sup>0</sup>	259.5
7.21	0.534	225.4
10.21	0.833	216.7
14.08	1.109	212.0
17.32	1.378	209.9

Unendliche Verdünnung  
365

## 11. Benzol (ebulliosk.)

5.07	0.494 <sup>0</sup>	274.3
8.21	0.769	285.1
10.93	0.967	301.8
14.19	1.189	318.5
16.92	1.419	318.5

Unendliche Verdünnung  
25012. Benzol (Kryoskop.)  
K = 50.

2.51	0.497 <sup>0</sup>	252.5
4.09	0.709	288.7
6.25	0.951	328.7
8.51	1.197	355.7
11.18	1.443	387.4

Unendliche Verdünnung  
224

## III. Aepfelsäure-dimethylester, Mol.-Gew. = 162.1.

## 13. Benzol (Kryoskop.)

p	$\Delta$	M
1.50	0.434 <sup>0</sup>	172.4
3.08	0.839	183.5
4.58	1.150	199.4
6.17	1.430	215.6
8.08	1.726	243.2

Unendliche Verdünnung  
158

## 14. Benzol (ebulliosk.)

p	$\Delta$	M
1.35	0.200 <sup>0</sup>	180.5
2.78	0.369	201.1
4.24	0.548	206.3
5.78	0.732	210.8
7.41	0.911	217.4
9.84	1.181	221.8
13.26	1.540	229.9

Unendliche Verdünnung  
165

## 15. Methylalkohol.

p	$\Delta$	M
1.42	0.056 <sup>0</sup>	213.1
4.33	0.179	203.4
8.13	0.359	190.3
12.22	0.555	184.9
16.60	0.760	183.4
20.67	0.959	181.1
24.11	1.115	181.7

Unendliche Verdünnung  
223

## 16. Essigsäureäthylester.

1.55	0.212 <sup>0</sup>	190.8
3.23	0.478	176.2
5.00	0.759	172.0
7.34	1.130	169.7
9.62	1.495	167.8
12.53	1.928	169.6
16.32	2.475	172.2

Unendliche Verdünnung  
212

## 17. Aceton.

2.95	0.237 <sup>0</sup>	207.7
4.73	0.417	189.5
6.50	0.604	179.7
8.74	0.836	174.7
11.57	1.128	171.0
15.06	1.485	169.3
20.45	2.025	168.6

Unendliche Verdünnung  
250

## 18. Chloroform.

0.80	0.180 <sup>0</sup>	162.5
1.99	0.438	166.5
3.38	0.714	173.5
5.85	1.209	177.1
8.05	1.694	174.0
13.36	2.817	173.5
16.49	3.452	174.6

Unendliche Verdünnung  
156

## IV. Aepfelsäure-diäthylester, Mol.-Gew. = 190.1.

19. Essigsäureäthyl-  
ester.

p	d	M
3.08	0.864 <sup>9</sup>	217.0
5.69	0.724	205.0
7.71	0.995	202.4
10.25	1.338	200.0
12.62	1.650	199.5

Unendliche Verdünnung  
239

## 20. Chloroform.

p	d	M
2.06	0.368 <sup>0</sup>	204.7
4.25	0.747	207.9
5.98	1.077	203.4
7.73	1.424	198.6
9.23	1.725	195.9

Unendliche Verdünnung  
216

## 21. Methylalkohol.

p	d	M
4.31	0.171 <sup>0</sup>	211.6
7.19	0.295	204.7
9.87	0.415	199.8
12.71	0.539	198.1
15.71	0.669	197.2

Unendliche Verdünnung  
236

## 22. Aceton.

4.51	0.332 <sup>9</sup>	226.9
8.75	0.730	200.1
11.36	0.965	196.6
14.79	1.284	192.3
18.20	1.599	190.1

