

### 338. P. Walden: Über das Drehungsvermögen in Lösungen.

(Eingegangen am 4. Mai 1907.)

In Heft 6 der diesjährigen Berichte<sup>1)</sup> ist unter dem Titel: »Über das Drehungsvermögen in Lösungen« eine Abhandlung der HHrn. Patterson und Thomson erschienen, welche eine Fortsetzung der früheren kritischen Studien<sup>2)</sup> des Hrn. Patterson allein und zugleich eine Erwiderung auf meine Kritik<sup>3)</sup> dieser Kritik bildet. Diese Umstände veranlassen mich nun, abermals zu den Darstellungen des Hrn. Patterson Stellung zu nehmen. Trotzdem ich nämlich schon auf gewisse fundamentale Unterschiede zwischen meinen tatsächlich geäußerten Ansichten<sup>4)</sup> und den von Hrn. Patterson mir zugeschriebenen aufmerksam gemacht, daher die Berechtigung seiner Folgerungen einschränken mußte, verharren nunmehr Patterson und Thomson auf dem früheren Standpunkt, und indem sie meine Ansichten oft in mißverständlicher Weise deuten, suchen sie Widersprüche zwischen denselben und den Tatsachen zu konstruieren. Im Interesse der Sache und einer Verständigung will ich noch einmal auf die wesentlichen Differenzpunkte eingehen, sowie die Beweisführung beider Forscher vom Standpunkt meiner Arbeitshypothese prüfen.

Der Ausgangspunkt der Kritik Hrn. Pattersons ist die eventuelle Rolle des Molekulargewichts für die Änderungen des Drehungsvermögens der gelösten aktiven Substanz. Ich stelle nun einander gegenüber 1. meine Ansichten vom Jahre 1904 und 2. die Interpretation derselben seitens des Hrn. Patterson<sup>2)</sup>.

Punkt 4 meiner Schlußfolgerungen lautete (S. 389):

»Die Wechselbeziehung zwischen dem Assoziationsgrad und Drehungsvermögen äußert sich jedoch in keinem einfachen Parallelismus, indem konstitutive Faktoren beider Lösungsgenossen einen sichtbaren Einfluß ausüben«, ferner: »Der Polymerisationsgrad muß daher bei einer Deutung der Rotationsänderungen in Betracht gezogen werden, nur darf der Polymerisierung bzw. Entpolymerisierung der aktiven Moleküle nicht die einzige oder maßgebende Rolle beimessen werden« (S. 390).

Hr. Patterson prüft meine Zahlen und sagt alsdann (S. 4093):

»Diese Werte . . . lassen keine Proportionalität zwischen Molekulargewicht und dem Drehungsvermögen erkennen . . . Wenn nun ein kausaler Zusammenhang zwischen Assoziation und Rotation besteht, so dürfte doch erwartet werden, daß in einem Lösungsmittel, in welchem sich das Molekulargewicht rasch mit der Konzentration ändert, auch das Drehungsvermögen ebenso rasch ändern sollte.«

<sup>1)</sup> Patterson und Thomson, diese Berichte **40**, 1243 [1907].

<sup>2)</sup> Patterson, diese Berichte **38**, 4090 [1905].

<sup>3)</sup> Walden, diese Berichte **39**, 658 [1906].

<sup>4)</sup> Walden, diese Berichte **38**, 345 [1905].

Hr. Patterson erwartet daher strenge Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen, — ich setze aber nur einen bedingten Parallelismus voraus, indem ich neben dem Molekulargewicht noch die Konstitutionsfaktoren beider Lösungsgenossen als mitbestimmend gelten lasse. Nach wie vor bin ich der Meinung, daß es sich bei Hrn. Patterson und mir um zwei prinzipiell verschiedene Ansichten handelt, also seine Widerlegung z. T. auf einem Mißverständnis beruht.

Indem ich die Veränderungen des Drehungsvermögens in verschiedenen Solvenzien zugleich mit der spezifischen Natur der letzteren, mit den »konstitutiven Faktoren« verknüpfe, stelle ich eine Arbeitshypothese auf, die wegen ihrer bedingten Form keinen Anspruch erhebt, alle Tatsachen ohne weiteres zu erklären. Hr. Patterson eliminiert aber diese konstitutiven Faktoren, spricht nur von einer Theorie (l. c. S. 4090, 4097, sowie l. c. 1250), und fordert von derselben Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Drehungsgröße, sowie eine lückenlose Deutung aller Phänomene.

Um mit denjenigen Daten zu operieren, welche durch Versuche unmittelbar erhalten werden können, untersuche ich die Molekulargewichte und Drehungsgrößen in Lösungen von endlicher Konzentration. Patterson und Thomson beanstanden dies, da man nicht berechtigt sei, »solchen Molekulargewichtsbestimmungen, die in ziemlich konzentrierten Lösungen ausgeführt wurden, eine ausschlaggebende Beweiskraft zuzusprechen« (l. c. S. 1243), — wenn aber dieselben Forscher meine für die unendlichen Verdünnungen extrapolierten Daten kritisieren und als widersprechend hinstellen wollen, dann führen sie gerade die für ziemlich konzentrierte Lösungen ermittelten Daten und Beziehungen als Gegenbeweis ins Feld (l. c. S. 1246).

Dies zur allgemeinen Charakterisierung der Polemik. — Wenn ich auf die wesentlichen Differenzpunkte zwischen mir und Hrn. Patterson näher eingehen soll, so muß zu allererst die Frage behandelt werden, ob die von mir zwecks Prüfung eines Zusammenhanges zwischen Drehungsgröße und Molekulargewicht verwandten Konzentrationsgebiete zwischen  $c = 1-10-15$  in Betracht kommen dürfen oder nicht.

Hr. Patterson behauptet, »daß Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen mit der Konzentration  $c = 17$  keine theoretische Berechtigung mehr haben« (l. c. S. 4091), und daß »die ebullioskopisch in einer 16.92-prozentigen Lösung ermittelte Zahl  $M \dots$  bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse als wahres Molekulargewicht nicht in Betracht kommen kann« (ib. S. 4053). In meiner Antwort (l. c. S. 660) wies ich darauf hin, daß die von mir benutzten maximalen Kon-

