

# Über den Zusammenhang zwischen Volum- änderung und dem specifischen Drehungs- vermögen activer Lösungen

(I. Mittheilung)

von

**Richard Přibram und Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1897.)

## Einleitung.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über den Rohrzucker hatte Biot<sup>1</sup> im Jahre 1835 den Begriff der »specifischen Drehung« eingeführt und bezeichnete damit denjenigen Drehungswinkel  $[\alpha]$ , welchen eine Flüssigkeit zeigen muss, wenn sie in dem Volum von  $1\text{ cm}^3$  1 g active Substanz enthält und in einer Schicht von  $1\text{ dm}$  Länge von polarisirten Strahlen durchdrungen wird. Biot fand, dass gleiche Länge des Beobachtungsrohres, gleiche Lichtquelle und Temperatur und dasselbe Lösungsmittel vorausgesetzt, die Ablenkungswinkel direct proportional dem Zuckergehalte der Lösungen sich verhielten, somit für  $[\alpha]$ , d. i. für die specifische Drehung immer derselbe Werth, unabhängig von der Concentration der beobachteten Lösung resultire.

Diese Anschauung, welche von Biot zunächst in Form eines für alle activen Lösungen geltenden Satzes ausgesprochen wurde, erwies sich bei späteren Untersuchungen als nicht ganz zutreffend. Biot selbst machte auf Grund seiner Beobachtungen

---

<sup>1</sup> Biot, *Mém. de l'Acad.*, 13, 116; vergl. auch Landolt, *Das optische Drehungsvermögen*.

an Weinsäure, Campher, Terpentinöl etc. ausdrücklich darauf aufmerksam, dass die aus Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen mehr oder weniger veränderliche Zahlen sind und demnach die Moleküle der activen Substanzen durch die Gegenwart der inactiven Flüssigkeitstheilchen eine Veränderung zu erleiden scheinen. Die Untersuchungen von Oudemans jun.<sup>1</sup> und Hesse<sup>2</sup> u. A. bestätigten die Thatsache, dass procentuell verschiedenen Lösungen activer Substanzen ungleiche specifische Drehung zukommt, und zwar in der Weise, dass, je nach der Natur der gelösten activen Substanz und des inactiven Lösungsmittels, bald eine Zunahme, bald eine Abnahme der berechneten specifischen Drehung sich ergibt.

Neuerliche sorgfältige Untersuchungen<sup>3</sup> lehrten, dass selbst die wässerigen Rohrzuckerlösungen, bei denen man doch vor Allem die Proportionalität von Drehungswinkel und Concentration als geltend annahm, mit steigender Verdünnung eine, wenn auch bloss geringe, so doch unzweifelhafte Änderung der specifischen Drehung erleiden. Durch diese Erfahrungen verlor der Ausdruck  $[\alpha]$  in der Form  $[\alpha]_k^t$  definitiv den Charakter einer constanten Grösse, und es wurde die Berücksichtigung eines neuen Factors, des Procentgehaltes  $p$  (d. i. Anzahl Gramm activer Substanz in 100 g Lösung) nöthig, um überhaupt vergleichbare Resultate zu ermöglichen.

Soll nun der Natur der durch die Verschiedenheit des Procentgehaltes von Lösungen bedingten Änderung der specifischen Drehung näher getreten werden, so ist es offenbar nothwendig, das jeweilige Abhängigkeitsverhältniss dieser beiden Grössen untereinander bei continuirlicher Änderung derselben festzustellen. Dieser Forderung kann durch die Formel  $[\alpha]_k^t = C + ap + bp^2 + cp^3 \dots$  oder durch eine andere Gleichung, in welcher die specifische Drehung sinngemäss als eine Function des Procentgehaltes vorgeführt wird, Rechnung getragen werden.  $C, a, b, c, d \dots$  sind dann aus zugehörigen Zahlenpaaren (Procentgehalt und specifische Drehung) berechnete constante

<sup>1</sup> Oudemans, Pogg. Ann., 148, 337; Liebig's Annalen, 166, 65.

<sup>2</sup> Hesse, Liebig's Annalen, 176, 89, 189.

<sup>3</sup> B. Tollens, Ber. d. chem. Ges., 10, (1877), S. 1403; M. Schmitz, *ibid.* 10, 1414; R. Přibram, *ibid.* 20, 1848 (1887).

Größen. Je nach dem Charakter der zu berechnenden Linie und je nach dem Grade der angestrebten Genauigkeit können die Constanten  $b, c, d \dots$  ihrer Kleinheit wegen allenfalls vernachlässigt werden. Wird  $b, c, d \dots$  gleich Null, so vereinfacht sich der obige Ausdruck zu  $[\alpha]_x^t = C + ap$ , in welchem Falle die durch die Verschiedenheit des Procentgehaltes bedingte Veränderung der specifischen Drehung bei graphischer Darstellung einer geraden Linie entspricht.

Der Werth derartiger Gleichungen wurzelt darin, dass hiedurch ermöglicht wird, zu jedem gegebenen Procentgehalt den zugehörigen Werth der specifischen Drehung durch Rechnung zu finden. Naturgemäss wird die Übereinstimmung der Rechnung und des wirklichen Werthes von gewissen Bedingungen abhängen. In diesem Sinne haben wir zunächst interpolirte Zahlenpaare von den durch Extrapolation erhaltenen zu unterscheiden.

Der Extrapolation hat man bisher deshalb eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt, weil sie das einzige Mittel bietet, die specifische Drehung solcher Substanzen, die sich polarimetrisch direct nicht untersuchen lassen (feste Körper), auf indirectem Wege, und zwar aus den Daten der polarimetrischen Größen ihrer Lösungen abzuleiten. Im Allgemeinen wird jedoch diese indirecte Ermittlung der specifischen Drehung um so unsicherer ausfallen, je weniger löslich der betreffende Stoff ist, d. h. je grösser das unbestimmbare Procentintervall bleibt. Desgleichen werden Berechnungen der specifischen Drehung für sehr starke Verdünnungen (insbesondere für unendliche Verdünnungen) Vorsicht erheischen. Gerade hinsichtlich dieses Falles liegen eine ganze Reihe von Beispielen<sup>1</sup> vor, die darthun, dass die specifische Drehung sehr verdünnter Lösungen den Gleichungen, die aus concentrischen Lösungen angehörenden Werthen berechnet wurden, nicht mehr gehorcht. Wir kommen auf diesen Specialfall der Extrapolation in einer späteren Abhandlung zu reden.

Weniger empfindet man, so scheint es wenigstens, die Unsicherheit der Interpolation, die vielfach bloss praktischen

<sup>1</sup>Vergl. z. B. Přibram's Untersuchungen über Weinsäure, Nicotin, Rohrzucker (B. Berichte, XX [1887], S. 1840 u. f.).