Unendliche Verdünnung  
272

## 23. Benzol (ebulliosk.)

4.99	0.577 <sup>0</sup>	231.0
7.97	0.877	242.5
10.24	1.124	243.3
12.99	1.415	245.3
15.84	1.686	250.9

Unendliche Verdünnung  
208

## 24. Benzol (kryoskop.)

2.10	0.506 <sup>9</sup>	207.8
4.08	0.928	219.7
6.19	1.315	235.3
8.66	1.726	250.8
12.70	2.316	274.1

Unendliche Verdünnung  
195

## V. Acetyl-äpfelsäure-dimethylester, Mol.-Gew. = 204.

## 25. Aceton.

p	d	M
3.13	0.214 <sup>9</sup>	244.2
5.90	0.448	219.9
8.67	0.692	209.1
11.25	0.917	204.8
14.09	1.165	201.9

Unendliche Verdünnung  
285

## 26. Benzol (ebulliosk.)

p	d	M
1.82	0.239 <sup>0</sup>	203.6
3.72	0.463	214.5
5.65	0.690	218.7
7.57	0.917	220.6
9.62	1.161	220.9

Unendliche Verdünnung  
193

## 27. Benzol (kryoskop.)

p	d	M
1.91	0.474 <sup>0</sup>	201.4
3.90	0.964	202.3
5.57	1.333	208.8
7.30	1.744	209.2
9.00	2.088	215.7

Unendliche Verdünnung  
196

## 28. Methylalkohol.

p	d	M
4.14	0.125 <sup>0</sup>	280.7
7.53	0.249	253.9
12.34	0.429	241.4
16.90	0.587	241.8
23.10	0.789	245.9

Unendliche Verdünnung  
35029. Essigsäureäthyl-  
ester.

p	d	M
3.84	0.451 <sup>0</sup>	222.3
6.01	0.722	217.4
8.02	0.969	215.9
10.40	1.273	213.2
13.62	1.679	211.7
17.92	2.212	211.3
22.97	2.789	214.9

Unendliche Verdünnung  
240

## 30. Chloroform.

## 31. Schwefelkohlenstoff.

$p_1$	$p_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$M_1$	$M_2$	$p$	$\lambda$	$M$
1.08	1.66	0.180 <sup>0</sup>	0.282 <sup>0</sup>	220.1	215.5	1.26	0.110 <sup>0</sup>	270.4
2.34	2.90	0.400	0.510	219.8	208.3	3.30	0.230	337.9
4.08	4.57	0.738	0.830	202.5	201.6	6.89	0.452	357.8
5.97	7.46	1.116	1.441	195.8	189.5	11.43	0.657	408.8
8.32	11.83	1.630	2.402	186.9	180.3	16.99	0.841	474.7
11.52	15.43	2.351	3.282	179.3	172.1	Unendliche Verdünnung		
15.26	—	3.251	—	171.8	—	260		
17.55	—	3.796	—	169.2	—			

Unendliche Verdünnung 230.

Den tabellirten Molekulargewichtsbestimmungen müssen wir einige Bemerkungen anschliessen. Die mitgetheilten Zahlen zeigen für alle fünf Ester den eigenthümlichen Gang, dass die Molekulargewichte mit zunehmender Concentration kleiner werden; nur in den Benzollösungen (5, 11, 12, 13, 14, 23, 24, 26, 27), sowie in Schwefelkohlenstoff (31), in einzelnen Fällen auch in Chloroform (18), begegnen wir dem normalen Phänomen — der Abnahme des Molekulargewichts mit abnehmender Concentration, bezw. dem Constantbleiben bei wechselnder Concentration (8). Diese Anomalie findet ihren schärfsten Ausdruck in dem Falle des Acetyläpfelsäuredimethylesters, welcher in Chloroformlösungen (30) ein geringeres Molekulargewicht hat, als der Formel entspricht, also dissociirt erscheint.

