

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

(IV. 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 21. April 1898.)

Unsere Beobachtungen an Nicotin<sup>1</sup> und Weinsäure<sup>2</sup> haben ergeben, dass beim Lösen dieser Substanzen in Wasser bei bestimmten Concentrationen ein Maximum der Volum-contraction sich einstellt, welches parallel läuft mit einer Änderung des optischen Drehungsvermögens. Ganz anders verhält sich in dieser Beziehung das Kaliumtartrat. Wir haben Lösungen dieses Salzes in Concentrationen von 0·7 bis 55% untersucht, ohne das Auftreten eines Maximums der Contraction constatiren zu können, vielmehr ergibt sich eine von den verdünntesten bis zu den concentrirtesten Lösungen allmähig ansteigende Verminderung des Volums. Wir haben es also hier mit einem Beispiel zu thun, bei welchem von vornherein Anhaltspunkte für eine in der Lösung stattfindende Zustandsänderung nicht gegeben sind. Es war deshalb von besonderem Interesse, zu sehen, ob bei dem Kaliumtartrat auch der Verlauf der Änderungen des optischen Verhaltens sich gleichmässig gestaltet, oder ob nicht etwa, wie wir dies bei der Weinsäure unterhalb 16% fanden, die optische Methode

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1897, XVIII, 303 ff.

<sup>2</sup> Ibid. 1898, XIX, 122 ff.

Änderungen in der Beschaffenheit der Lösungen nachzuweisen ermöglicht, welche das volumetrische Verfahren nicht hervortreten lässt.

### Versuche mit wässrigen Kaliumtartratlösungen.

Das zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwendete Salz erwies sich bei der Analyse als chemisch rein.

0·3162 g des über  $H_2SO_4$  scharf getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0·2344 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 33·22% metallischen Kaliums. Die Theorie verlangt für  $K_2C_4O_6H_4 + \frac{1}{2}H_2O$  33·19%.

Bezüglich der Darstellung der Lösungen verweisen wir auf unsere früheren Mittheilungen. Alle Wägungen sind auf luftleeren Raum reducirt.

#### A. Volumetrische Versuche.

Zur Constatirung der Volumänderung beim Lösen des Salzes in Wasser ist die Kenntniss des specifischen Gewichtes des Salzes nöthig. Wir bedienten uns derselben Methode, welche in unserer zweiten Mittheilung beim Rubidiumtartrat des Näheren beschrieben ist. Als Flüssigkeit wurde Toluol vom constanten Siedepunkte 109—110° (uncorr.)<sup>1</sup> verwendet. Die bezüglichen Versuche ergaben den Werth  $s_{20/4} = 1·984$ . Dieser Werth stimmt im Wesentlichen mit den Angaben von H. Schiff und Buignet. Ersterer fand 1·973, Letzterer 1·960.

|   | I.      | II.     |
|---|---------|---------|
| Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols bei 20° .....  | 23·2136 | 23·2136 |
| Gewicht der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle von $K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ .....                        | 8·6823  | 7·3518  |
| Specifisches Gewicht des Toluols bei 20°/4° .....   | 0·8666  | 0·8666  |
| Gewicht der nach Beschickung des Pyknometers mit Salz nöthigen Menge Toluols zur völligen Füllung des Pyknometers ..... | 19·4252 | 20·0047 |
| Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht .....  | 1·984   | 1·984   |

<sup>1</sup> In unserer zweiten Mittheilung heisst es irrthümlich 100—110°.

Ein besonderer Vorversuch lehrte, dass das Salz in Toluol unlöslich ist.

Unter Zugrundelegung dieser Zahl für das spezifische Gewicht des Salzes berechnen sich nachstehende Grössen für die Volumsänderungen der Lösungen.

Tabelle I.

| Procentgehalt | Specificsches Gewicht          |  | Thatsächliches<br>Volum statt<br>100 |
|---------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|
|               | beobachtet bei<br>20°<br>4° C. | berechnet unter der<br>Voraussetzung der<br>Unveränderlichkeit<br>der Volumina |                                      |
| 0·7056        | 1·00281                        | 1·00172  | 99·89                                |
| 1·3297        | 1·00678                        | 1·00497  | 99·82                                |
| 2·7278        | 1·01575                        | 1·01201  | 99·63                                |
| 5·4261        | 1·03294                        | 1·02595  | 99·32                                |
| 8·0047        | 1·04995                        | 1·03963  | 99·02                                |
| 9·2027        | 1·05773                        | 1·04611  | 98·90                                |
| 12·3927       | 1·07945                        | 1·06381  | 98·55                                |
| 16·2734       | 1·10622                        | 1·08615  | 98·19                                |
| 19·4000       | 1·12845                        | 1·10481  | 97·91                                |
| 21·8327       | 1·14637                        | 1·11981  | 97·65                                |
| 26·1245       | 1·17851                        | 1·14724  | 97·34                                |
| 27·8732       | 1·19212                        | 1·15879  | 97·20                                |
| 33·2204       | 1·23417                        | 1·19573  | 96·89                                |
| 40·6297       | 1·29686                        | 1·25085  | 96·45                                |
| 50·3892       | 1·38367                        | 1·33176  | 96·25                                |
| 55·5574       | 1·43452                        | 1·37906  | 96·13                                |

Wie man aus der vorstehenden Tabelle entnehmen kann, ergibt sich eine mit der Concentration stetig fortschreitende Contraction.