Bedürfnissen dient. Die Berechtigung der Interpolation hängt selbstverständlich vor Allem von der Anzahl der zur Berechnung der Drehungslinie und deren Prüfung verwendeten Zahlenpaare, weiter auch von der gleichmässigen Entfernung der empirisch bestimmten Punkte ab. Als dritten Umstand, auf den wir besonderes Gewicht legen möchten, führen wir die Gleichartigkeit des Verlaufes der Drehungslinie an. Wenn man nämlich in speciellen Fällen den Verlauf der Drehungslinien näher betrachtet, so lassen sich zunächst, freilich mehr oder minder scharf, zweierlei Linienkategorien unterscheiden: solche Linien, die in ihrer ganzen Ausdehnung einen gleichmässigen Verlauf bekunden, und solche, deren Verlauf die Vermuthung wachruft, es könne sich im vorliegenden Falle um zwei oder mehrere. verschiedenen Gesetzen unterworfenen Einzelinlinien handeln, die bloss deshalb keine eigentlichen Durchschnittspunkte (Knicke) aufweisen, weil an der betreffenden Stelle mangels empirisch bestimmter Punkte willkürliche Abrundungen vorgenommen wurden. Diese a priori nicht abweisbare Möglichkeit gebietet eine gewisse Vorsicht bei Vornahme von Interpolationen.

Es scheint, dass man bisher der Möglichkeit des Auftretens derartiger »Curvencombinationen« bei polarimetrischen Untersuchungen nicht die gebührende Beachtung geschenkt hat, obgleich z. B. bei den Löslichkeitscurven solche Knicke längst bekannt und erklärt sind. Bei polarimetrischen Untersuchungen hat man bislang von einer Zustandsänderung in der Lösung wohl nur dann gesprochen, wenn der Verlauf der Curve eine von der ursprünglichen vollkommen abweichende Richtung zeigte (Minima und Maxima der specifischen Drehung). Nun muss aber nicht immer ein vollständiger Richtungswechsel im Verlauf der Curve Platz greifen, und dennoch kann sich bei der graphischen Darstellung eine in der Lösung erfolgte Zustandsänderung in unzweifelhafter Weise zu erkennen geben, wie dies ja wieder bei Löslichkeitsbestimmungen bereits nachgewiesen ist.

Wenn nun die in der Lösung befindlichen Substanzen Zustandsänderungen unterworfen, wenn somit unter wechselnden Bedingungen verschiedene chemische Individuen in Lösung

vorhanden sind, so ist zu vermuthen, dass sie auch in der Gestalt und Lage der betreffenden Curven zum Ausdruck kommen.

Sowie die in verdünnten Lösungen vor sich gehenden Dissociationen je nach dem Grade der Verdünnung auf die physikalischen Constanten von Einfluss sind, so kann wohl auch in concentrirteren Lösungen, in denen Gelegenheit zur Bildung von Molekülaggregaten, bei wässerigen Lösungen speciell die Möglichkeit der Bildung von Hydraten gegeben ist, die Zustandsänderung durch das Auftreten einer von der ursprünglichen ganz abweichenden Curve sich zu erkennen geben.

Wir sind uns vollkommen klar darüber, dass es nicht angeht, eine bei der graphischen Darstellung von Beobachtungsergebnissen erhaltene Curve ohne gewichtige Gründe zu theilen, die Theile als eigentlich verschiedenen Curven angehörig anzusprechen und als den Ausdruck einer tiefer gehenden Veränderung der gelösten activen Substanz zu betrachten. Dies wird von vornherein selbst dann nicht zulässig sein, wenn so weitgehende Abweichungen von dem ursprünglichen Verlaufe vorliegen, wie es z. B. bei den Vogel'schen<sup>1</sup> Untersuchungen des Kampfers in Valeriansäure- und Capronsäurelösung der Fall ist.

Zur Stütze derartiger Schlussfolgerungen über die Ursache der Änderung der specifischen Drehung müssen immer Parallelversuche vorliegen, nach welchen analoge Änderungen in Bezug auf mindestens noch eine weitere physikalische Eigenschaft der betreffenden Substanz sich ergeben.

Von diesem Gesichtspunkte gehen die in neuerer Zeit mit polarimetrischen Untersuchungen combinirten Messungen des elektrischen Leitungswiderstandes, sowie die Moleculargewichtsbestimmungen der activen Substanz in Lösung aus, und es lässt sich nicht verkennen, dass derartige ergänzende Bestimmungen bereits mehrfach zur Aufhellung früher dunkler Fragen beigetragen haben. Indess darf andererseits nicht übersehen werden, dass die Einwirkung des elektrischen Stromes, die Änderung des Aggregatzustandes, ja zuweilen selbst eine

---

<sup>1</sup> Inaugural-Dissertation, Berlin 1892.

geringe Änderung der Temperatur andere Bedingungen schafft, die eine Verschiedenheit der in Betracht kommenden, zum Vergleiche dienenden Momente zur Folge haben kann. Zur Controle der Vermuthung, die specifische Drehung einer optisch activen Lösung habe sich von einem bestimmten Concentrationspunkte an wesentlich geändert, wird es sonach besser sein, sich auf Methoden zu beschränken, bei denen die zu untersuchende Substanz zweifellos unter vollkommen unveränderten Bedingungen zur Beobachtung gelangt. Derartige Methoden sind vor Allem die Bestimmung des Brechungsindex, die Ermittlung der Zähigkeit und die Feststellung der Volumänderung.

Die Combination der polarimetrischen Untersuchung mit der Refractometrie ist bereits von Kannonikoff<sup>1</sup> mit Erfolg durchgeführt worden und hat zu bemerkenswerten Schlussfolgerungen geführt. Allerdings verfolgen Kannonikoff's Arbeiten ein anderes Ziel als es hier angedeutet ist; wir dürften noch bei anderer Gelegenheit Veranlassung finden, die refractometrischen Untersuchungen in den Kreis unserer Erwägungen einzubeziehen. Von Zähigkeitsbestimmungen ist vorläufig nicht viel zu erwarten. Die bisher durchgeführten zahlreichen einschlägigen Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich hier um ziemlich complicirte Verhältnisse handelt und es nicht leicht ist, zu einfachen stöchiometrischen Beziehungen zu gelangen.

Günstiger gestaltet sich die Benützung der volumetrischen Methode (Feststellung der Contractionsgrösse), die sich ja auch anderweitig bereits bestens bewährte.<sup>2</sup> Die Benützung der Volumcontraction, als Stütze für die Annahme der etwaigen Änderung der specifischen Drehung, leuchtet im Principe schon deshalb ein, weil ja beide Grössen als Functionen des specifischen Gewichtes nothwendig in ursächlichem Zusammenhange stehen werden.

Als ein Vorthheil der volumetrischen Vergleichung mag ferner der Umstand Erwähnung finden, dass die mitunter

---

<sup>1</sup> Journal für prakt. Chemie. N. F. 49, 137 (1894).

<sup>2</sup> Vergl. Ostwald's Volumetrische Studien im Journal für prakt. Chemie.

minder auffällige Änderung der Curve für die Drehung durch die sehr deutlich hervortretende Änderung der correspondirenden Volumcontractionslinie (Maximum) eine theoretische Stütze erfährt. Weiterhin sei hier noch der stöchiometrischen Beziehungen gedacht, in Bezug auf welche Horstmann<sup>1</sup> Folgendes bemerkt: »Mit steigender Temperatur ändert sich die Grösse der Contractionen, aber meistens scheint das Maximum bei demselben Mengenverhältniss stehen zu bleiben. Dieser Umstand unterstützt die Ansicht, dass die Contraction durch die Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss innerhalb der Mischung bedingt werde, eine Ansicht, welche durch die Zusammensetzung der Gemische mit grösster Contraction nahegelegt wird.« »Aber freilich lässt sich kaum entscheiden«, sagt Horstmann weiter, »ob es genau damit zusammenfällt, da die Grösse der Contraction in der Nähe des Maximums sich sehr langsam mit wechselnder Zusammensetzung ändert.«

Will man daher derartigen Fragen näher treten, so ist es erforderlich, in der Nähe des in Betracht kommenden Voluminimums eine Reihe von in ihren Contractionen nahe aneinander liegender Lösungen der Untersuchung zu unterziehen.