Aehnliche Beispiele sind durch frühere Forscher bekannt gegeben worden; ich verweise nur auf alkoholische Lösungen<sup>1)</sup> ( $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{FeCl}_3$  — abnehmendes Molekulargewicht mit zunehmender Concentration), auf Lösungen in Chloroform<sup>2)</sup> (Campher, Aethylbenzoat), auf Benzollösungen<sup>3)</sup> (Pelargonsäurecetylcylester), auf Cyclohexanlösungen<sup>4)</sup> (Palmitinsäurecetylcylester) u. a.<sup>4)</sup>. — Diese Anomalien verdienen eine eingehende Beachtung und Behandlung, da sie Lücken in der Anwendung der modernen Lösungstheorie bilden.

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. für phys. Chem. 6, 453 [1890]; 46, 861 [1903].

<sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschr. für phys. Chem. 6, 446 [1890].

<sup>3)</sup> Eykman, Chem. Weekblad, 1903, No. 4.

<sup>4)</sup> Vergl. z. B. Bruni und Berti, Gazz. chim. 30, II, 151 [1900]; Freundler, Thèse [Paris, 1894]; Homfray und Guye, Journ. Chim. Phys. 1, 541 [1903].

**B. Drehungsvermögen.**  
**I. Weinsäure-dimethylester.**  
**1. Benzollösung.**

t	l	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
70°	1	17.19	0.879	15.11	- 0.26°	- 1.72°
50	1	—	—	16.02	- 0.56	- 3.49
50	1	—	—	6.40	- 0.29	- 4.64
20	1	17.19	0.9326	16.03	- 1.15	- 7.17
20	1	12.85*	0.9090	10.36	- 0.81	- 7.82
20	2	8.00*	0.8997	6.67	- 1.08	- 8.09
20	2	5.09*	0.8910	4.31	- 0.69	- 8.01

Unendliche Verdünnung 8.8°<sup>1)</sup>

2. Essigsäureäthylester.

70°	1	16.74	0.897	15.01	+ 0.40°	+ 2.66° <sup>2)</sup>
50	1	16.40	0.919	15.07	+ 0.17	+ 1.13
30	1	16.40	—	—	$\pm 0$	$\pm 0$
20	1	16.74	0.955	15.99	- 0.18	- 1.12
20	1	[16.40	0.954	15.65	- 0.14	- 0.89]
20	2	—	—	7.82	- 0.17	- 1.09
20	2	6.29*	0.920	5.44	- 0.11	- 1.01
20	—	0	—	0	—	- 0.90 <sup>3)</sup>
0	1	16.40	0.978	16.04	- 0.43	- 2.68

3. Methylalkohol (d = 1).

t	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
50°	—	—	15.91	+ 1.03°	+ 6.47°
50	—	—	15.89	+ 1.07	+ 6.73
50	—	—	6.40	+ 0.41	+ 6.41
20	12.86*	0.8395	9.57	+ 0.38	+ 4.0
20	12.56*	0.8390	9.38	+ 0.38	+ 4.1
20	—	—	—	—	ca. + 4.1 <sup>3)</sup>

4. Aceton.

50°	—	—	15.97	+ 0.93°	+ 5.82°
50	—	—	6.42	+ 0.37	+ 5.76
20	12.64*	0.837	9.40	+ 0.48	- 5.17

5. Chloroform.

50°	10.628	1.419	15.08	- 0.93°	- 6.17°
20	—	1.470	15.62	- 1.53	- 9.79
20	—	—	7.81	- 0.76	- 9.73
20	—	—	—	—	- 9.6 <sup>3)</sup>
0	10.628	1.505	10.63	- 2.01	- 12.56

Die mit \* bezeichneten Lösungen stammen von den Molekulargewichtsbestimmungen her und wurden nach beendeter Sieden bzw. Gefrierenlassen zur Kontrolle auch auf die Drehung hin untersucht.