zentrationen faktisch zwischen  $p = 6-17$  (bezw. 24) schwanken, also ein erheblich weiteres Intervall umfassen, als es nach den Worten Hrn. Pattersons erscheint, und daß andererseits allgemein endliche und oft erhebliche Konzentrationen zur Ermittlung von Molekulargewichten benutzt werden, wie das z. B. aus den Messungen von E. Beckmann<sup>1)</sup> ersehen werden kann, wo sogar Konzentrationen bis  $p = 20-28$  zur Anwendung kommen, sowie, daß selbst zahlreiche Halbelektrolyte für solche Konzentrationen konstant bleibende und den theoretischen gleichkommende Werte liefern, demnach bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse, bezw. unserer Erfahrungen in der Molekulargewichtsbestimmung die in konzentrierteren Lösungen gewonnenen Molekulargrößen sehr wohl in Betracht kommen. Hierauf replizieren nun neuerdings Hr. Patterson und Thomson (l. c. S. 1244), daß ihre Stellungnahme gerechtfertigt sei, indem sie nach Beckmann hinweisen, daß man »sich nicht mit einer einzigen Bestimmung begnügen« soll, und daß ihnen »sogar nicht einmal bekannt ist, wie man bei Anwendung ziemlich konzentrierter Lösungen überhaupt das Molekulargewicht berechnen soll«. Hierzu möchte ich zuerst bemerken, daß einige Seiten weiter (l. c. S. 1251) beide Forscher ihre eigenen Molekulargewichtsmessungen mitteilen; es erscheint zum mindesten unmotiviert, daß sie hierbei Konzentrationen bis  $c = 18.5$  verwenden und ohne weiteres die Molekulargewichte berechnen. Ferner möchte ich betonen, daß meine ebullioskopischen Messungen für jeden einzelnen Körper in einem gegebenen Solvens nicht eine einzige Bestimmung, sondern eine ganze Versuchsreihe betreffen. Alsdann möchte ich aber die strittige Frage hinsichtlich der Verwendung konzentrierterer Lösungen beleuchten.

Auf Grund zahlreicher Experimentaluntersuchungen ist es zur Genüge bekannt, daß für schwächere Elektrolyte (z. B. organische Säuren und Basen) Verdünnungen von  $V = 4-5$  l den Gesetzen der osmotischen und elektrolytischen Lösungstheorie befriedigend folgen; sogar für starke Elektrolyte ergibt sich bei Verdünnungen von  $V = 2.5-5$  l eine genügende Übereinstimmung zwischen den osmotischen und elektrolytischen  $i$ -Werten<sup>2)</sup>. Nichtelektrolyte können selbst in normalen Lösungen ( $V = 1$  l) einen Anschluß an die osmotische Theorie aufweisen, so ergibt sich aus den Messungen von Morse<sup>3)</sup> und Frazer, sowie Lovelace, daß Rohrzucker und Glucose bei Konzentrationen zwischen normal und zehntelnormal ( $V = 1-10$  l) in

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

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. J. H. van't Hoff, Vorlesungen I, S. 119 [1898].

<sup>3)</sup> Morse und Frazer, Amer. Chem. Journ. 34, 1905; Morse, Frazer und Lovelace, ib. 37, 324 [1907].

strenger Weise der osmotischen Lösungstheorie gehorchen, die direkt gemessenen osmotischen Drucke, sowie die kryoskopischen Daten übereinstimmend zu denselben Resultaten führen. Der obige Einwand Hrn. Pattersons, daß Molekulargewichtsbestimmungen in konzentrierteren Lösungen »bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse« nicht in Betracht kommen können, wird daher durch den heutigen Stand der Kenntnisse augenfällig widerlegt.

Wenn wir uns wieder den von mir benutzten Konzentrationsgebieten zuwenden, so handelt es sich um Lösungen, bei denen die Konzentration im allgemeinen von  $c = 1-10-15$  variiert. Beachten wir den Umstand, daß das theoretische Molekulargewicht (nach der chemischen Formel) für die untersuchten Ester um 200 sich bewegt, so würden jenen Konzentrationen molekulare Verdünnungen von  $V = 20-2-1.3$  l entsprechen, d. h. das von mir zu optischen und Molekulargewichtsmessungen herangezogene Konzentrationsgebiet der Nichtelektrolyte fällt tatsächlich in dasjenige Gebiet der Lösungen, für welches die osmotischen Gesetze in zahlreichen Fällen nachgewiesenermaßen gelten. Nach wie vor verharre ich daher bei der Ansicht, daß die von mir auf diese Konzentrationen bezüglichen Daten und Schlußfolgerungen sehr wohl in Betracht kommen können und müssen.

Für die Verwendung der konzentrierteren Lösungen schien mir noch ein anderer Umstand zu sprechen, nämlich die chemische Wechselwirkung einerseits zwischen den Molekeln des gelösten optisch-aktiven Stoffes unter einander, andererseits zwischen ihnen und den Molekeln des Lösungsmittels; je größer die absolute Masse der ersteren, um so größer ist auch ihre gegenseitige Beeinflussung (Polymerisation, Autokomplexbildung) — je verdünnter die Lösung, um so vorwaltender aber die Massenwirkung des Lösungsmittels. In meiner Antwort (l. c. S. 660) hatte ich diesen Umstand in aller Kürze betont: »Die in meinem Vortrage besonders hervorgehobenen Faktoren bezw. chemische Valenzwirkung zwischen lösendem und gelöstem Stoff) treten aber nach dem Massenwirkungsgesetz gerade in konzentrierteren 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.« Hierzu geben die H. H. Patterson und Thomson (l. c. S. 1249) folgenden Kommentar: »Dies bedeutet, anstatt mit dem Massenwirkungsgesetz im Einklang zu stehen, eine völlige Umkehrung desselben<sup>1)</sup>. Je kleiner die zur Wirkung gelangende Masse der optisch-aktiven Verbindung ist, um so größer muß die-

<sup>1)</sup> Nernst, Ztschr. für physikal. Chem. **11**, 346 [1893].

jenige 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.« Übertragen wir dies auf die Verhältnisse in wäßrigen Lösungen, so würde das Ebengesagte lauten: mit der Verdünnung nimmt die prozentuale Menge der hydratisierten Molekeln zu. Die soeben von Patterson gegebene allgemeingiltige Schlußfolgerung aus dem Massenwirkungsgesetz steht aber im Widerspruch mit demjenigen Resultat, welches die von ihm zitierte Autorität am gegebenen Ort<sup>1)</sup> tatsächlich ableitet, nämlich: »Wenn wir also eine beliebige Substanz in Wasser auflösen, so muß der Prozentsatz der hydratisierten Moleküle von der Konzentration unabhängig sein. Hiermit entfallen die vielfach geäußerten Vermutungen, durch die gewisse Erscheinungen verdünnter Lösungen auf einen Zerfall oder eine Bildung von Hydraten mit zunehmender Verdünnung zurückgesetzt werden sollen«<sup>1)</sup>.

Nach dieser nicht allgemein zutreffenden Interpretation des Massenwirkungsgesetzes erhebt an derselben Stelle (l. c. S. 1249) Hr. Patterson folgende Beschuldigung gegen mich: »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 Anwendung der osmotischen Methoden, nachzuweisen.« Diese Beschuldigung beruht auf einem Mißverständnis; die von Hrn. Patterson mir zugeschriebenen Annahmen mache ich tatsächlich nicht.

In meinem Vortrag (l. c. S. 404—405) habe ich ausdrücklich dargelegt, daß wir teils gezwungen, teils berechtigt sind, bei der Auflösung der aktiven Substanzen nicht allein eine, sondern mehrere Molekül-gattungen sich bilden zu lassen: einfache und assoziierte optisch-aktive Molekeln (polymerisierte), sowie stabile und labile Verbindungen der letzteren mit den Molekeln des Lösungsmittels. Hr. Patterson setzt aber stillschweigend nur die eine Möglichkeit voraus, d. h. geht nur von den einfachen (normalen) Molekeln des optisch-aktiven Stoffes aus und betrachtet deren Vereinigung mit dem Lösungsmittel. Nun sagt aber Nernst an derselben, oben zitierten Stelle: »Zu be-

<sup>1)</sup> vergl. Note 1 auf S. 2466.

