

Dimere ist also, wie auch in den anderen beiden Fällen, trotz Vergrößerung des Moleküles, wesentlich heller als das Monomere.

Man erkennt aus den wenigen Beispielen, wie diese Polymerisationserscheinungen in bequemer Weise mit Hilfe der Ultraviolettspektroskopie studiert werden können. Ich werde diese Arbeiten fortsetzen und nicht nur die durch das Licht beeinflussten, sondern auch Polymerisationen anderer Art in dieser Richtung studieren.

Experimentelles.

Die Absorptionsspektren wurden nach der Hartley-Balyschen Methode aufgenommen, die jüngst ausführlich von Schaefer¹⁾ und von Ley²⁾ beschrieben worden ist. Da die Resultate der Spektralaufnahmen sehr wesentlich von dem Apparat und von verschiedenen anderen Faktoren abhängen, seien folgende Einzelheiten mitgeteilt. Der Apparat war der kleine Quarzspektrograph von Steinheil in München. Lichtquelle der Eisenlichtbogen, vergl. Ley S. 240. Schichtendicken der Lösungen 100, 80, 60, 50, 40, 30, 25, 20, 15, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3 mm. Photographische Platten: Colorplatten von Westendorp und Wehner. Belichtungszeit 25 Sekunden. Entwickler Metol-Adurool. Es wurde jedesmal bis zum deutlichen Sichtbarwerden einiger starker Linien auf der Rückseite der Platten entwickelt.

126. T. van der Linden:

Über die Anwendung der Phasenlehre auf stereomere Verbindungen und über die Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 1. April 1911.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte (44, 676) publizierte A. Ladenburg eine Abhandlung unter obenstehendem Titel, in welcher er zu einigen sehr merkwürdigen Schlüssen kommt. Er sagt nämlich (S. 677): »Will man durchaus der Phasenlehre auch in der Stereochemie Geltung verschaffen, so muß man annehmen, daß bei Flüssigkeiten die verschiedenen Stereoisomeren nur eine Komponente darstellen« und weiter (S. 679): »Da ist es vielleicht richtiger von der Phasenlehre in der Stereochemie ganz abzusehen«. Um so mehr befremden diese Aussprüche, weil gerade auf diesem Gebiete die Phasenlehre mit Erfolg angewendet worden und vollkommen imstande ist, die experimentellen Tatsachen, auch die durch Ladenburg als »so bemerkens-

¹⁾ Ztschr. f. wissenschaftliche Photographie 8, 221 [1910].

²⁾ Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911, S. Hirzel.

wert gekennzeichnete, zu erklären, wie bereits Roozeboom in seiner Abhandlung¹⁾ auseinander gesetzt hat.

Die Folgerungen Ladenburgs finden ihren Grund ganz und gar im Verhalten der flüssigen Stereomeren, weshalb ich diesen Fall einer näheren Betrachtung unterwerfen will. Ich setze den Fall, daß die

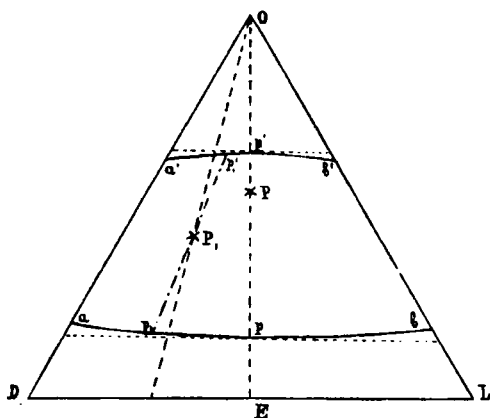


Fig. 1.

zwei Stereomeren (optische Antipoden) keine racemische Verbindung bilden. Ihr Verhalten einem willkürlichem Lösungsmittel gegenüber findet sich in Fig. 1, welche die graphische Darstellung des ternären Systems in einem gleichseitigen Dreieck in üblicher Weise vorstellt²⁾. Die zwei Stereomeren *D* und *L* bilden nämlich mit dem Lösungsmittel ein System dreier Komponenten: *D*, *L* und *O* (Lösungsmittel), von