<sup>1)</sup> Die für die unendliche Verdünnung ( $c = 0$ ,  $p = 0$ ) und 20° gegebenen Werthe der Drehung (\*\*\*) sind graphisch extrapoliert worden. Die Rohrlänge betrug  $l = 2$  bis 4; nachstehend sind die auf  $l = 1$  bezogenen Winkel angegeben.

## II. Weinsäure-diäthylester.

## 1. Benzol.

t	l	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
70 <sup>0</sup>	1	17.46	0.865	15.09	+ 1.82 <sup>0</sup>	+ 12.06 <sup>0</sup>
70	1	7.20	0.842	6.07	+ 0.72	+ 11.88
50	1	17.05	0.888	15.13	+ 1.52	+ 10.05
50	1	6.91	0.860	5.93	+ 0.655	+ 11.04
20	1	17.05	0.920	15.69	+ 0.88	+ 5.61
20	1	17.46	0.923	16.11	+ 0.95	+ 5.83
20	2	16.92*	0.915	13.23	+ 1.53	+ 5.78
20	2	11.18*	0.902	9.06	+ 0.95	+ 5.30
20	1	7.20	0.897	6.46	+ 0.33	+ 5.08
5	1	17.05	0.938	15.99	+ 0.54	+ 3.38
5	1	6.90	0.911	6.29	+ 0.24	+ 3.82
20	—	—	—	—	—	+ 4.7**

## 2. Essigsäureäthylester.

t	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
70 <sup>0</sup>	16.98	0.882	14.97	+ 1.98 <sup>0</sup>	+ 13.23 <sup>0</sup>
70	6.98	0.856	5.49	+ 0.80	+ 14.60
50	16.97	0.908	15.40	+ 1.935	+ 12.28
50	6.84	0.881	6.03	+ 0.76	+ 12.60
50	2.70	0.867	2.35	+ 0.30	12.76
20	16.97	0.943	16.00	+ 1.57	+ 9.81
20	11.50*	0.927	9.56	0.96	10.04
20	6.84	0.917	6.24	0.64	10.21
20	2.70	0.906	2.45	0.26	10.61
0	16.97	0.967	16.40	+ 1.26	+ 7.68
0	6.84	0.940	6.43	0.49	7.62
0	2.70	0.931	2.52	0.185	7.34
20	—	—	—	—	+ 10.9**

## 3. Methylalkohol.

50 <sup>0</sup>	18.74	0.826	15.48	+ 2.14 <sup>0</sup>	+ 13.82 <sup>0</sup>
50	7.66	0.791	6.06	0.84	13.88
50	3.06	0.776	2.37	0.32	13.50
20	18.74	0.855	16.03	1.815	11.32
20	—	—	16.00	1.78	11.13
20	17.94*	0.845	12.86	1.44	11.19
20	7.66	0.818	6.26	0.69	11.02
20	3.06	0.805	2.46	0.275	11.18
20	—	—	—	—	11.2**

## 4. Chloroform.

50 <sup>0</sup>	22.12	1.367	30.23	+ 0.32 <sup>0</sup>	+ 1.06 <sup>0</sup>
50	10.77	1.399	15.07	+ 0.19	+ 1.26
50	4.24	1.421	6.03	+ 0.14	+ 2.32
35.5	22.12	—	—	$\pm 0$	$\pm 0$
37	10.77	—	—	$\pm 0$	$\pm 0$
36	4.23	—	—	$\pm 0$	$\pm 0$
20	22.12	1.413	31.26	— 0.98	— 3.14
20	10.770	1.451	15.62	— 0.48	— 3.07
20	4.24	1.478	6.27	— 0.20	— 3.19
0	10.77	1.485	16.00	— 1.08	— 6.75
0	4.23	1.499	6.36	— 0.43	— 6.76
20	—	—	—	—	— 3.2**