Zur Prüfung der im Vorgehenden angedeuteten Gesichtspunkte haben wir eine Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Materialien durchgeführt und wollen nun in Folgendem zunächst über die bei Nicotininlösungen erhaltenen Resultate berichten.

## I. Versuche mit Nicotininlösungen.

### A. Vorbemerkungen.

Die experimentellen Schwierigkeiten, welche das Nicotin bei der Untersuchung bietet, hatten wir reichlich Gelegenheit, im Laufe der Arbeit kennen zu lernen. Dennoch haben wir uns nicht abschrecken lassen und waren bemüht, das Verhalten dieser Substanz soweit als möglich klar zu legen, weil gerade beim Nicotin die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Hydraten eine grosse ist. Hiefür spricht die starke Wärmeentwicklung

<sup>1</sup> Horstmann, Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung (Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, III. Abth., I. Bd., 1. Hälfte, II. Capitel, S. 454).

beim Lösen von Nicotin in Wasser, hiefür spricht auch die Erfahrung,<sup>1</sup> dass wässerige, nicht allzu verdünnte Nicotinlösungen beim Erwärmen eine Trübung zeigen, die von einer Abscheidung von Nicotin herrührt und beim Abkühlen wieder verschwindet.

Es ist hiebei als bemerkenswerthe Thatsache hervorzuheben, dass sich stark concentrirte und stark verdünnte Lösungen, wenn sie selbst bis 100° C. erwärmt werden, nicht trüben, während Lösungen von mittlerer Concentration schon unter 100° C. sich stark trüben, z. B. eine circa 35%ige Nicotinlösung schon bei 70°, eine etwa 70%ige bei 80° C. Gleiche Stoffindividuen könnten derartige Differenzen nicht hervorrufen.

Unwillkürlich wird man bezüglich dieser Erscheinung an das Verhalten der wässerigen Lösungen des Coniins, welches auch sonst dem Nicotin nahe steht, gemahnt.<sup>2</sup> Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Theile Wasser etwa 1 Theil Coniin; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das Coniin selbst löst bei niederer Temperatur etwa  $\frac{1}{4}$  Theile Wasser, bei —5° C. sogar etwas mehr als ein gleiches Gewicht. Auch diese Lösungen wurden beim Erwärmen durch Wasserausscheidung trübe. Die Vorgänge bei Nicotin und Coniin erscheinen hiemit im Wesentlichen als gleich, nur treten sie bei verschiedenen Concentrationen und Temperaturen auf.

Berücksichtigt man nun, dass man das Vermischen zweier Flüssigkeiten als einen Lösungsprocess ansehen kann, so lässt sich das allmälige Eintragen von Wasser in Coniin als eine Lösung des Wassers in Coniin, das allmälige Eintragen von Coniin in Wasser umgekehrt als eine Lösung von Coniin in Wasser auffassen, wobei die Continuität dieser Lösungen für mittlere Concentrationen unterbrochen ist.

Analog dürfte man bei Nicotinlösungen, auf das Verhalten derselben bei höherer Temperatur gestützt, wenn man von etwaigen Dissociationen in sehr verdünnten Lösungen absieht, annehmen, dass sich die concentrirten Lösungen als Lösungen

---

<sup>1</sup> Přibram, Ber. der chem. Ges. 20, 1847.

<sup>2</sup> Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 1882, S. 913.

von Wasser in Nicotin, die verdünnteren als wässrige Nicotinslösungen darstellen, wobei jedoch für mittlere Temperaturen die Continuität beider erhalten bleibt.

Den wässrigen Nicotinslösungen kann nun ein anderes spezifisches Drehungsvermögen zukommen als dem wasserhaltigen Nicotin, ein Umstand, der eine Störung der Einheitlichkeit der bezüglichen Curve zur Folge haben kann. Diese Vermuthung wird durch die Beobachtung Landolt's,<sup>1</sup> der zuerst exacte und umfassende polarimetrische Bestimmungen bei wässrigen Nicotinslösungen vornahm, bestärkt. Landolt bemerkt selbst, seine Resultate zusammenfassend (l. c. S. 322), dass die spezifische Drehung des Nicotins bei zunehmender Wassermenge zuerst eine sehr bedeutende, nach und nach aber schwächer werdende Verminderung erfahre. Eine genauere Betrachtung der von Landolt für die spezifische Drehung wässriger Nicotinslösungen entworfenen Curve schliesst auch die Annahme nicht aus, dass der dem Intervall 100—70% angehörende Theil der Curve eine andere Richtung hat als der dem Intervall 10—55% zukommende, und dass der allmähliche Übergang, den die Zeichnung darlegt, dadurch veranlasst wird, dass das mittlere, dem Procentgehalt 55—70 entsprechende Curvenstück, welches die beiden Äste verbindet, nur einen experimentell festgestellten Punkt enthält (65%), während die übrigen Punkte durch graphische Interpolation erhalten wurden.

Nun ist wohl zu berücksichtigen, dass das Maximum der Volumcontraction gerade in das kritische Procentintervall (55 bis 70) fällt. Dass beim Vermischen von Nicotin mit Wasser unter nicht unbedeutender Wärmeentwicklung eine erhebliche Volumcontraction erfolgt, wurde bereits von Landolt hervorgehoben und darauf hingewiesen, dass die Dichte der Lösung bei dem Verhältniss von 65·9 Theilen Nicotin auf 34·1 Theile Wasser ein Maximum erreicht. In der gegenwärtig in Druck befindlichen neuen Auflage seines Buches »Das optische Drehungsvermögen« macht Landolt<sup>2</sup> darauf aufmerksam, dass

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 189, 241 ff.

<sup>2</sup> Herr Geheimrath Prof. Landolt war so liebenswürdig, uns die Correcturbögen zur Benützung zu überlassen, wofür ihm auch hier noch bestens gedankt sei.

die erwähnte Lösung der Zusammensetzung  $C_{10}H_{24}N_2 + 5H_2O$  entspricht.

Wenn auch diese Lösung das grösste spezifische Gewicht hat und den beiden nächstliegenden, in Landolt's Tabelle angeführten Mischungen vom Procentgehalt 78·39 und 53·48 bereits ein kleineres spezifisches Gewicht zukommt, so bleibt es doch unentschieden, ob das Maximum genau bei 65·9% Nicotin oder zwischen 78 und 65%, oder endlich zwischen 65 und 53% liegt.

Dem Intervall 53—78% lassen sich folgende Hydrate subsummieren:

1 Mol. Nicotin	+3 Mol. Wasser,	entsprechend	74·96%	an reinem Nicotin.
1 »	»	+4 »	»	»
1 »	»	+5 »	»	»
1 »	»	+6 »	»	»
1 »	»	+7 »	»	»

Orientirende Untersuchungen schränkten dieses Intervall ein und ergaben, dass die grösste Dichte sich auf die Lösungen mit dem Gehalte von 64—70% an Nicotin erstreckt.