von welchen nur zwei, *D* und *L*, sich in allen Verhältnissen mischen. Die Linie *ab* gibt die Zusammensetzung der einen Flüssigkeitsschicht an, bestehend aus Mischungen von *D* und *L*, in welchen ein wenig *O* aufgelöst ist; die Linie *a'b'* die Zusammensetzung der zweiten Flüssigkeitsschicht, bestehend aus den zugehörigen gesättigten Lösungen von allen Mischungen von *D* und *L* im Lösungsmittel *O*, bei derselben Temperatur. Weil *D* und *L* optische Antipoden sind, sind die Kurven *ab* und *a'b'* symmetrisch zur Linie *OE*, welche von *O* senkrecht auf *DL* gefällt ist. Schüttelt man das inaktive Gemenge der zwei Stereomeren mit einer solchen Menge des Lösungsmittels, daß nicht alles in Lösung geht, so erzeugt man einen Zustand, vorgestellt z. B. durch den Punkt *P*; man hat zwei flüssige Phasen: *p*, das ungelöste Gemenge der zwei Antipoden mit wenig *O*, und *p'*, die gesättigte Lösung. Beide Flüssigkeiten enthalten die zwei Stereomeren in gleicher Menge, sind deshalb inaktiv. Setzt man jetzt eine gewisse Menge eines der aktiven Komponenten, z. B. *D*, hinzu, so verschiebt sich die totale Zusammensetzung des Systems; sie wird jetzt vorgestellt durch den Punkt *P*₁. Die zugehörigen Flüssigkeiten sind jetzt

¹⁾ B. 32, 537 [1899].

²⁾ Findlay, the phase rule, S. 250.

p_1 und p_1' ; beide enthalten also mehr D als L und müssen deshalb optisch-aktiv geworden sein. Eine direkte Folgerung hieraus ist, was Roozeboom¹⁾ bereits 1899 ganz klar gemacht hat und hier noch einmal besonders betont werden möge, daß der Löslichkeitssatz²⁾ zur Erkennung von Racemkörpern bei Flüssigkeiten nicht verwendet werden darf.

Wenn die zwei Stereoisomeren D und L keine racemische Verbindung bilden, so ist zu erwarten, daß die Kurven ab und $a'b'$ nur geringe Abweichung von einer Geraden zeigen werden. Hieraus folgt, daß die Quantität $D + L$ in einer gesättigten Lösung nahezu dieselbe bleibt, unabhängig von dem Verhältnis von D und L im Gemisch, womit man die Lösung hergestellt hat, d. h. die totale Löslichkeit bleibt nahezu dieselbe. Schüttelt man erst, wie Ladenburg, das inaktive Gemenge mit dem Lösungsmittel und zweitens nach Zufügung eines der aktiven Komponenten, so wird man beobachten müssen, daß »eine quantitative Verdrängung des Racemkörpers durch seine aktive Komponente stattfindet«³⁾. Was also Ladenburg als »eine so bemerkenswerte Tatsache« bei Coniin, Dipenten und Äthylpiperidin fand, ist eine direkte Folgerung aus der Phasenlehre. Gerade bei Anwesenheit einer racemischen Verbindung war eine starke Abweichung der Löslichkeitskurve $a'b'$ von der geraden Linie zu erwarten, weshalb die experimentellen Tatsachen eher auf Abwesenheit als auf Anwesenheit eines Racemkörpers bei Coniin und Dipenten deuten.

Aus dem oben Gesagten folgt also: 1. daß die Frage betreffs Erkennung flüssiger Racemkörper immer noch nicht gelöst ist, 2. daß deshalb die Frage, ob es überhaupt flüssige Racemkörper gibt, noch offen ist, 3. daß die Phasenlehre vollkommen imstande ist, die Tatsachen zu erklären.

Meines Erachtens hat Ladenburgs Abhandlung die vollkommen zutreffenden Erklärungen, welche die Phasenlehre für diesen Fall zu geben imstande ist, völlig verkannt, und es ist entschieden zu verneinen, daß er die Fragen 1 und 2 endgültig gelöst hat.

Amsterdam, März 1911. Org. chem. Lab. d. Universität.

¹⁾ B. 32, 2173 [1899].

²⁾ Roozeboom und nicht Ladenburg gebührt die Ehre, den Löslichkeitssatz zuerst aufgestellt zu haben. Ph. Ch. 28, 494 [1899].

³⁾ Ladenburg, l. c. 678.