## 5. Aceton.

t	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
50 <sup>o</sup>	18.41	0.817	15.04	+ 2.01 <sup>o</sup>	+ 13.36 <sup>o</sup>
20	18.41	0.850	15.66	+ 1.82	11.62
20	17.32*	0.841	12.41	+ 1.46	11.76
20	—	—	2.51	+ 0.29	11.53
0	18.41	0.872	16.05	+ 1.62	+ 9.91
20	—	—	—	—	+ 11.6**

## III. Aepfelsäure-dimethylester.

## 1. Benzol.

t	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
70 <sup>o</sup>	17.41	0.870	15.14	- 0.56 <sup>o</sup>	- 3.70 <sup>o</sup>
70	7.185	0.841	6.045	- 0.13	- 2.10
20	17.41	0.924	16.08	- 0.56	- 3.48
20	13.26*	0.908	10.63	- 0.35	- 3.29
20	8.08*	0.8975	6.71	- 0.175	- 2.61
20	7.19	0.896	6.44	- 0.13	- 2.02
20	1.61	0.883	1.43	- 0.005 (l = 4)	- 0.09
20	—	—	—	—	+ 0.8**
5	1.61	0.901	1.45	+ 0.04 (l = 4)	+ 0.69

## 2. Chloroform.

50 <sup>o</sup>	9.35	1.407	13.16	+ 0.16 <sup>o</sup>	+ 1.22 <sup>o</sup>
50	3.70	1.422	5.26	+ 0.09	+ 1.71
20	16.46*	1.447	20.44	+ 0.495	+ 2.42
20	9.35	1.460	13.65	+ 0.40	+ 2.93
20	3.70	1.477	5.47	+ 0.20	+ 3.66
20	—	—	2.00	+ 0.085	+ 4.25
20	—	—	—	—	+ 4.7**

## 3. Methylalkohol.

50 <sup>o</sup>	18.70	0.826	15.45	- 1.36 <sup>o</sup>	- 8.80 <sup>o</sup>
50	7.82	0.791	6.18	- 0.556	- 8.99
20	18.70	0.855	15.98	- 1.35	- 8.37
20	7.82	0.819	6.40	- 0.556	- 8.68
20	—	—	—	—	- 9.0**

## 4. Aceton.

20 <sup>o</sup>	20.45*	0.849	14.42	- 1.605 <sup>o</sup>	- 11.13 <sup>o</sup>
20	12.69	0.832	10.56	- 1.20	- 11.36
20	5.23	0.809	4.23	- 0.49	- 11.58
20	—	—	—	—	- 11.8**
50	12.69	0.795	10.13	- 1.14	- 11.25
50	5.23	0.775	4.05	- 0.43	- 10.61

## 5. Essigsäureäthylester.

t	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
20°	22.03*	0.949	17.14	- 1.39°	- 8.11°
20	—	—	16.02	- 1.30	- 8.12
20	7.00	0.918	6.42	- 0.51	- 7.95
20	—	—	—	—	- 7.9**
70	16.26	0.885	14.38	- 1.17	- 8.13
70	6.00	0.855	5.98	- 0.47	- 7.87

## IV. Aepfelsäure-diäthylester.

## 1. Benzol.

t	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
70°	16.79	0.859	14.42	- 1.44°	- 9.98°
70	7.19	0.840	6.03	- 0.55	- 9.12
20	16.79	0.953	16.00	- 1.57	- 9.81
20	12.70*	0.901	10.15	- 0.995	- 9.79
20	7.19	0.892	6.41	- 0.612	- 9.55
20	—	—	2.00	- 0.175	- 8.75
20	—	—	—	—	- 8.4**

## 2. Essigsäureäthylester.

70°	17.13	0.872	14.94	- 1.79°	- 11.98°
70	7.03	0.851	5.98	- 0.73	- 12.20
20	17.13	0.934	16.00	- 2.01	- 12.57
20	12.62*	0.923	10.35	- 1.30	- 12.56
20	7.03	0.912	6.41	- 0.81	- 12.63
20	—	—	—	—	- 12.7**