Wir haben es für wünschenswerth erachtet, zum Zwecke der genauen Feststellung der Beziehungen zwischen der Volumänderung (Maximum der Contraction) und dem polarimetrischen Verhalten Lösungen von nahe aneinander liegenden Concentrationen der Beobachtung zu unterziehen und dabei auch einige ausserhalb des erwähnten Intervalles gelegene Punkte neuerlich bestimmt, um einen Überblick über den ganzen Verlauf der Curve zu gewinnen.

### B. Reinigung des Nicotins.

Das zu unseren Versuchen verwendete Nicotin war aus der Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogen und trug die Marke »purissimum«. Es besass eine intensiv gelbe Farbe und konnte, so wie es vorlag, zu den polarimetrischen Untersuchungen nicht verwendet werden. Wir versuchten zunächst eine Reinigung durch fractionirte Destillation und benützten hiezu den von Landolt eingeschlagenen Weg der Destillation im Wasserstoffstrome. Bezüglich dieser Destillation bemerkt

Landolt<sup>1</sup> Folgendes: »Von 225° an begann Nicotin, zuerst gemengt mit noch etwas Wasser, überzugehen; das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer stieg rasch bis zu 244° (corr. 249°), wo dann das eigentliche Sieden begann. Beim Heraufziehen in den Dampfraum zeigte das Thermometer 241·5 bis 242° (corr. 246·6—246·8) und diese Temperatur blieb während der ganzen Dauer der Destillation constant.«

Ähnlich äussert sich J. Hein,<sup>2</sup> indem er sagt: »Bei der durch sehr langsam gesteigertes Erhitzen erreichten Siedetemperatur von 242—243° destillirte farbloses Nicotin über. Laiblin<sup>3</sup> fand den Siedepunkt zwischen 240—242°, während Barral<sup>4</sup> und Schloesing<sup>5</sup> hervorheben, dass das Nicotin schon bei viel niedrigerer Temperatur zu destilliren beginnt und bei der Siedetemperatur theilweise Zersetzung erleidet.

Wir haben es auf Grund unserer Versuche und im Interesse der Gewinnung eines möglichst reinen Präparates vortheilhaft gefunden, das Nicotin nicht zu überhitzen, da wir beobachteten, dass bei stärkerer Erhitzung, wie sie zur Erreichung der normalen Siedetemperatur erforderlich ist, das überdestillirte Nicotin stets einen stärker gelblichen Stich zeigte, während es uns gelang, bei langsamer Destillation im Wasserstoffstrome schon bei einer weit unter dem von Landolt angegebenen Siedepunkte dasselbe farblos in die Vorlage zu bekommen.

Wir benützten dabei als Destillationsgefäss eine tubulirte Retorte mit langem, durch den ganzen Kühler gehendem Hals und konnten so die Berührung der heissen Dämpfe mit Kautschuk- und Korkverbindungen vermeiden. Das Thermometer zeigte im Dampfe bedeutend tiefere Temperaturen an, als wenn es in die Flüssigkeit eingetaucht wurde. Je nachdem die Destillation langsamer oder rascher vor sich ging, zeigte das im Dampfe befindliche Thermometer bei ein und demselben Prä-

<sup>1</sup> Ann. d. Chemie, 189, 317.

<sup>2</sup> Über das specifische Drehungsvermögen und Moleculargewicht des Nicotins in Lösungen. Inaugural-Dissertation, Berlin 1896.

<sup>3</sup> Laiblin, Annal. d. Chemie, 196, 133.

<sup>4</sup> Vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe (1882), S. 1166.

<sup>5</sup> Ann. de Chimie et de Physique, III<sup>e</sup> sér., 19, 232.

parat erheblich differirende Temperaturen (150—200°), in die Flüssigkeit getaucht ebenfalls, jedoch unerheblich differirende Temperaturen. Wir beobachteten in letzterem Falle 238, 239, 240, 241°; bei sorgfältig gleich gehaltenen Bedingungen blieb die Temperatur stets constant.

Offenbar erfolgt also bei der Destillation, wie dies auch Barral annimmt, eine je nach den Verhältnissen wechselnde Zersetzung des Nicotins. Damit im Zusammenhange stehen wohl die Schwankungen, die wir bei Feststellung des Drehungswinkels beobachteten, wenn verschiedene, bei derselben constanten Temperatur übergegangene Partien zur Untersuchung gelangten. Wir fanden bei Beobachtung im 1 *dm* Rohr bei 20° für die einzelnen Fractionen den Drehungswinkel  $\alpha = 165\text{—}166.6^\circ$ . Auch Hein führt ähnliche Schwankungen an, denn seine Beobachtungen ergaben für dieselben Verhältnisse  $\alpha = 165.38$  bis  $166.72^\circ$ , während von Landolt nur eine Beobachtung vorliegt, die zu einer wesentlich kleineren Zahl führte. Für  $t = 20^\circ$  und  $l = 0.999 \text{ dm}$ :  $\alpha = 163.2^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 161.55^\circ$ . Gennari<sup>1</sup> fand  $[\alpha]_D = -162.84$ .

Wenn man bedenkt, dass es sich in allen diesen Fällen um, durch sorgfältige Fractionirung gereinigte Präparate von constantem Siedepunkt handelt, so wird es klar, dass selbst geringe und schwer zu beseitigende Verunreinigungen die Drehung des Nicotins erheblich beeinflussen können, und dass wir somit in der polarimetrischen Untersuchung ein äusserst empfindliches Hilfsmittel besitzen, um die Reinheit des Präparates zu erkennen, ein Hilfsmittel, das selbstverständlich die elementaranalytische Untersuchung an Empfindlichkeit weit übertrifft.

Die Wahrscheinlichkeit, dass bei der fractionirten Destillation des Nicotins partielle Zersetzung erfolge, legte den Gedanken nahe, die Destillation im Vacuum vorzunehmen. Indess zeigte sich, dass in diesem Falle das Destillat einen merklich stärkeren Stich ins Gelbe besitzt, weshalb wir für die Folge das Landolt'sche Verfahren der Destillation im Wasserstoffstrom beibehielten.

<sup>1</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie. 19, 130 (1896).

Wir haben im Hinblick darauf, dass die sorgfältigste Fractionirung nicht hinreichte, gewisse geringe Verunreinigungen zu beseitigen, der Destillation ein auf der Überführung des Nicotins in ein Salz basirtes Reinigungsverfahren voranzugehen lassen. Nach vielen, mannigfach variirten Reinigungsversuchen, auf deren Beschreibung hier wohl verzichtet werden kann, sind wir endlich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, das uns wenigstens ermöglichte, die Differenz der Drehungswinkel der einzelnen Fractionen auf ein kleines Intervall ( $\alpha_D^{20} = 160\cdot0\text{--}166\cdot6$ ) einzuschränken und zu nahezu farblosem Destillat zu gelangen.

Das Nicotin wurde in wässriger Lösung durch die entsprechende Menge von Citronensäure (gleiche Molecüle) in das Citrat übergeführt. Die Lösung behielt zunächst den tabakartigen Geruch bei, der bekanntlich dem reinen Nicotin nicht eigen ist. Unterwirft man diese wässrige Lösung der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen ein neutral reagirender Körper über, der intensiven Tabakgeruch besitzt. Allein es gelingt auf diesem Wege kaum, diesen neutralen Körper vollkommen zu entfernen, und wir haben es deshalb vorgezogen, durch wiederholte Extraction mit Äther die Nicotininlösung von dieser Beimengung zu befreien. Lässt man die ätherische Ausschüttelung verdunsten, so hinterbleibt ein bräunlich gefärbter Rückstand, der, mit Wasser geschüttelt, auf Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Chlorwasserstoffsäure intensiv rothviolett färbt.