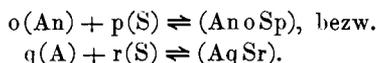
achten ist jedoch, daß von dem gelösten Stoff vorausgesetzt wird, daß er bei der Auflösung nur die eine Molekülgattung A liefert; dissoziiert oder polymerisiert er sich (die Entscheidung hierüber erbringt in jedem Fall leicht eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder dergl.), so gilt für jede einzelne Molekülgattung der Satz, daß ein konstanter Bruchteil hydratisiert wird. Da nun im allgemeinen mit der Konzentration das Verhältnis der verschiedenen, bei der Auflösung der Substanz entstandenen Molekülgattungen sich ändern wird, so kann in diesem Fall mit Konzentrationsänderungen allerdings eine Addition oder Abspaltung von Wassermolekülen verbunden sein.«

Tatsächlich ergibt sich nun aus meinen früher mitgeteilten Molekulargewichtsmessungen, daß wir je nach der Natur des gelösten Körpers und des Lösungsmittels auch polymerisierte Molekeln vor uns haben. Die von Hrn. Patterson vorausgesetzten einfachen Verhältnisse und deren Betrachtung vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes entsprechen daher nicht der Wirklichkeit.

In den optisch und osmotisch untersuchten Lösungen liegen also folgende Gleichgewichte bezw. Molekülgattungen vor:

I. Die polymeren Molekeln An zerfallen (stufenweise) in einfache Molekeln, A, d. h.  $(An) \rightleftharpoons n(A)$ .

II. Diese Molekeln des aktiven Körpers vereinigen sich mit den Molekeln S des Solvens:



Den ersteren Vorgang (Polymerisation bezw. Depolymerisation) allein können wir durch die ebullioskopischen Messungen nachweisen und verfolgen; derselbe wird sich für das in Frage stehende Konzentrationsgebiet in der Größe und den Veränderungen des Molekulargewichts widerspiegeln. Die zweite Reaktion, die Verbindung des Solvens mit dem gelösten Körper (»Solvatation«), kann dagegen nur unter gewissen Bedingungen auf die osmotische Molekulargröße rückwirken. In größeren Verdünnungen, wo also die absolute, wirksame Masse des Solvens erheblich überwiegt, wird die Verringerung der letzteren infolge einer Addition an den gelösten Körper bei der praktischen Bestimmung der Molekulargröße ohne Einfluß bleiben: trotzdem ein solches Additionsprodukt existiert, gibt das Molekulargewicht uns keine Kunde von dessen Vorhandensein. Dagegen wird in größeren Konzentrationen die durch Anlagerung des Solvens an den gelösten Körper bewirkte Verminderung der wirksamen Masse des Lösungsmittels auf die Molekulargröße einen meßbaren Einfluß ausüben. Die Molekulargröße kann mit steigender Konzentration der Lösung abnehmen, wie das für zahlreiche Nichtelektrolyte tatsächlich nachge-

wiesen worden ist. Bei diesem Anlaß sagt Biltz<sup>1)</sup>: »Es liegt nahe, diese Erscheinung molekulartheoretisch als eine Addition der Moleküle des Lösungsmittels an die des gelösten Stoffes aufzufassen.«

Beide Phänomene, Polymerie und Solvation, bedeuten aber chemische Eingriffe in die Konstitution des optisch-aktiven Körpers und beruhen auf der Entfaltung latenter Valenzen desselben. Da nun chemische Eingriffe erfahrungsgemäß die Drehungsgröße verändern, so werden Assoziation (unter den optisch-aktiven Molekeln) und Solvation (Vereinigung dieser mit dem Lösungsmittel) in mehr oder minder erheblichem Maße die Drehungsgröße des gegebenen Individuums beeinflussen. Betrag und Sinn dieser Änderung der Drehungsgröße bei ein und demselben optisch-aktiven Stoff werden im allgemeinen von der Art der neu gebildeten Molekeln und ihrer Menge bestimmt werden: hierfür ist aber die spezifische Natur der Solvenzien von wesentlicher Bedeutung. Ein gegebenes Salz bildet z. B. je nach dem Lösungsmittel Hydrate, Alkoholate, Ammoniakate, Acetonate u. a. von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen chemischen Eigenschaften. Je nach der beiderseitigen Tendenz zur Entfaltung latenter Valenzen kann ein gegebenes Salz in gegebenen Lösungsmitteln nicht assoziiert, wenig oder hoch polymerisiert auftreten. Bildet nun ein aktiver Körper in dem einen Falle ein wenig polymerisiertes, in dem andern ein hochpolymerisiertes Produkt, so liegt es nahe, in beiden Fällen an die Betätigung verschiedener latenter Valenzen zu denken, ähnlich wie Formaldehyd bald zum Trioxymethylen,  $\alpha$ -Trioxymethylen und polymeren Trioxymethylen sich polymerisiert. Diese verschiedene Art der Polymerisation bedeutet aber verschiedene chemische Veränderungen in der Molekel des optisch-aktiven Körpers, also die Möglichkeit einer Veränderung der Drehung in verschiedener Größe und in verschiedener Richtung. Es kann z. B. eine hohe Polymerisation (z. B. unter Ringbildung) eine Zunahme, eine niedrige Polymerisation eine Abnahme der Drehung bewirken, und für ein gegebenes Konzentrationsintervall wird in dem ersten Fall mit einer Depolymerisation der Molekeln eine absteigende, für den anderen Fall eine schwach zunehmende Rotation sich äußern.

Neben dem Molekulargewicht des gelösten optisch-aktiven Körpers haben wir daher auch die spezifische Natur des Solvens bzw. die konstitutiven Faktoren beider Lösungsgenossen zu beachten; diese konstitutiven Faktoren hängen zusammen mit der Anwesenheit gewisser polyvalenter Elemente (des Sauerstoffs, Stickstoffs, Schwefels),

<sup>1)</sup> Biltz, diese Berichte **37**, 3038 [1904]; Ztschr. für physikal. Chem. **40**, 213 [1902].

welche latente Valenzen entfalten können; dieselben Faktoren bedingen die Autokomplexbildung (Polymerisation) des gelösten Körpers, sowie die Solvation (d. h. die Vereinigung desselben mit dem Lösungsmittel), ferner nach Abegg<sup>1)</sup> das Zustandekommen und den Charakter der Lösungen überhaupt, kann man doch »das große Gebiet der Lösungen . . . zum großen Teil ebenfalls als lose Verbindungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel« betrachten<sup>1)</sup>. Im Gegensatz hierzu betrachten Patterson und Thomson (l. c. S. 1250) diesen Einfluß der Konstitutionsfaktoren als eine »ihrem Wesen nach unbekannte Ursache«. Sie vermessen (S. 1248) jeden Versuch meinerseits, »die Wirkungen dieser sogenannten »Ursachen« irgendwie zu kennzeichnen«. Was die beiden Forscher unter der gewünschten Kennzeichnung dieser Wirkungen eigentlich verstehen, ist nicht ohne weiteres zu ersehen. Auf die chemische Seite der Frage hatte ich bereits hingewiesen (vergl. meinen Vortrag, S. 404 u. ff.), indem ich ausführte, daß und wie durch diese latenten Valenzen neue Verbindungen, bezw. Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel entstehen könnten. Wollen wir uns ein Bild machen, wie diese chemischen Eingriffe in die optisch-aktive Molekel das Verhalten derselben gegen den polarisierten Lichtstrahl, also das Drehungsvermögen, beeinflussen können.