## 3. Methylalkohol.

50°	18.88	0.8195	15.48	- 1.65°	- 10.68°
50	7.85	0.790	6.19	- 0.68	- 11.09
20	18.88	0.847	16.00	- 1.67	- 10.48
20	7.85	0.817	6.41	- 0.70	- 10.91
20	—	—	—	—	- 11.3**

## 4. Chloroform.

50°	11.52	1.386	15.97	- 0.86°	- 5.39°
50	4.53	1.414	6.40	- 0.37	- 5.78
20	11.52	1.437	16.54	- 0.79	- 4.77
20	9.23*	1.450	12.26	- 0.595	- 4.85
20	4.53	1.466	6.63	- 0.315	- 4.75
20	—	—	2.00	- 0.190	- 4.75
20	—	—	—	—	- 4.8**

## 5. Aceton.

50°	19.02	0.810	15.41	- 2.04°	- 13.24°
50	7.91	0.780	6.17	- 0.85	- 13.77
20	19.02	0.843	16.04	- 2.24	- 13.96
20	7.91	0.812	6.43	- 0.91	- 14.16
20	—	—	—	—	- 14.3**

## V. Acetyl-äpfelsäure-dimethylester.

## 1. Benzol.

t	p	d	c	$\alpha$	$[\alpha]_D$
70 <sup>0</sup>	17.33	0.866	15.01	— 4.58 <sup>0</sup>	— 30.51 <sup>0</sup>
20	17.33	0.917	15.88	— 4.63	— 29.16
20	9.62*	0.900	7.89	— 2.41	— 30.52
20	9.00*	0.898	7.41	— 2.28	— 30.77
20	—	—	3.18	— 0.99	— 31.09
20	—	—	2.00	— 0.64	— 32.00
20	—	—	—	—	— 32.5**

## 2. Methylalkohol.

50 <sup>0</sup>	18.84	0.824	15.52	— 4.11 <sup>0</sup>	— 26.49 <sup>0</sup>
50	5.32	0.785	4.17	— 1.11	— 26.63
20	18.84	0.852	16.05	— 3.85	— 23.99
20	5.32	0.812	4.32	— 1.06	— 24.54
20	—	—	—	—	— 24.7**

## 3. Aceton.

50 <sup>0</sup>	13.25	0.796	10.55	— 2.58 <sup>0</sup>	— 24.44 <sup>0</sup>
50	5.46	0.773	4.22	— 1.05	— 24.90
20	13.25	0.830	11.00	— 2.36	— 21.41
20	5.46	0.808	4.41	— 0.97	— 22.00
20	—	—	—	—	— 22.5**

## 4. Chloroform.

50 <sup>0</sup>	16.07	1.384	22.24	— 4.89 <sup>0</sup>	— 21.99 <sup>0</sup>
50	6.29	1.414	8.895	— 1.95	— 21.92
20	16.07	1.434	23.05	— 4.32	— 18.74
20	6.29	1.468	9.24	— 1.65	— 17.87
20	—	—	—	—	— 17.4**

## 5. Essigsäureäthylester.

70 <sup>0</sup>	16.95	0.880	14.91	— 4.23 <sup>0</sup>	— 28.36 <sup>0</sup>
20	22.97*	0.946	17.66	— 4.31	— 21.40
20	16.95	0.941	15.94	— 3.89	— 24.20
20	—	—	2.00	— 0.50	— 25.00
20	—	—	—	—	— 25.1**

## 6. Schwefelkohlenstoff.

40 <sup>0</sup>	16.99*	1.216	20.66	— 6.35 <sup>0</sup>	— 31.22 <sup>0</sup>
40	—	—	7.68	— 3.04	— 39.59
40	0.792	1.152	0.913	— 1.70	— 46.58
40	—	—	—	(l = 4)	— 48.0**
20	0.792	1.262	0.999	— 1.82	— 45.0
				(l = 4)	