Die wässrige Citratlösung wurde nun vorsichtig mit einer der verwendeten Menge Citronensäure äquivalenten Menge Kaliumcarbonat versetzt und nun abermals mit Äther ausgeschüttelt. Diese Ätherauszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Äthers einen öligen Rückstand, der der Hauptmenge nach aus Nicotin von bräunlicher Farbe bestand und noch immer mit HCl die vorerwähnte Reaction gab. Diese Nicotinparthie wurde, als noch nicht genügend rein, für unsere polarimetrischen Versuche nicht in Verwendung gezogen. Das reinste Nicotin enthielt vielmehr die mit Äther ausgeschüttelte, wie vorhin erwähnt, mit Kaliumcarbonat versetzte wässrige Lösung. Sie wurde mit der hinreichenden Menge von Kalilauge vermenget und rasch einigemal mit Äther erschöpft. Der nach dem

Abdestilliren des Äthers hinterbliebene Rückstand dieser Auszüge hatte stets nur eine lichtgelbe Farbe und gab gar keine oder nur eine schwache Färbung mit Salzsäure. Diese Nicotinpartie war es, die wir ausschliesslich nach weiterer Reinigung für unsere Beobachtungen benützten. Selbe wurde mit etwa der 50fachen Menge Petroläther und getrocknetem Kaliumcarbonat versetzt. Hat man von letzterem Salz eine hinreichende Menge zugefügt, so klärt sich die Anfangs trübe Petrolätherschichte beim Schütteln allmählig vollkommen und nimmt die Gesamtmenge des vorhandenen Nicotins wasserfrei auf. Nach mehrtägigem Stehen, unter wiederholtem Schütteln, wurde die Petrolätherlösung abgetrennt, filtrirt und der Petroläther, so weit möglich, durch Destillation entfernt. Der nun bleibende Rückstand von Nicotin gab weder in der Kälte noch beim Erwärmen irgend welche Färbung mit Salzsäure; eine solche trat allerdings wieder allmählig auf, wenn das Nicotin einige Tag ungehindertem Licht- und Luftzutritt ausgesetzt blieb.

Wir schliessen aus diesem Verhalten, dass die Reaction mit Salzsäure, welche von Palm<sup>1</sup> herrührt und von ihm zum Nachweis geringer Mengen von Nicotin empfohlen wird, überhaupt nicht dem reinen Nicotin zukommt, sondern auf dessen Zersetzungsproducte oder Beimengungen zurückzuführen ist. Wir haben uns derselben in der Folge deshalb auch zum Nachweis solcher Verunreinigungen, beziehungsweise zur Constatirung der Reinheit unserer Präparate bedient.<sup>2</sup>

Das nach dem beschriebenen Verfahren gereinigte Nicotin, wurde zum Zwecke völliger Entwässerung mit frisch geglühtem Calciumoxyd versetzt, unter öfterem Umschütteln einige Tage in einem verschlossenen Gefässe stehen gelassen und dann der fractionirten Destillation im Wasserstoffstrome unterworfen,

---

<sup>1</sup> Vergl. Husemann-Hilger, Die Pflanzenstoffe, S. 1168.

<sup>2</sup> Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, dass das Merck'sche Präparat stets die erwähnte Rothfärbung in schwachem Grade zeigte. Indess wollen wir gerne zugeben, dass das Präparat in der Fabrik sorgfältig gereinigt war und die Bezeichnung »purissimum« rechtfertigt. Haben wir uns doch selbst überzeugt, dass auch bei den nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen, reinsten Partien nach längerem Aufbewahren wieder die Rothfärbung mit Salzsäure sich einstellte.

wobei immer wieder bezüglich des Siedepunktes das früher erwähnte Verhalten beobachtet wurde.

### C. Das Drehungsvermögen des Nicotins.

Dass auch bei sorgfältiger Reinigung und vorsichtiger Destillation die nach gleicher Methode zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Präparate bei Feststellung des Drehungswinkels noch kleine Differenzen geben können, zeigt folgende Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse von fünf, bei langsamer, gleichmässiger Destillation erhaltenen Präparaten von ganz gleichem, constanten Siedepunkt (für 1 *dm* Rohr):

$$\alpha_D^{20}$$

$$\text{I} = 166 \cdot 64$$

$$\text{II} = 166 \cdot 26$$

$$\text{III} = 166 \cdot 46$$

$$\text{IV} = 166 \cdot 48$$

$$\text{V} = 166 \cdot 15.$$

Die von uns beobachteten Drehungswinkel liegen somit höher als der seinerzeit von Landolt angegebene ( $163 \cdot 2$ ), aber auch höher als jener den Hein als Mittel aus mehreren Bestimmungen, möglicher Weise nicht ganz identischer Präparate annimmt. Berücksichtigt man, dass die spezifische Drehung in sehr stark concentrirten Lösungen mit dem Procentgehalte rapid ansteigt, so wird man annehmen können, dass das Nicotin, welches den grössten Drehungswinkel ergibt, auch das relativ reinste Präparat darstellt, und es ist möglich, dass, wenn es in der Folge gelingen sollte, ein absolut reines Nicotin zu gewinnen, dieses ein, wenn auch unbedeutend, doch noch etwas höheres Drehungsvermögen zeigen könnte, als wir bereits gefunden haben.

### D. Versuchsanordnung.

Mit Recht pflegt man ein und dasselbe Ausgangsmaterial für einschlägige Untersuchungen zu verwenden, um nach jeder

Hinsicht hin wirklich vergleichbare Resultate zu ermöglichen. Dieser Vorbedingung konnten wir im vorliegenden Falle nur theilweise genügen.

Grössere Mengen von Nicotin auf einmal durch Destillation zu reinigen, geht nämlich nicht an, weil dann, zumal bei der nöthigen langsamen Destillation, das Nicotin wegen der lange währenden höheren Temperatur um so leichter der Zersetzung anheimfällt. Es ist deshalb vortheilhaft, nur kleinere Mengen von Nicotin, wie es auch seinerzeit Landolt gethan, auf einmal zu destilliren. Die so gewonnenen Einzelfractionen werden freilich, wie schon erörtert wurde, nicht ganz dasselbe Drehungsvermögen besitzen, man hat es aber in der Hand, nur wenig sich unterscheidende Präparate zur weiteren Untersuchung zuzulassen, so dass der schliessliche mittlere Fehler doch kleiner ausfällt, als wenn grössere Mengen auf einmal verarbeitet worden wären.

Auch von einem Vermengen der einzelnen Fractionen zum Zwecke der Herstellung der Lösungen wurde Umgang genommen. Die Herstellung und Untersuchung so vieler Lösungen, die wir zur Erlangung eines Urtheiles glaubten berücksichtigen zu müssen, hätte sich naturgemäss selbst bei möglichst grösster Ausnützung der Zeit und Raschheit der Arbeit auf viele Tage erstrecken müssen. Die Erfahrung lehrte nun, dass ein solches Zuwarten in unserem Falle unzulässig ist. Wir haben uns nämlich überzeugt, dass wässrige Nicotinlösungen bei mehrtägiger Aufbewahrung eine stete Abnahme der beobachteten Drehung zeigen, die nicht etwa bloss als die Folge eines allmäligen Ausgleiches, des Eintretens einer Gleichgewichtsphase angesehen werden kann, sondern jedenfalls auch auf Rechnung der partiellen Veränderung des in Lösung befindlichen Nicotins zu setzen ist. Beweis dessen die Thatsache, dass sorgfältig gereinigtes Nicotin nach wenige Tage währender Aufbewahrung selbst bei möglichstem Luft- und Lichtausschluss sich verfärbte und allmähig niedrigere Drehungswerthe zeigte.