Nehmen wir mit Richards<sup>2)</sup> an, daß das Atom ein kompressibles Kraftfeld mit zwei anziehenden Eigenschaften, chemische Affinität und Gravitation, darstellt. Jedes Atom kann also sein Volum innerhalb weiter Grenzen ändern. Wenn nun zwei verschiedene Atome, die eine gegenseitige Affinität besitzen, von einander angezogen werden, also sich verbinden, so werden sie bei ihrer Berührung einander zusammendrücken und eine »Verzerrung« eines jeden Teiles ihrer Massen erleiden; »die Konzentration derjenigen Bestandteile eines jeden Atoms, welche die Affinität verursachen, wird also in der Hälfte, die dem anderen Atom am nächsten liegt, vermehrt«. Alsdann wird die entgegengesetzte, nicht in Verbindung getretene Hälfte eine geringere Tendenz (Nebervalenzen) zur Verbindung mit neuen Stoffen haben, daher ihrerseits weniger stabile Verbindungen eingehen. Tritt das letztere ein, so resultiert aber eine weitere Deformation der elastischen Atommassen. Ein optisch-aktives Individuum stellt nun eine Atomverbindung dar, in welcher die »Atomverzerrung« derart ist, daß der polarisierte Lichtstrahl eine bestimmte Ablenkung erfährt. Betrachten wir mit Richards die Lichtschwingung, analog wie die elektrische Schwingung, als eine Oberflächenwirkung. Wenn nun dem optisch-

<sup>1)</sup> Abegg, Ztschr. für anorgan. Chem. **39**, 332, 353 [1904].

<sup>2)</sup> Richards, Ztschr. für physikal. Chem. **40**, 169, 597 [1902].

aktiven Körper ein anderer Atomkomplex (z. B. das Lösungsmittel) sich anlagert, oder wenn er sich polymerisiert, so wird die vorher bestandene Atomverzerrung eine Modifikation erleiden; je nach der Natur beider Atomkomplexe wird die (durch die Nebervalenzen bzw. latenten Valenzen bedingte) entstandene Verbindung einen verschiedenen Grad dieser Deformation ihrer Oberfläche erfahren, und die ursprüngliche Drehungsgröße des aktiven Körpers wird in größerem und geringerem Maße eine Veränderung erleiden müssen.

Nach diesen allgemeinen Ausführungen, die eine Begründung meiner Ansichten und Arbeitsmethoden, sowie eine Zurechtstellung gewisser Mißverständnisse des Hrn. Patterson enthalten, wollen wir uns der Betrachtung des Tatsachenmaterials zuwenden. Die von mir vorausgesetzte Beziehung zwischen Molekulargewicht und Drehungsgröße eines gegebenen optisch-aktiven Körpers kann hervortreten, wenn wir für eine geeignete Konzentration die in verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen Molekular- und Drehungsgrößen mit einander vergleichen; dies hatte ich in meinem Vortrage (l. c. S. 388) getan, indem ich die verschiedenen Ester in etwa normaler Lösung betrachtet hatte. Man kann den Vergleich aber auch derart durchführen, daß man (statt einer einzigen Konzentration) ein größeres Konzentrationsgebiet in Betracht zieht und die zugehörigen Änderungen der Drehungs- und Molekulargrößen verfolgt. Wir werden alsdann erwarten, daß Änderungen der Molekulargröße auch Änderungen des Drehungsvermögens gleichzeitig gegenüberstehen, falls die optische Wirkung der Polymerie diejenige der Solvation überwiegt. Wenn wir dieserart die Änderungen der Molekulargewichte  $\Delta M$  mit den gleichzeitigen Änderungen des Drehungsvermögens  $\Delta[\alpha]$  mit einander vergleichen, so erhalten wir folgendes Bild<sup>1)</sup>.

Gelöster Körper in:	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	
	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta M$	$\Delta[\alpha]$
I.										
Acetylapfelsäuredimethylester . . .	204	15.3°	24	0.87°	17	1.5°	16	0.59°	12	0.55°
Äpfelsäuredimethylester . . . . .	—	—	—	—	49	3.2°	12	0.45°	10	0.3°
II.										
Äpfelsäurediäthylester . . . . .	—	—	12	0.1°	9	0.26°	8	0.2°	7	0.3°

Hieraus entnehme ich erstens, daß im allgemeinen erheblichen Änderungen der Molekulargröße  $\Delta M$  auch die größten Änderungen der Rotation  $\Delta[\alpha]$  gegenüberstehen (vergl. I), und zweitens, daß

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 674 [1906].

nahezu gleichen Änderungen von  $\Delta M$  solche Rotationsänderungen entsprechen, welche unter einander nahezu gleich sind (II). Wenn nun für ein gegebenes Konzentrationsintervall die Molekulargrößen praktisch konstant bleiben, so könnte auch die Drehung nahezu konstant bleiben. Auch diese Forderung wird befriedigend erfüllt (III).

Gelöster Körper:	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
Äpfelsäurediäthylester . . . . .	ca. 2	ca. 0.07 <sup>o</sup>	—	—
Äpfelsäuredimethylester . . . . .	ca. 0	0.1 <sup>o</sup>	—	—
Acetyläpfelsäuredimethylester . . . . .	ca. 0	ca. 0	—	—

Die von mir erwarteten Änderungen treten demnach in den obigen Fällen auf; »diesen Änderungen des Molekulargewichts des gelösten Stoffes gehen gleichzeitig Änderungen der Drehungsgröße parallel; es ist jedoch kein einfacher Parallelismus, da die Änderungen beider Größen sowohl ein gleiches, als auch ein verschiedenes Vorzeichen haben können« (l. c. S. 675). Vergleicht man das soeben gefundene Resultat mit den eingangs von mir hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Molekulargröße und Drehungsvermögen mit der entsprechenden Vorsicht aufgestellten Forderungen und Ansichten, so wird man doch wohl diesen die Berechtigung nicht absprechen. Eine Ausnahme findet Hr. Patterson für den Acetyläpfelsäuredimethylester. Diese Ausnahme erscheint ihm sehr wichtig, da er auf sie zweimal <sup>1)</sup> hinweist: »Die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen des Acetyläpfelsäuredimethylesters 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, 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« (S. 1246). — Zuerst möchte ich bemerken, daß ich bisher keine derartige Theorie aufgestellt habe, also Hr. Patterson auch keine widerlegen sollte; wohl aber habe ich Ansichten geäußert, welche als eine Arbeitshypothese betrachtet werden können. Außerdem möchte ich dagegen Verwahrung einlegen, daß man beim

<sup>1)</sup> Patterson, diese Berichte 38, 4096 [1905]; 40, 1246 [1907].

