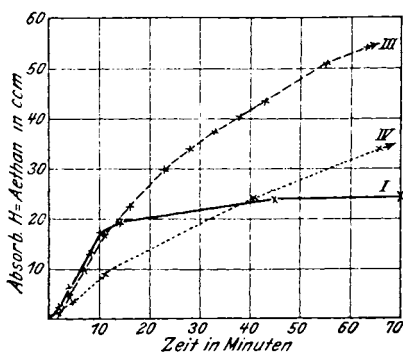


Einfluß des Schüttelns während der ersten 10 Minuten auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der steil ansteigenden und sich dann im Ruhezustande rasch verflachenden



kurve. In Versuch III wurde von der 2. bis zur 63. Minute geschüttelt. Die Kurve steigt vom Beginn des Schüttelns ab ebenfalls steil an, um sich nur ganz allmählich zu verflachen. Bei Versuch IV wurde ebenfalls von der 2. Minute ab beständig geschüttelt. Hier zeigt sich deutlich der Einfluß des Alterns der kolloidalen Palladiumlösung welche, zum 3. Male benutzt

und zwischen Versuch III und IV 17 Tage sich selbst überlassen, im letzten Versuche eine weit schwächerere katalytische Wirkung wie im vorhergehenden zeigte. Ein Einfluß der Verdünnung des Hydrosols auf die Wirksamkeit kann bei einem Vergleich der beiden letzten Versuche nicht in Betracht kommen, da das Volumen der Palladiumlösung beim dritten Versuch 14.2 ccM, beim vierten 15 ccM betrug, also keinen nennenswerten Unterschied aufwies.

### 334. L. Tschugaeff: Über anomale Rotationsdispersion.

[Vorläufige Mitteil. a. d. Chem. Labor. d. Kaiserl. Universität St. Petersburg.]

(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Bekanntlich zeichnen sich einige optisch-aktive Substanzen durch anomalen Verlauf der Dispersionskurve<sup>1)</sup> aus, indem die Werte des Drehungsvermögens statt mit abnehmender Wellenlänge des zur Messung gebrauchten Lichts stetig zuzunehmen, zunächst bis zu einem Maximum ansteigen und dann allmählich zurückgehen.

Diese Erscheinung, welche zuerst von Biot<sup>2)</sup> entdeckt worden, tritt verhältnismäßig selten, und zwar auch bei farblosen Substanzen

<sup>1)</sup> Vergl. H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig 1898, S. 135 u. ff.

<sup>2)</sup> Vergl. bei H. Landolt, a. a. O.

auf. Ihre Ursache ist höchstwahrscheinlich in der Existenz verschiedener Molekül-gattungen in der betreffenden Lösung zu suchen, indem diese Moleküle in entgegengesetzter Richtung drehen und verschiedenes Dispersionsvermögen besitzen.

Ein anderer Typus der anomalen Rotationsdispersion, welcher zuerst von Cotton<sup>1)</sup> entdeckt worden ist, ist speziell für gefärbte Substanzen charakteristisch. Die Anomalie steht in diesem Falle in innigem Zusammenhange mit der selektiven Absorption des betreffenden Körpers, und zwar läßt sich auch aus theoretischen Gründen erwarten<sup>2)</sup>, daß die Rotation in anomaler Weise mit der Wellenlänge geändert wird, indem sie sehr groß wird, sobald die Wellenlänge des angewandten Lichtstrahles in der Nähe einer Eigenwellenlänge der aktiven Substanz liegt<sup>3)</sup>.

Diese interessante Erscheinung ist indessen bisher nur sehr wenig untersucht worden und zwar nur vom physikalischen, nicht aber vom chemischen Standpunkte aus.

Gelegentlich meiner Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpen-<sup>4)</sup> und Campherderivate<sup>5)</sup> habe ich eine Reihe gefärbter Verbindungen dargestellt und beschrieben, welche selektive Absorption zeigen und zugleich optisch-aktiv sind. An einigen dieser Substanzen habe ich nun feststellen können, daß sie die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion in recht prägnanter Weise zeigen.

Folgende Körper sind von mir untersucht worden:

	Farbe
<i>l</i> -Menthyl-dixanthogenid (C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> .O.CS) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> . . . . .	strohgelb
Thioanhydrid der <i>l</i> -Menthyl-xanthogensäure (C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> .O.CS) <sub>2</sub> S	grünlichgelb
<i>l</i> -Bornyl-dixanthogenid (C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> .O.CS) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> . . . . .	hellgelb

Die Untersuchung wurde mit Hilfe eines Lippichschen Polarisationsapparats ausgeführt, zu dessen Beleuchtung spektral gereinigtes Licht einer Nernst-Lampe diente. Die Wellenlänge des gebrauchten Lichtstrahles wurde stets mit Hilfe einer geeichten Quarzplatte von bekannter Dicke kontrolliert.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7] 8, 347 [1896].