Diese Gründe dürften es rechtfertigen, dass wir es vorgezogen haben, das Nicotin nie längere Zeit stehen zu lassen, sondern immer nur frisch destillirte Partien, deren Brauchbarkeit durch jedesmalige neue polarimetrische Prüfung controlirt

wurde, zur Herstellung der innerhalb eines Tages zu bewältigenden Lösungen zu verwenden. So könnten wir wenigstens die durch die Veränderlichkeit des Präparates bedingten und unvermeidlichen Fehler durch geeignete Auswahl des Beobachtungsmateriales derart einschränken, dass eine wesentliche Störung des Endergebnisses nicht zu fürchten war; eine längere, noch so sorgfältige Aufbewahrung des Nicotins scheint uns mehr bedenklich zu sein.

Die optischen Messungen wurden mit einem grossen Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch ausgeführt, welcher mit einem Lippich'schen Polarisator mit dreitheiligem Gesichtsfeld versehen war. Von den Ablesungen, die mehrfach wiederholt wurden, wurde stets das Mittel genommen. Über die Fehlergrenzen unseres Apparates werden wir bei anderer Gelegenheit berichten. Hier mag nur bemerkt werden, dass derselbe sehr empfindlich ist und dass die einzelnen Ablesungen in der Regel sehr gute, oft noch für die dritte Decimale des Grades geltende Übereinstimmung zeigten. Dennoch haben wir für unsere Schlussfolgerungen im Hinblick auf die grosse Schwierigkeit, welche das Nicotin bietet, nicht einmal auf die zweite Decimale mehr Gewicht gelegt, sondern nur mit der ersten Decimale gerechnet. Dagegen war es erforderlich, der genauen Einhaltung der Beobachtungstemperatur (in allen Fällen  $20^{\circ}$ ) besondere Beachtung zu schenken.

Wir haben uns überzeugt, dass namentlich bei einzelnen Lösungen Differenzen von  $0.5^{\circ}$  in der Temperatur die erste Decimale des beobachteten Werthes bereits beeinflussen können. Diese Empfindlichkeit hängt offenbar mit der geringen Beständigkeit der Nicotinslösungen zusammen, überdies dürfte sich hier auch der grosse Ausdehnungscoefficient des Nicotins und seiner concentrirten Lösungen geltend machen. Letzterer Umstand wirkte auch bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes erschwerend ein. Während bei wässrigen Salzlösungen die Fehler der Bestimmung in die fünfte Decimale fallen und nur wenige Einheiten derselben betragen, war es in unserem Falle nur möglich, die vierte Decimale mit Sicherheit zu bestimmen. Wir haben deshalb auch von der Wiedergabe der fünften Stelle Umgang genommen.

Alle diese experimentellen Schwierigkeiten mögen auch rechtfertigen, warum wir die sonst übliche Umrechnung auf luftleeren Raum im vorliegenden Falle für unnöthig hielten. Da überdies die specifischen Gewichte des Nicotins und des Wassers beinahe zusammenfallen und auch die Unterschiede zwischen den specifischen Gewichten der Nicotinlösungen und ihrer Componenten nicht bedeutend sind, so war von vorneherein keine wesentliche Verschiebung der Gewichtsverhältnisse bei ihrer Umrechnung auf luftleeren Raum zu erwarten. Es hat offenbar wenig Sinn, eine Rechnungsoperation vorzunehmen, die eine Genauigkeit vortäuscht, welche zu dem wirklich Erreichbaren in keinem Verhältnisse steht.

Noch möge erwähnt werden, dass als Lichtquelle die von R. Přibram<sup>1</sup> beschriebene Lampe diente, bei welcher das monochromatische Licht durch in einem Platinschiffchen verdampfendes Chlor- und Bromnatrium erzeugt wird.

Das zu den Lösungen verwendete destillirte Wasser wurde stets durch Aufkochen luftleer gemacht und hierauf im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Die Lösungen selbst wurden durch Mischung gewogener Mengen von Nicotin und Wasser hergestellt und sowohl frisch, als nach 24stündigem Stehen untersucht. Dabei ergab sich, dass concentrirte Lösungen nach etwa 24 Stunden stets eine Abnahme der Drehung zeigten, deren Werth in die erste Decimale des beobachteten Winkels fiel, während verdünntere Lösungen sich nur unbedeutend veränderten.

Diese durch Stehen eintretende Verminderung der Drehung kommt auch dem reinen Nicotin zu, und wir erwähnten bereits, dass wir Ursache haben anzunehmen, dass sie vielleicht auf eine partielle Zersetzung des Nicotins zurückzuführen ist, die selbstverständlich, namentlich bei der Untersuchung concentrirter Lösungen, einen Ausschlag gibt. Im Hinblick auf diese Erfahrungen benützten wir als Grundlage für unsere Erörterungen nur die an frisch hergestellten Lösungen beobachteten Werthe.

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für analytische Chemie, 34, 166 (1895).

Tabelle I.

Procentgehalt an Nicotin = $p$	Specificsches Gewicht $\frac{20^\circ}{4^\circ} C.$	Optische Constanten		$\alpha_D$ des verwen- deten Nicotins für 1 $dm$ -Rohr
		$\alpha_D$ (für 1 $dm$ -Rohr)	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	
100·000	1·0095	166·48	164·91	166·48
86·889	1·0299	115·61	129·19	166·48
75·131	1·0394	81·02	103·75	166·48
72·665	1·0398	75·76	100·27	166·48
71·315	1·0399	75·37	101·60	166·15
69·117	1·0402	71·25	99·13	166·64
67·534	1·0397	68·66	97·79	166·64
64·921	1·0396	64·26	95·21	166·64
62·812	1·0391	61·19	93·76	166·64
59·653	1·0382	56·75	91·64	166·64
55·401	1·0364	51·25	89·27	166·64
49·301	1·0329	44·04	86·48	166·46
35·579	1·0238	29·93	82·17	166·46
20·746	1·0132	16·62	79·08	166·46
10·191	1·0054	7·94	77·55	166·46
9·099	1·0046	7·09	77·56	166·26
8·167	1·0037	6·35	77·44	166·26
6·340	1·0026	4·93	77·54	166·46
4·733	1·0015	3·66	77·34	166·26
2·545	1·0000	1·98	77·64	166·26
1·049	0·9990	0·818	78·06	166·26
0·6175	0·9987	0·484	78·42	166·46

### E. Discussion der Versuche.

Wenn wir die in vorstehender Tabelle für die spezifische Drehung angeführten Werthe und die zugehörigen Procentgehaltszahlen der einzelnen Lösungen in ein Coordinatennetz eintragen (vergl. die am Schlusse der Abhandlung angeheftete Curventafel), so gelangen wir zu einer Curve, welche keinen continuirlichen Verlauf zeigt. Diejenigen Punkte, welche die

Continuität stören, liegen alle in der Nähe jener Stelle, welche einem Gehalte von ungefähr 69 $\frac{0}{0}$  Nicotin in der Lösung entspricht.