Studium eines gegebenen Körpers hinsichtlich seiner Wechselwirkung mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht »jeden Einzelfall für sich« betrachten soll, wo doch gerade die Rolle des spezifischen Charakters jedes einzelnen Solvens mitbestimmt werden muß.

Was nun das Verhalten des *l*-Acetyläpfelsäuredimethylesters vom Gesichtspunkt meiner Arbeitshypothese betrifft, so wollen wir dasselbe prüfen; ich entnehme meiner früheren Mitteilung nachstehende Daten<sup>1)</sup>:

Lösungsmittel	CH <sub>3</sub> .COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> .OH	CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub>
Zusammengehörige Änderungen der			
Konzentration <i>c</i> = . . . . .	2.0→17.6	4.3→16.1	4.4→11.0
Rotation [α] <sub>D</sub> = . . . . .	25.0→24.4 <sup>o</sup>	24.5→24.0 <sup>o</sup>	22.0→21.4 <sup>o</sup>
Molekulargrößen <i>M</i> = . . . . .	223→215	256→242	220→203
Lösungsmittel	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CS <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>
Zusammengehörige Änderungen der			
Konzentration <i>c</i> = . . . . .	2.9→15.9	1.0→20.7	9.2→23.1
Rotation [α] <sub>D</sub> = . . . . .	32.0→30.5 <sup>o</sup>	46.6→31.2 <sup>o</sup>	17.9→18.7 <sup>o</sup>
Molekulargrößen <i>M</i> = . . . . .	204→221	270→475	195→171

Überblickt man die zugehörigen Reihen für [α]<sub>D</sub> und *M*, so fällt ohne weiteres der Umstand wieder auf, daß die größten Abweichungen der Drehungswerte sich in den Fällen finden, wo die osmotisch ermittelten Molekulargewichte am erheblichsten von dem theoretischen Wert (*M* = 204) für den Acetyläpfelsäureester abweichen, d. h. die Rotation hängt in einer bestimmten Weise mit der Molekulargröße zusammen.

Wenn die Molekulargröße der einzige Faktor wäre, welcher die Veränderung des Drehungsvermögens des gegebenen Esters bestimmt, dann würden wir mit Hrn. Patterson von einer »Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen« reden können. Meine Arbeitshypothese setzt aber außer dem Molekulargewicht noch weitere Faktoren voraus, insbesondere den Einfluß des Lösungsmittels. Wenn nun ferner der gegebene Ester in allen Lösungsmitteln Molekeln bilden würde, die der Art nach gleich sind (z. B. nur einfache und polymerisierte) und bei der stattfindenden Konzentrationsänderung sich nur hinsichtlich ihrer Mengenverhältnisse verschieben, dann würde die weitere Forderung Pattersons berechtigt sein, daß gleichen Änderungen der Konzentration — in den verschiedenen Solvenzien — dem Sinne nach analoge Änderungen des Molekulargewichts und Drehungs-

<sup>1)</sup> Walden, diese Berichte **39**, 667 und 673 [1906].

vermögens gegenüberstehen müßten. Trifft jedoch diese stillschweigend gemachte Voraussetzung nicht zu, d. h. wirkt neben der Molekulargröße (einfache und polymere Molekeln) noch die Solvation (Vereinigung der einfachen und polymeren Molekeln in verschiedenem Grade mit den Molekeln des Solvens) mit, dann entfällt auch die eben genannte Forderung.

Tatsächlich liegen die Verhältnisse beim Acetyläpfelsäuredimethylester weit komplizierter und entsprechen nicht jener Voraussetzung. Es liegen nämlich drei Gruppen von Erscheinungen vor; die erste Gruppe umfaßt die Lösungen in Essigsäureester, Aceton und Methylalkohol, hier ist das osmotische Molekulargewicht meist etwas höher als das theoretische, und seiner Abnahme entspricht eine Abnahme der Rotation. Die zweite Gruppe umfaßt Schwefelkohlenstoff (und Benzol); M steigt mit wachsender Konzentration erheblich an und gleichzeitig fällt der hohe Drehungswert. Zur dritten Gruppe gehört die Chloroformlösung, in welcher M und  $[\alpha]_D$  auffallend niedrige Werte haben (kleiner als in I und II), und wo mit steigendem Molekulargewichte eine Abnahme der Rotation stattfindet. Hinsichtlich der gleichzeitigen Änderungen von Konzentration, Molekulargröße und Drehungsart befinden sich demnach die drei Gruppen gar nicht in einem direkt vergleichbaren Zustande. Versuchen wir eine Deutung dieser Erscheinungen.

Wie bereits oben ausgeführt wurde, können wir in allen Lösungen die gleichzeitige Existenz von einfachen und verschiedenen polymerisierten Molekeln des optisch aktiven Esters annehmen, welche ihrerseits mit den Molekeln des Lösungsmittels, je nach dessen Natur, verschieden komplexe Verbindungen eingehen. Mit der Änderung der Konzentration ändert sich das Verhältnis der einfachen und polymerisierten Molekeln und damit auch das Verhältnis der mit dem Solvens verbundenen Molekeln. Da die polymerisierten Molekeln durch eine teilweise Sättigung der latenten Valenzen gleichartiger Individuen entstanden sind, so werden sie im allgemeinen mit einer geringeren Anzahl von Molekeln des Solvens sich verbinden können, als die nicht polymerisierten Estermolekeln, in denen alle latenten Valenzen noch disponibel sind. Nehmen wir ferner an, daß der optische Effekt beim Übergang einfacher Molekeln des Esters in polymere in einer gewissen Verringerung des Drehungsvermögens sich dokumentiert (so beobachtete z. B. Berthelot für die Polymerisation des Isoterebenthens zu Metaterebenthen und des Styrols zu Metastyrol eine Abnahme der Rotation). Die Zusammenlagerung von Estermolekeln mit dem Solvens wird jedoch in verschiedenartiger Weise das Drehungsvermögen beeinflussen können. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß der Eintritt

des Schwefelatoms in eine optisch-aktive Molekel ihr Drehungsvermögen bedeutend erhöht (steigt doch z. B. für die Derivate des *l*-Amylalkohols die Drehung von  $[\alpha]_D = +0.70^\circ$  für Diamyloxyd auf  $[\alpha]_D = +24.5^\circ$  für Diamylsulfid); andererseits vergrößert auch der Eintritt aromatischer Reste die Drehungsgröße (z. B. buttersaures *l*-Amyl hat  $[\alpha]_D = +2.5^\circ$ , benzooesaures *l*-Amyl dagegen  $[\alpha]_D = +5.0^\circ$ ). Hiernach liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die mit dem Acetyläpfelsäuredimethylester gebildeten Benzol- und Schwefelkohlenstoffverbindungen durch eine große Rotation sich auszeichnen werden. Im Gegensatz hierzu steht die Chloroformverbindung, für welche wir eine erhebliche Verminderung der Drehungsgröße voraussetzen, während die Bildung der Acetonate, Methylalkoholate und Essigesterverbindungen in geringerem Maße die Drehungsgröße der Molekelu des freien Esters beeinflussen (bezw. verringern) dürfte. — Beide Phänomene, Polymerisation und Bildung von Molekularverbindungen, lagern sich in ihrer optischen Wirkung über einander; je nach Natur und Mengenverhältnissen werden sie einander verstärken, verringern oder aufheben.