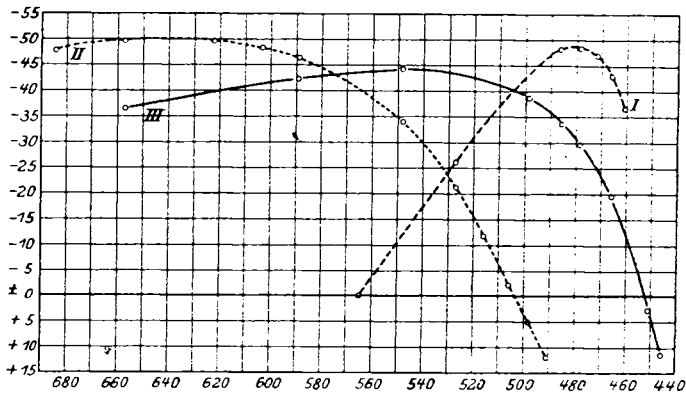
<sup>2)</sup> Vergl. z. B. in Drudes Optik, 1906.

<sup>3)</sup> Vergl. Dowell, physik. Review 1905, S. 162.

<sup>4)</sup> Untersuchungen über Terpen- und Campherderivate, Moskau 1903.

<sup>5)</sup> Diese Untersuchung, welche bereits vor mehreren Jahren angefangen worden ist, konnte erst in der letzteren Zeit ausgeführt werden, nachdem ich über die nötigen Apparate verfüge.

Die Resultate der Messungen (in Toluollösung) sind aus der folgenden Zusammenstellung und aus der Kurventabelle ersichtlich<sup>1)</sup>.



*l*-Menthyl-dixanthogenid (Kurve I)<sup>2)</sup>. C = 9.404.

$\lambda$ . .	656	589	527	486	478	472	466	461
$[\alpha]$ . .	-182.8	-225.1	-271.0	-293.3	-293.4	-292.0	-288.0	-281.9

Thioanhydrid der *l*-Menthyl-xanthogensäure (Kurve II).  
C = 5.657.

$\lambda$ . .	684	657	622	603	589	548
$[\alpha]$ . .	-48.5	-49.8	-49.6	-48.4	-46.5	-34.3

$\lambda$ . .	527	516	506	498.5	491
$[\alpha]$ . .	-21.3	-11.8	-2.2	+5.0	+11.8

<sup>1)</sup> Hierbei bedeutet: C = Anzahl Gramm Substanz in 100 ccm Lösung,  $\lambda$  = Wellenlänge des gebrauchten Lichtstrahles und  $[\alpha]$  spezifisches Drehungsvermögen nach der Formel  $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times C}$  berechnet. Temperatur = 20°.

In der Kurventabelle entsprechen die Abszissen den Wellenlängen, die Ordinaten den Werten der spezifischen Drehung in Kreisgraden.

<sup>2)</sup> Die Kurve I ist der Übersichtlichkeit wegen in willkürlichem Maßstabe gezeichnet worden, indem  $[\alpha]_{565}$  gleich  $\pm 0^\circ$  gesetzt wird.

*l*-Bornyl-dixanthogenid (Kurve III).  $C = 4.154$ .

$\lambda$	657	589	548	527	498	485.5	478	466	451	446
$[\alpha]$	-36.6	-42.4	-44.1	-43.8	-39.0	-33.7	-29.6	-19.5	+2.7	+11.3

Wie leicht ersichtlich, steigen in den sämtlichen 3 Fällen zunächst die Werte des spezifischen Drehungsvermögens in dem Maße, wie die Wellenlänge des betreffenden Lichtstrahles abnimmt, erreichen ein Maximum und gehen dann wieder zurück, und zwar erfolgt hierbei das Sinken der Drehung in bedeutend schnellerem Tempo, als das ursprüngliche Anwachsen. Von den 3 untersuchten Substanzen zeigen hierbei 2 (Kurven II und III) sogar einen Wechsel der Drehungsrichtung. Es ist recht bemerkenswert, daß die Lage des Maximums in hohem Grade durch die chemische Natur der aktiven Substanz beeinflußt wird, und zwar daß dieser charakteristische Punkt der Dispersionskurve bei dem strohgelben Menthyldixanthogenid in der Nähe von  $\lambda = 481$  liegt, während bei dem grünlich-gelben Thioanhydrid, dessen Absorptionsgebiet viel weiter nach dem roten Ende des Spektrums ausgebreitet ist, die maximale Drehung den orangeroten Strahlen, also der Wellenlänge von ca.  $\lambda = 640 \mu\mu$ , entspricht — eine Tatsache, die vom theoretischen Standpunkte auch ganz verständlich erscheint.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Lage des Maximums für eine und dieselbe aktive Substanz auch vom verwendeten Lösungsmittel in hohem Maße abhängig ist, und zwar scheinen hier im großen und ganzen der bekannten Kundtschen Regel analoge Verhältnisse zu bestehen, indem das Maximum der Dispersionskurve nach dem roten Ende des Spektrums verschoben wird in erster Annäherung parallel mit dem Anwachsen des Refraktionskoeffizienten des zur Verwendung kommenden Lösungsmittels. Die betreffenden Versuchsergebnisse sollen demnächst in ausführlicher Weise veröffentlicht werden. Diese Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

St. Petersburg, im Mai 1908.