Man könnte versucht sein, die Störung in dem Verlaufe der Curve darauf zurückzuführen, dass zur Darstellung der Lösungen vom Procentgehalt 69·117 und 71·315 eine Nicotinfraction von etwas anderem Drehungsvermögen verwendet wurde als zur Gewinnung der Lösung mit 72·665 $\frac{0}{0}$ . Warum wir nicht sämtliche Lösungen auf einmal oder aus genau einer und derselben Partie Nicotin bereiteten, vielmehr immer frisch bereitete Fractionen verwendeten, haben wir bereits ausführlich motivirt.

Die Differenzen im Drehungsvermögen dieser einzelnen Fractionen sind nun, wie die sorgfältigen Untersuchungen derselben lehrten, äusserst gering. Um jedoch den Einwand zu beseitigen, als könnte diese kleine Differenz die Ursache der vorerwähnten Störung des Verlaufes der Curve sein, sei auf Folgendes hingewiesen: Die Nicotinpartie, die zur Gewinnung der Lösung mit 71·315 $\frac{0}{0}$  Verwendung fand, zeigte unter allen anderen die geringste Drehung ( $\alpha = 166\cdot15^\circ$  gegen  $166\cdot48^\circ$  der vorhergehenden und  $166\cdot64^\circ$  der nachfolgenden Lösungen). Dennoch legt sich der für die spezifische Drehung erhaltene Werth ganz schön in die Linie ein, welche Lösungen entspricht, die mit einer Nicotinpartie erhalten wurden, die relativ die stärkste Drehung ( $\alpha = 166\cdot4^\circ$ ) aufweist. Dagegen fällt die Zahl für die spezifische Drehung der 72·665 $\frac{0}{0}$ igen Lösung, die mit Nicotin von der Drehung  $\alpha = 166\cdot48^\circ$ , also einer näher liegenden dargestellt wurde, aus der erwähnten Reihe heraus. Die Lösung mit 71·315 $\frac{0}{0}$  zeigt ferner unter den in Betracht kommenden die grösste spezifische Drehung (101·6 gegen  $100\cdot27^\circ$  für 72·655 $\frac{0}{0}$  und  $99\cdot13^\circ$  für 69·117 $\frac{0}{0}$ ). Wäre nun zufällig für die Gewinnung der 71·315 $\frac{0}{0}$ igen Lösung eine Nicotinpartie mit etwas grösserem Drehungswinkel benützt worden, so hätte der Effect, wenn die geringe Differenz überhaupt einen solchen gehabt hätte, nur der eine sein können, dass die spezifische Drehung für die Lösung noch etwas grösser sich berechnet hätte und der Verlauf der Curve, in welche der betreffende Werth fällt, um ein Geringes steiler ausgefallen wäre. Die End-

punkte der beiden Curven hätten dann noch, allerdings nur um Weniges mehr auseinanderfallen müssen.

In diesen kleinen Differenzen kann somit der Grund der auffallenden Erscheinung des Abbrechens der Curve nicht liegen, und man geht wohl kaum irre, wenn man die sichtliche Verschiebung der Lage der Curve einer in der Lösung erfolgten Zustandsänderung zuschreibt.

Es handelt sich nach unseren früheren Ausführungen nun darum, mit dem beobachteten optischen Verhalten noch eine andere physikalische Eigenschaft, im vorliegenden Falle die Volumänderung, die beim Mischen von Nicotin und Wasser auftritt, zu vergleichen, um ein sicheres Urtheil über die Zulässigkeit der ausgesprochenen Vermuthung zu gewinnen.

Wir entnehmen nun der vorstehenden Zahlentabelle, dass der circa 69% Nicotin enthaltenden Lösung, die, wie es scheint, auch die grösste Zähigkeit besitzt, das grösste specifische Gewicht zukommt. Indess fällt das Maximum der Dichte nicht immer mit dem Maximum der Contraction zusammen, wie z. B. bei der Essigsäure. Wir haben es deshalb nöthig erachtet, für die in Frage kommenden Lösungen auch die correspondirenden Contractionsgrössen aus den gegebenen Daten zu berechnen.

Tabelle II.

Procentgehalt an Nicotin	Specifisches Gewicht 20° $\frac{1}{4}$ ° C.	Contraction bei 20° C. Volum statt 100·00
100·000	1·0095	—
0·000	0·9982 <sup>1</sup>	—
72·665	1·0398	96·79
71·315	1·0399	96·76
69·117	1·0402	96·71
67·534	1·0397	96·73
64·921	1·0396	96·72
62·812	1·0391	96·75
59·653	1·0382	96·79

<sup>1</sup> LandoIt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, II. Aufl., S. 39 (1894).

Aus der Tabelle II geht hervor, dass das Maximum der Contraction beim Nicotin zweifellos mit dem Maximum der Dichte zusammenfällt. Will man jedoch die Schwankung um eine Einheit in der zweiten Decimale der Volumcontractionsgrösse als innerhalb der Fehlergrenzen liegend ansehen, was durch das Heraustreten der auf den Procentgehalt von  $67.534$  bezüglichen Zahl nahegelegt wird, so müsste man ein grösseres Intervall für das Maximum der Contraction annehmen und dasselbe als zwischen den Grenzen  $64-70\%$  gelegen betrachten, allerdings ein Schwanken zwischen verhältnissmässig grossen Grenzen, das ein definitives Urtheil erschwert. Es sind jedoch die früher ausführlich besprochenen experimentellen Schwierigkeiten nicht zu übersehen, die sich gerade beim Nicotin in erhöhtem Masse geltend machen. Sagt doch Horstmann unter Hinweis auf Alkohol, Schwefelsäure und Essigsäure, Substanzen, bei deren experimenteller Prüfung sich nicht im Entferntesten derartige Schwierigkeiten wie beim Nicotin ergeben, an der bereits früher citirten Stelle noch weiter: . . . »Freilich lässt sich kaum entscheiden, ob das Minimum der Contraction mit stöchiometrischen Beziehungen genau zusammenfällt, da die Grösse der Contraction in der Nähe des Maximums sich sehr langsam mit wechselnder Zusammensetzung ändert.«

Ziehen wir jedoch das optische Verhalten zum Vergleiche herbei und betrachten wir zu diesem Behufe die im Anhang mitgetheilte Curve für die spezifische Drehung, so wird es immerhin wahrscheinlich, dass das mit der Zustandsänderung verknüpfte Maximum der Contraction wirklich bei  $69\%$  liegt, also dem stöchiometrischen Verhältnisse  $C_{10}H_{14}N_2 + 4H_2O$  nahe entspricht, denn diejenigen Punkte, welche die Continuität der Curve stören, liegen sämmtlich, wie bereits erwähnt wurde, in der Nähe dieser Concentration.