Wenden wir nun die eben gemachten und durchaus wahrscheinlichen Voraussetzungen auf die Lösungen des Acetyläpfelsäureesters an, so erhalten wir für die drei Gruppen von Lösungen folgendes Verhalten.

I. In Essigsäureäthylester, Methylalkohol und Aceton: mit steigender Verdünnung tritt eine allmähliche Zunahme der Polymerie auf, jede Molekulgattung bildet ihre eigenen Solvatationsprodukte, und mit der Verdünnung wächst das Verhältnis der Additionsprodukte der polymeren zu den einfachen Molekeln. Ist z. B. der optische Effekt der Polymerisation etwas größer als derjenige der Solvatation, und bindet der polymerisierte Ester weniger Molekeln des Solvens als der nicht polymerisierte, so können mit zunehmender Verdünnung die Molekulargröße und die Drehungsgröße ansteigen.

II. In Schwefelkohlenstoff und Benzol: mit steigender Verdünnung tritt eine Abnahme der Polymerie (bezw. der Molekulargröße) ein; mit der Verdünnung nimmt das Verhältnis der Additionsprodukte der nicht polymerisierten Estermolekeln zu. Der große optische Effekt der Solvatation überkompensiert die Polymeriewirkung, die nicht polymerisierten Molekeln binden mehr Molekeln von  $CS_2$  bzw.  $C_6H_6$  als die polymerisierten, — und mit zunehmender Verdünnung fällt die Molekulargröße, während die Drehung zunimmt.

III. In Chloroform: das Additionsvermögen ist sehr groß; die Anzahl der mit dem Ester verbundenen Molekeln des Solvens ist so erheblich, daß das osmotisch gemessene Molekulargewicht unterhalb des theoretischen liegt. Der Vorgang der Solvatation drückt die

Drehungsgröße des Esters bedeutend herab. Mit zunehmender Verdünnung tritt anscheinend Polymerisation hervor; infolge der großen Anlagerungstendenz des Chloroforms sind einfache und polymerisierte Molekeln des Esters weitgehend solvatisiert. Zu dem optischen Effekt der Solvataion addiert sich der Effekt der Polymerisation (beide verringern die Drehungsgröße), und mit zunehmender Verdünnung nimmt das osmotische Molekulargewicht langsam zu, die Drehungsgröße aber ab.

Diese Darlegungen zeigen nun, daß das Verhalten des Acetyläpfelsäureesters nicht, wie Hr. Patterson meint, »eine in die Augen springende Widerlegung« meiner Arbeitshypothese repräsentiert, sondern sich derselben sehr wohl einfügt.

Neben den Erscheinungen in den konzentrierteren Lösungen hatte ich (a. a. O.) auch vergleichsweise die in unendlich verdünnten Lösungen auftretenden Erscheinungen zu prüfen versucht. Hierzu mußten die Molekulargewichte extrapoliert werden; aus dem Verlauf der Molekulargewichtskurve für konzentriertere Lösungen wurde ohne entsprechendes Ausgleichverfahren der Wert für  $c = 0$  abgeleitet. Es ist zuzugeben, daß die solcherart abgeleiteten Molekulargewichte mit einer mehr oder weniger erheblichen Unsicherheit behaftet sind, — hierdurch kann die Reihenfolge der Molekulargrößen in den einzelnen Solvenzien eine Verschiebung erfahren, und das Aufsuchen von Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen wird erschwert oder unmöglich. Im Hinblick darauf erscheint mir die Verwendung der unendlich verdünnten Lösungen zu dem gedachten Zweck statt einen Vorzug zu verdienen, mit größeren Nachteilen behaftet zu sein. — Mit Hilfe der extrapolierten Molekulargewichte für unendliche Verdünnungen hatte sich für den Acetyläpfelsäuredimethylester ergeben, daß einer Zunahme von  $M$  in den entsprechenden Solvenzien eine Abnahme des Drehungsvermögens parallel geht.

Dieses Resultat veranschaulichen Patterson und Thomson (l. c. S. 1246) durch die nachstehende kleine Tabelle und bemerken hierzu folgendes: »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 der Erwähnung für wert gehalten.«

Lösungsmittel	$C_6H_6$ (ebulliosk.)	$CH_3COO C_2H_5$	$CH_3COCH_3$	$CH_3OH$	$CS_2$
$M$ unendl. Verdünnung ( $p = 0$ )	193 (196 kryoskop.)	240	285	350	260
$[\alpha]_D$ . . . . .	— 32.5°	— 25.1°	— 22.5°	— 24.7°	— 45.0

Erstens muß wiederum daran erinnert werden, daß die Veränderung der Drehungsgröße in den verschiedenen Solvenzien keineswegs nur der einen und gleichen Ursache, d. h. der Veränderung der Molekulargröße entstammt, sondern daß daneben die Bildung von Additionsprodukten mit dem Solvens und deren Umbildung — je nach der Konzentration und Molekulgattung des aktiven Körpers — in Betracht kommt. Die Erläuterungen hierzu haben wir bei den konzentrierteren Lösungen gegeben, — hinsichtlich der Wirkung auf das Drehungsvermögen kann die Solvation, je nach der Natur des Lösungsmittels, in verschiedenartiger Weise die Wirkung der Polymerisation überdecken. Zweitens muß ich jedoch darauf hinweisen, daß es nicht zutrifft, wenn Patterson und Thomson allgemein sagen: »Dieses Ergebnis steht in vollkommenem Gegensatz zu dem, was in konzentrierteren Lösungen gefunden wurde.« Für die von ihnen tabellierten vier Lösungsmittel (denen ich aber Schwefelkohlenstoff angefügt habe) liegen die Verhältnisse folgendermaßen, wenn zum Vergleich  $p = \text{etwa } 6$  gewählt wird:

Lösungsmittel	$C_6H_6$ (ebulliosk.)	$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COCH_3$	$CH_3OH$	$CS_2$
( $p = \text{ca. } 6$ ) . . . . .	219 209 (kryoskop.)	217	220	265	350
D . . . . .	— 31°	— 24.8°	22.0°	24.4°	— 40°

Der Augenschein zeigt, daß auch in konzentrierteren Lösungen ( $p = \text{ca. } 6$ ) für die fraglichen vier Solvenzien dieselbe Reihenfolge hinsichtlich  $M$  und  $[\alpha]_D$  besteht, wie bei den unendlich verdünnten Lösungen, von »einem vollkommenen Gegensatz« daher gar nicht die Rede sein kann.