Die vorstehend mitgetheilten Daten über die Molekulargrößen und das Drehungsvermögen der gelösten, optisch-activen Substanzen gewähren uns jetzt die Möglichkeit, die obwaltenden Verhältnisse sowohl in endlichen Concentrationen als auch bei unendlicher Verdünnung zu verfolgen. Aus rein praktischen Gründen wählen wir die für 20<sup>0</sup> er-



mittelten Drehungsgrößen, da für diese Temperaturen die meisten Daten vorliegen.

Um nun den etwaigen Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen aufzufinden, betrachten wir zuerst die einzelnen Ester bei endlichen Concentrationen; hierbei müssen wir die Letzteren so wählen, dass wir die für ein gegebenes Concentrationsgebiet beobachteten Aenderungen der Molekulargröße ( $\Delta M$ ) mit den correspondirenden Aenderungen der Drehungsgröße ( $\Delta[\alpha]$ ) vergleichen. Hierbei müssen wir folgende Beziehungen erwarten:

Erstens: Den grössten Aenderungen der Molekulargröße  $\Delta M$  müssen die grössten Aenderungen der Rotation  $\Delta[\alpha]$  gegenüberstehen, z. B.:

	CS <sub>2</sub>		CHCl <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> .OH	
	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$
Acetyläpfelsäuredimethylester . . . . .	204	15.30	24	0.870	17	1.50	16	0.590	12	0.550
Aepfelsäuredimethylester . . . . .	—	—	—	—	49	3.2	12	0.45	10	0.3

Es muss hervorgehoben werden, dass der Weinsäurediäthylester sich dieser Forderung nicht einordnet.

Zweitens: Nahezu gleichen Aenderungen der Molekulargröße stehen Aenderungen der Rotation gegenüber, welche unter einander nahezu gleich sind, z. B.:

	CS <sub>2</sub>		CHCl <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> .OH	
	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$
Aepfelsäurediäthylester . . . . .	—	—	12	0.10	9	0.260	8	0.20	7	0.30

Drittens: Wenn für ein gegebenes Concentrationsintervall  $\Delta M$  praktisch gleich null ist, so bleibt auch die Drehungsgröße un geändert, z. B.:

	CH <sub>3</sub> .COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		CHCl <sub>3</sub>	
	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$
Weinsäurediäthylester . . . . .	—	—	0	0
Aepfelsäuredimethylester . . . . .	—	ca. 0.20	—	—
Aepfelsäurediäthylester . . . . .	ca. 2	0.07	—	—
Acetyläpfelsäuredimethylester . . . . .	ca. 0	ca. 0	—	—

Die obigen Beispiele zeigen nun, dass thatsächlich ein Zusammenhang zwischen den Aenderungen der Molekulargrösse und der Rotation besteht: den Aenderungen des Molekulargewichts des gelösten activen Stoffes gehen gleichzeitig Aenderungen der Drehungsgrösse parallel; es ist jedoch kein einfacher Parallelismus, da die Aenderungen beider Grössen sowohl ein gleiches, als auch ein verschiedenes Vorzeichen haben können.

Den vorhandenen Zusammenhang zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen können wir in anderer Weise veranschaulichen, wenn wir die activen Stoffe bei unendlichen Verdünnungen vergleichen. Die nachstehende Zusammenstellung enthält die extrapolierten Werthe für  $M$  und  $[\alpha]_D^{20}$ , bezogen auf unendliche Verdünnungen.