Wir wollen damit jedoch nicht etwa behaupten, dass in Lösungen mit einem Nicotingehalt unter  $69\%$  neben dem erwähnten Hydrat ausschliesslich Wasser vorhanden ist, wir schliessen uns vielmehr diesbezüglich der Ansicht Horstmann's an, der l. c. meint: »Man darf sich keineswegs vorstellen, dass die genannte Menge des Wassers oder der anderen

Bestandtheile in Form jener Verbindungen in der Mischung vorhanden sei und nur der Überschuss des einen oder des anderen Bestandtheiles unverbunden. Derartige Verbindungen sind stets leicht zersetzbar, sie werden daher in der Mischung dissociirt sein, bis auf einen bestimmten Antheil, welcher mit dem Mischungsverhältniss wechselt.«

Die erwähnte Discontinuität der Curve für die spezifische Drehung der wässerigen Nicotinlösungen hängt möglicherweise mit den Erscheinungen der Multitrotation zusammen und dürfte daher nur vorübergehender Natur sein. Es bedarf wohl einer bestimmten, vielleicht längeren Zeit, bis sich in der Lösung das endgiltige, den gegebenen Bedingungen entsprechende Gleichgewicht einstellen kann, deren correspondirende spezifische Drehung allein ein einwandfreies Resultat zur Discussion der vorliegenden Frage bieten könnte. Diese Zeit abzuwarten ist aber gerade bei Nicotinlösungen aus dargelegten Gründen leider unthunlich. Auch ist es nicht ganz unmöglich, dass die beim Stehen der Nicotinlösungen sich bemerkbar machenden tiefer greifenden Zersetzungen nicht auf Veränderungen des Nicotins selbst zurückzuführen sind, dass sie vielmehr mit geringen Beimengungen in Zusammenhang stehen, die zur Zeit nicht erkennbar, trotz grösster Sorgfalt bei der Reinigung des Präparates nicht vollständig zu entfernen sind. Sollte es in der Folge gelingen, ein absolut reines Präparat<sup>1</sup> herzustellen, dann erst wird die definitive Beantwortung der Frage, ob die Discontinuität der Curve reell ist oder nicht, erfolgen können.

### F. Schlussfolgerungen.

Fassen wir die im Vorgehenden dargelegten Beobachtungsergebnisse und deren Discussion nochmals zusammen, so lässt sich der Parallelismus in den bei den wässerigen

---

<sup>1</sup> Es ist hier an das Anilin zu erinnern, von dem man früher annahm, dass es sich am Lichte und an der Luft gelb bis braun färbt, bis Hantzsch und Freese (Berl. Berichte d. chem. Ges., 27, 2529 und 2966) nachgewiesen haben, dass diese Verfärbung auf dem Vorhandensein einer sehr geringen schwefelhaltigen Beimengung beruhe, deren Entfernung jetzt durch Erhitzen mit Aceton möglich ist. Auf diese Weise völlig gereinigtes Anilin bleibt auch beim längeren Stehen an der Luft wasserhell.

Nicotinlösungen beobachteten beiden Eigenschaften, der Volumänderung und dem polarimetrischen Verhalten nicht leicht verkennen, und es ist wohl kaum dem Zufall zuzuschreiben, dass die Änderung der Lage der Curve für die specifische Drehung mit dem Maximum der Contraction zusammenfällt. Diese Contraction, welche aber in Hinblick auf die gleichzeitig stattfindende, erhebliche Wärmeentwicklung doch entschieden auf chemische Änderungen in der Flüssigkeit (Bildung von Hydraten) zurückzuführen ist, findet somit auch ihren Ausdruck in den Zahlen für die specifische Drehung, und der Gedanke liegt nahe, anzunehmen, dass in dem Momente, wo die Drehungcurve einen Knick erfährt, andere chemische Individuen in der Lösung vorhanden sind, deren physikalische Eigenschaften im Verhältniss zum Ausgangsmaterial erheblich variirt sein können und die vorhandene Abweichung von der ursprünglichen Art des Verlaufes rechtfertigen.

Man kann die, das Verhältniss zwischen dem Procentgehalte der Lösungen an Nicotin und deren specifischen Drehung darlegenden Curve (mindestens für die Beobachtungstemperatur von  $20^{\circ}$ ) als aus drei Theilen bestehend erachten, Theilen, die sich ungefähr in der Nähe der die Procentgehalte 69 und 61 darstellenden Punkte schneiden.

Der erste Theil der Curve ist stark abfallend, der mittlere weniger, der dritte sogar ansteigend.<sup>2</sup>

Es erübrigt noch die Erörterung der Frage, welcher Art die Änderungen sein mögen, die den procentuell verschiedenen Lösungen entsprechen. In dieser Beziehung sei zunächst der kryoskopischen Constanten gedacht, die Hein behufs Orientirung

<sup>1</sup> Hein (l. c. S. 20) gibt für die von ihm untersuchten, verdünnten Lösungen an, das Minimum der specifischen Drehung liege bei  $10\%$ . Nach unseren Untersuchungen liegt das Minimum tiefer, und zwar bei circa  $6\%$ ; das ist auch vollkommen erklärlich. Hein's Nicotin hatte eine geringere specifische Drehung als unser Präparat. Dieser Umstand muss selbstverständlich eine Verschiebung der Durchschnittspunkte der Curve zur Folge haben.

<sup>2</sup> Dieses Ansteigen der Curve für verdünnte Lösungen wurde zuerst von R. Přibram (Berl. Berichte d. chem. Ges. 20, 1840) beobachtet. Die diesbezügliche, anzweifelnde Bemerkung Bremer's (Rec. Trav. chim. VI, 255) ist nun durch Hein's und die vorliegenden Beobachtungen definitiv gegenstandslos geworden.

über die Grösse des Moleculargewichtes des Nicotins in wässrigen Lösungen ermittelt hat. Seine Versuche beziehen sich auf Lösungen von 13% abwärts, wobei er erst bei einem Nicotinhalt von 0.3% eine dem Moleculargewicht des Nicotins entsprechende Grösse fand. Für concentrirtere Lösungen erscheint der ermittelte Werth für das Moleculargewicht grösser und erreicht für 13%, eine jedenfalls noch mässig concentrirte Lösung, bereits das 1.7fache des wirklichen Werthes.

Daraus geht hervor, dass schon in Lösungen von ziemlich geringer Concentration, Molekülaggregate vorhanden sein müssen, und zwar entweder in Form von Nicotinmolekülaggregaten oder von Nicotinydraten. Nach Allem, was wir früher dargelegt haben, scheint uns letztere Annahme wahrscheinlicher.

Es ist nicht unmöglich, dass die, die verdünnten Lösungen darstellende Curve einer Lösung von hydratfreien, einfachen Nicotinmolekülen entspricht, während der, das Verhalten von concentrirten Lösungen versinnlichende, stark abfallende Theil der Curve sich auf Lösungen von Wasser in Nicotin, und zwar auf einen Zustand der allmäligen Hydratbildung bezieht. Durch den zwischen diesen beiden liegenden Theil der Curve würde dann der durch den Einfluss der wachsenden Wassermengen veranlasste allmälige Zerfall der Nicotinydratmoleküle veranschaulicht sein.

---

Es ist selbstverständlich, dass mit den vorliegenden Erörterungen die angeregte Frage noch nicht endgiltig erledigt ist. Wir sind gegenwärtig mit Beobachtungen über das Verhalten anderer Substanzen beschäftigt, deren Resultate geeignet sein dürften, die dargelegten Anschauungen noch weiter zu stützen und hoffen bald in der Lage zu sein, über unsere diesbezüglichen Studien berichten zu können.

---

R. Příbram und C. Glücksmann: Nicotincurve, vergl. S. 321.