Was nun den Schwefelkohlenstoff betrifft, den ich den beiden Tabellen hinzugefügt habe, weil dieselben Forscher auf ihn ebenfalls hinweisen (l. c. S. 1247), so glaube ich, daß auf Grund des oben bei den konzentrierteren Lösungen Gesagten eine weitere Erläuterung überflüssig sein dürfte: in unendlicher Verdünnung messen wir polarimetrisch die Wirkung der Doppelverbindung zwischen Schwefelkohlenstoff und Estermolekeln, wobei die enorm steigende Rolle des Schwefels zur Geltung kommt, osmotisch dagegen ermitteln wir nur die Größe der (teilweise polymerisierten) Estermolekeln. —

In ihrer Abhandlung geben Patterson und Thomson auch eignes Beobachtungsmaterial über die Molekulargewichte des Acetyl-äpfelsäuredimethyl- und des Weinsäurediäthylesters; es handelt sich um ebullioskopische Messungen in Methylalkohol und Aceton. Nach dem

Urteil der Autoren stimmen die einzelnen Versuchsergebnisse »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« (loc. cit. S. 1252). Diese Messungen beanspruchen daher, als exakte zu gelten und die seinerzeit von mir mitgeteilten Werte zu korrigieren, bzw. zu widerlegen. Es will mir aber scheinen, daß die Daten von Patterson und Thomson nicht ohne weiteres den Forderungen entsprechen, die man an ein entscheidendes Zahlenmaterial zu stellen berechtigt ist. Betrachten wir zuerst den Acetyläpfelsäuredimethylester; in Methylalkohol stimmen die einzelnen Versuchsergebnisse leider nicht »sehr gut mit einander überein«, da z. B. in der einen Serie für  $c =$  etwa 3 das Molekulargewicht  $M = 208$ , in einer anderen (für  $c = 2.94$ )  $M = 228.9$  gefunden wurde; insbesondere weist die letztgenannte Serie folgende Werte auf:  $M = 222.1$  ( $c = 15.65$ )  $\rightarrow$   $219.0$  ( $c = 9.28$ )  $\rightarrow$   $219.6$  ( $c = 5.31$ )  $\rightarrow$   $228.9$  ( $c = 2.94$ )  $\rightarrow$   $210.3$  ( $c = 1.25$ ), wobei der letzte Wert nur einer Temperatursteigerung von  $0.050^\circ$  entsprach, also als fraglich betrachtet werden muß, — wollte man aus den anderen vier Werten auf die Molekulargröße des Esters bei unendlicher Verdünnung schließen, so würde man keineswegs zu dem normalen Molekulargewicht ( $M = 204$ ) gelangen. In Aceton zeigt derselbe Ester auf Grund einer Versuchsreihe folgende Molekulargewichte:  $M = 195.7$  ( $c = 12.1$ )  $\rightarrow$   $190.4$  ( $c = 1.27$ ), — der Endwert für unendliche Verdünnung liegt hiernach unterhalb  $M = 190$ , weist also nicht auf den normalen Wert  $M = 204$  hin. Für denselben Ester bemerken die Autoren, daß beim Abdestillieren des Methylalkohols und Acetons nach beendeter Molekulargewichtsbestimmung die Abscheidung eines festen Körpers (in geringer Menge) neben dem Ester beobachtet wurde: Die Anwesenheit dieses bei  $94^\circ$  schmelzenden Fremdkörpers<sup>1)</sup> würde also besagen, daß der benutzte Ester entweder nicht einheitlich gewesen oder infolge des anhaltenden Kochens im Siedefäß chemisch verändert worden ist, — dann sind aber die gemessenen Molekulargrößen mit Fehlern behaftet. — Wenn wir den Weinsäurediäthylester ( $M = 206$ ) näher betrachten, so ergeben die osmotischen Molekulargrößen Werte, die ebenfalls mit Anomalien behaftet sind. In Methylalkohol weist nämlich die eine Versuchsserie den Durchgang durch ein Minimum auf, indem die Molekulargröße schwankt von  $M = 197.5$  ( $c = 11.80$ )  $\rightarrow$   $191.3$   $\rightarrow$   $189.4$  ( $c = 4.80$ )  $\rightarrow$   $199.5$  ( $c = 3.11$ ), — für unendliche Verdünnungen würde also  $M$  erheblich

<sup>1)</sup> Derselbe dürfte Fumarsäuredimethylester (Schmp.  $102^\circ$ ) sein, welcher sich bei der Spaltung des Acetyläpfelsäuredimethylesters bildet.

über 200 sich erheben; die andere Versuchsserie weist dagegen folgende Werte auf:  $M = 196.2$  ( $c = 14.36$ )  $\rightarrow 190.0 \rightarrow 188.7 \rightarrow 188.7 \rightarrow 171.8$  ( $c = 1.80$ ), — sie liegen sämtlich unter dem normalen Wert ( $M = 206$ ) und würden bei unendlicher Verdünnung ein  $M$  unter 172 liefern. In Aceton ergibt die einzige Versuchsreihe folgende Molekulargewichte:  $M = 195.7$  ( $c = 12.31$ )  $\rightarrow 192.3 \rightarrow 191.3 \rightarrow 190.4 \rightarrow 189.4$  ( $c = 3.30$ )  $\rightarrow 212$  ( $c = 1.52$ ), — also zeigt sich auch hier der Durchgang durch ein Minimum; beachten wir alle Werte, so wird bei unendlicher Verdünnung  $M$  erheblich über 212 steigen, lassen wir aber den letzten Wert etwa als ungenau fort, dann wird  $M$  unterhalb 189 fallen. Es scheint mir daher, daß die einzelnen Versuchsergebnisse zu widersprechenden Endwerten führen, und daß — im Gegensatz zu den Autoren — genügender Grund zu Zweifeln vorhanden ist, daß die beiden Ester in unendlich verdünnten Lösungen ein normales Molekulargewicht besitzen. Daß die Molekulargewichte in Aceton bei beiden Estern kleiner sind, als dem theoretischen Molekulargewicht entspricht, und daß dasselbe auch für den Weinsäurediäthylester in Methylalkohol der Fall ist, sei besonders betont. Die Autoren suchen diese Tatsachen durch die von mir benutzten Siedekonstanten zu erklären, welche »nicht immer die besten sind«. Es ist nicht ganz verständlich, warum die beiden Forscher nicht die allerbesten Siedekonstanten gewählt haben; was aber die von mir benutzten betrifft, so will ich bemerken, daß z. B. die Siedekonstante für Methylalkohol ( $K = 8.4$ ) den exakten Messungen von Jones<sup>1)</sup> entnommen wurde, während die Konstante für Aceton ( $K = 16.7$ ) Beckmann<sup>2)</sup> entstammt und in Landolt-Börnsteins<sup>3)</sup> Tabellen angegeben wird.