Lösungsmittel	Benzol (kryoskop.)	Benzol (ebullioskop.)	Essigsäure- äthylester	Methyl- alkohol	Aceton	Chloroform
Weinsäuredimethylester						
$[\alpha]_D^{20} = + 2.20$	— 185	250	254	270	298	$M =$
$M_0 = 178.1$						
Weinsäurediäthylester						
$[\alpha]_D^{20} = + 7.45^o$	224	250	260	342	365	$M =$
$M_0 = 206.1$						
Äpfelsäuredimethylester						
$[\alpha]_D^{20} = - 6.85^o$	158	165	212	223	250	$M =$
$M_0 = 162.1$						
Äpfelsäurediäthylester						
$[\alpha]_D^{20} = - 10.2^o$	195	208	239	236	272	$M =$
$M_0 = 190.1$						
Acetyläpfelsäuredimethylester						
$[\alpha]_D^{20} = - 22.3^o$	196	193	240	350	285	$M =$
$M_0 = 204$						

Aus diesen Tabellen können wir folgende Schlüsse ableiten: 1. Wenn wir von den kleinsten Molekulargewichten ausgehen, d. h. von den Werthen, welche für jeden activen Körper in Benzollösung erhalten worden sind und dem theoretischen Molekulargewicht nahekommen, so lassen sich die  $M$ -Werthe ihrer Grösse nach in eine Reihe ordnen, welche für alle fünf activen Körper constant bleibt: die Mo-

lekulargewichte steigen in der Reihenfolge Benzol → Essigester → Methylalkohol → Aceton (Chloroform); 2. in dieselbe Reihenfolge ordnen sich auch die zugehörigen Drehungsgrößen ein, und der Zunahme der Molekulargewichte jedes activen Stoffes steht eine Zunahme seiner Drehungsgrösse gegenüber; 3. beim Acetyläpfelsäuredimethylester geht der Zunahme von  $M$  eine Abnahme der  $[\alpha]$ -Werthe parallel; 4. die mit der Aenderung (Zunahme) der Molekulargrößen verknüpfte Aenderung der Rotationsgrößen vollzieht sich in allen Fällen in dem Sinn, dass die  $[\alpha]$ -Werthe in Lösung sich denen für den ungelösten Körper<sup>1)</sup> nähern; 5. dieser Zusammenhang zwischen Molekulargrößen und Rotation ist qualitativer Natur, und die Zahlenwerthe für beide Eigenschaften sind einander nicht proportional. Schliesslich ist hervorzuheben, dass dem Chloroform als Solvens eine Sonderstellung zukommt, da dasselbe Disharmonien aufweist.

Der Zweck der vorstehenden Abhandlung war, die eingangscitirten Ansichten an der Hand des ausführlich mitzutheilenden Beobachtungsmaterials nochmals auf ihre Berechtigung zu prüfen. Halten wir das oben Dargelegte zusammen, so ist kein anderer Schluss möglich, als dass die von mir behauptete Wechselbeziehung zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen gelöster activer Stoffe sicherlich vorhanden ist, sowohl in concentrirten als auch in unendlich verdünnten Lösungen.

Riga, Polytechnicum, 20. Januar (2. II) 1906.

---

<sup>1)</sup> Umgekehrt kann man diese Thatsache zur angenäherten Bestimmung der Molekulargrösse (des Associationsfactors) der homogenen, activen Flüssigkeit benutzen; man sucht dasjenige Solvens auf, in welchem die Drehung des freien und gelösten Esters gleich sind, und entlehnt dann das zugehörige Molekulargewicht. Dieserart ergiebt sich: für den Weinsäuredimethylester  $M = \text{ca. } 252$  (theor. 178), für Weinsäurediäthylester  $M = \text{ca. } 255$  (theor. 206), Aepfelsäuredimethylester  $M = \text{ca. } 200$  (theor. 162), Aepfelsäurediäthylester  $M = 220$  (theor. 190) und Acetyläpfelsäuredimethylester  $M = 285$  (theor. 204). Die Associationsgrade  $x$  sind dann:  $x = 1.4$ , bzw. 1.2, bzw. 1.23, bzw. 1.16, bzw. 1.4.

---