Nach all dem Dargelegten kann ich nicht umhin, die überzeugende Genauigkeit und Beweiskraft der von Patterson und Thomson ermittelten Molekulargrößen zu bezweifeln; es liegt demnach keine Veranlassung vor, die von mir seinerzeit publizierten Daten<sup>4)</sup> aufzugeben, — dieselben sind unter einander direkt vergleichbar, da für alle Messungen dieselben optisch-aktiven Körper und Solvenzien dienten, der Apparat und die Arbeitsart gleich blieben und der Beobachter, Hr. Dozent Dr. M. Centnerszwer, über eine ausreichende Erfahrung in ebullioskopischen Bestimmungen verfügte. Für eine Anzahl von Fällen hatte sich damals ergeben, daß die Molekulargewichte mit zunehmender

<sup>1)</sup> Jones, Ztschr. für physikal. Chem. **31**, 126 [1899].

<sup>2)</sup> Beckmann, Ztschr. für physikal. Chem. **6**, 458 [1890]; s. a. Erdmann, Ztschr. für anorgan. Chem. **32**, 424 [1902].

<sup>3)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 505 [1905].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **39**, 665 [1906].

Konzentration kleiner werden. Diese Tatsache heben Patterson und Thomson<sup>1)</sup> hervor und sagen alsdann: »Dann fügt er (Walden) hinzu<sup>2)</sup>: »Diese Anomalien verdienen eine eingehende Beachtung und Behandlung.« Dem stimmen wir durchaus zu. Es ist in der Tat etwas überraschend, daß Walden . . . beispielsweise den Schluß zieht, das Molekulargewicht des Acetyläpfelsäuredimethylesters 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<sup>3)</sup>, auf die er uns weiter oben verwiesen hat.« Die Autoren bezeichnen also erstens als »etwas überraschend«, daß die Molekulargewichte von endlicher Konzentration zu unendlicher Verdünnung ansteigen und zweitens finden sie dieses Resultat abweichend von den Ergebnissen Beckmanns. Demgegenüber möchte ich auf den Umstand hinweisen, daß an derselben Stelle<sup>2)</sup> meiner Arbeit, welche Patterson und Thomson soeben zitieren, zahlreiche ähnliche Fälle früherer Forscher namhaft gemacht sind, wo ebenfalls das Molekulargewicht mit zunehmender Konzentration abnimmt, sowie daß unter diesen Forschern auch Beckmann genannt wird, welcher z. B. für Lithiumchlorid, Cadmiumjodid, Natriumjodid in Äthylalkohol dasselbe Verhalten konstatieren konnte; steigt doch beispielshalber für Lithiumchlorid das Molekulargewicht von  $M = 31.8$  ( $c = 4.55$ ) auf 38.8 bei unendlicher Verdünnung. Aus letzter Zeit möchte ich noch die Untersuchungen der englischen Forscher Steele, McIntosh und Archibald<sup>4)</sup> nennen; diese wichtigen Arbeiten zeigen, daß organische Körper in flüssigem Bromwasserstoff als Solvens ebenfalls mit abnehmender Konzentration eine Zunahme des ebullioskopisch ermittelten Molekulargewichts aufweisen; so stieg für Aceton (in Bromwasserstoff)  $M$  von 70.7 ( $c = 4.8$ ) auf 97.1 ( $c = 1.21$ ), für Äther  $M$  von 53.7 ( $c = 6.14$ ) auf 75.1 (1.02), — die Deutung dieses Phänomens geben die drei Forscher mit folgenden Worten: »Äther in Chlor- und Bromwasserstoff und Aceton in Bromwasserstoff haben Molekulargewichte, welche auf eine Assoziation in den verdünnten Lösungen und eine Dissoziation in den konzentrierteren hinweisen<sup>4)</sup>.«

Meinen Darlegungen (vergl. Vortrag S. 406) schloß ich seinerzeit folgende Worte an: »Wir wollen aber noch hervorheben, daß sowohl die Polymerisation und Assoziation, als auch die Tautomerisation und

<sup>1)</sup> Patterson und Thomson, diese Berichte **40**, 1250 [1907].

<sup>2)</sup> Walden, diese Berichte **39**, 688 [1906].

<sup>3)</sup> Beckmann, Ztschr. für physikal. Chem. **6**, 437 [1890].

<sup>4)</sup> Steele, McIntosh und Archibald, Ztschr. für physikal. Chem. **55**, 164 [1906].

Bildung von (labilen) Molekularverbindungen derselben Ursache entstammen, d. h. der Fähigkeit, latente Valenzen in Wirksamkeit treten zu lassen; diese gemeinsame Ursache führt aber in allen Fällen zu der gleichen Wirkung, zur Änderung der Konstitution der optisch-aktiven Molekeln, und die Gesamtwirkung ist es, welche wir durch die Änderungen des Drehvermögens wahrnehmen. . . . Wenn wir daher z. B. nur die eine Seite dieser Konstitutionsvorgänge als bestimmend für die Variation der Drehung hinstellen, etwa nur die Polymerie oder die Temperatur, so übersehen wir die zahlreichen anderen Faktoren und vernachlässigen die tiefgehende Rolle des inaktiven Lösungsgenossen.« Die Änderungen des Drehungsvermögens eines gelösten optisch-aktiven Körpers, wie sie durch Verschiebungen der Konzentration und Wechsel der Lösungsmittel hervorgerufen werden, gedachte ich auf ein gemeinsames Prinzip, d. h. auf eine chemische Wechselwirkung zwischen gelöstem Körper und Lösungsmittel zurückzuführen; ich gab nur eine Arbeitshypothese, die naturgemäß keinen Anspruch erheben kann, alles zu erklären und mühelos eine quantitative Übereinstimmung zu ermöglichen. Hr. Patterson hat sie als eine Theorie behandelt und mit aller Entschiedenheit und Ausführlichkeit nachgewiesen, daß sie keine Theorie ist. Wenn Patterson und Thomson am Schluß ihrer Arbeit (l. c. S. 1258) zugeben, daß sie »die eventuelle Existenz einer Beziehung zwischen Molekulargewicht und Drehungsvermögen gar nicht leugnen wollen«, so ist der Zweck meiner Arbeitshypothese schon teilweise erreicht, da früher Patterson erklärt hatte, daß »kein erkennbarer Zusammenhang zwischen dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht und dem entsprechenden Drehungsvermögen« existiere (l. c. S. 4098); und wenn dieselben Forscher nunmehr sagen: »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« (l. c. S. 1259), so entspricht das ebenfalls den von mir verteidigten Ansichten, unbekümmert um die Einschränkung, »daß durch die Versuche Waldens bisher weder die eine, noch die andere Eventualität bewiesen worden ist«. Hinsichtlich des Beweismaterials können ja die Forderungen individuell verschieden ausfallen; nach meinem Dafürhalten habe ich diese Möglichkeit der Wechselbeziehungen als durchaus wahrscheinlich dargestellt.

Riga, Polytechnikum,  $\frac{18. \text{April}}{1. \text{Mai}}$  1907.

---