Ist unsere Vermuthung, dass in der Nähe des Maximums der Contraction Schwankungen des regelmässigen Verlaufes der Drehungslinie auftreten, richtig, so dürften wir von vornherein erwarten, dass bei den Kaliumtartratlösungen keine Störungen des regelmässigen Ganges stattfinden, dass vielmehr die Änderungen ganz allmähig verlaufen. Die polarimetrischen Untersuchungen ergaben eine Bestätigung dieser Voraussetzung.

### B. Polarimetrische Untersuchungen.

Bisher liegen über das Verhalten des Kaliumtartrats mehrere, freilich unvollständige Mittheilungen vor. Krecke beschäftigte sich mehr mit der Frage des Einflusses verschiedener Lichtsorten auf den Drehungswinkel, auch beziehen sich seine Angaben auf die Temperatur von 25° C., so dass wir, abgesehen davon, dass zu jener Zeit kaum sehr genaue Messungen vorgenommen werden konnten, seine Zahlen nicht als Grundlage für unsere Versuche wählen konnten.

Landolt untersuchte im Jahre 1873 gelegentlich der Prüfung äquimolecularer Lösungen zur Stütze des Gesetzes der multiplen Drehungen eine einzige Kaliumtartratlösung, die in 100  $cm^3$  7·69 g Weinsäure enthielt, und führt den Werth  $[\alpha]_D^{20} = 28\cdot48$  für das wasserfreie Salz an. Später (1886) befasste sich Th. Thomsen insoferne eingehender mit demselben Probleme, als er bereits vier Lösungen von verschiedener Concentration polarimetrisch untersuchte. Für die Temperatur 20° C. gilt nach ihm  $M_D = 62\cdot42 + 0\cdot2405 p - 0\cdot002449 p^2$ , wobei  $M_D$  die moleculare Drehung bedeutet. Letzterer Ausdruck wurde mit Ausschluss der concentrirtesten Lösung aus den übrigen drei Lösungen berechnet. Dass jedoch die abgeleitete Formel bei der Extrapolirung kaum brauchbar sein kann, ergibt schon ihre Anwendung auf die vierte, nicht in Rechnung gezogene Lösung, die Thomsen gar nicht rechnerisch prüfte. Aus der obigen Thomsen'schen Formel berechnet sich nämlich für eine 54·54 % ige Lösung  $M_D^{50} = 68\cdot26$ , während Thomsen thatsächlich 69·31 beobachtete, eine Differenz, welche die Grenzen der zulässigen Versuchsfehler überschreitet.

Aus den Schütt'schen<sup>1</sup> Versuchen (1888), die zum Zwecke indirecter analytischer Bestimmung in Gemengen von Kalium- und Natriumchlorid ausgeführt wurden, berechnete Landolt<sup>2</sup> den Ausdruck:

$$[\alpha]_D^{50} = 27\cdot14 + 0\cdot099 c - 0\cdot000938 c^2.$$

<sup>1</sup> Berl. Ber., 21, S. 2586.

<sup>2</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen (1894), S. 454.

Sehen wir von den Sonenthal'schen<sup>1</sup> Versuchen ab, die sich bloss auf verdünnte Lösungen erstrecken, so lässt sich aus der Thomsen'schen und Schütt'schen Formel conform der Schluss ziehen, dass die durch Änderung der Concentration bedingte Änderung der specifischen Drehung einer Curve zweiten Grades entspricht. Inwieweit diese Annahme richtig ist, sollen unsere Versuche darthun.

Bezüglich der Details der Ausführung sei auf unsere früheren Mittheilungen hingewiesen. Die verdünntesten Lösungen wurden in einem Rohre von 0·5 *m* Länge, solche von mittlerer Concentration im Rohre von 0·3 *m*, die concentrirteste in einem 0·1 *m* langen Rohre beobachtet. In der nachstehenden Tabelle II, welche die specifische Drehung für das krystallwasserhaltige Salz angeführt enthält, findet sich der beobachtete Drehungswinkel auf 0·1 *m* umgerechnet, während in der Tabelle III die specifische Drehung für das krystallwasserfreie Salz angegeben ist.

Tabelle II.

| Nr. | Procentgehalt an<br>$K_2C_4O_6H_4 + 1/2H_2O$ | Specifisches<br>Gewicht der<br>Lösungen<br>$\frac{20^\circ}{4^\circ}$ C. | Optische Constanten                                |                         |
|-----|--|--|--|-------------------------|
|     |  |  | $\alpha_D^{20^\circ}$<br>für 0·1 <i>m</i><br>Länge | $[\alpha]_D^{20^\circ}$ |
| 1   | 0·7056                                       | 1·00281  | 0·1846   | 26·09                   |
| 2   | 1·3297                                       | 1·00678  | 0·3500   | 26·14                   |
| 3   | 2·7278                                       | 1·01575  | 0·7306   | 26·36                   |
| 4   | 5·4261                                       | 1·03294  | 1·4976   | 26·72                   |
| 5   | 8·0047                                       | 1·04995  | 2·2753   | 27·07                   |
| 6   | 9·2027                                       | 1·05773  | 2·6473   | 27·20                   |
| 7   | 12·3927                                      | 1·07945  | 3·6710   | 27·44                   |
| 8   | 16·2734                                      | 1·10622  | 4·9873   | 27·71                   |
| 9   | 19·4000                                      | 1·12345  | 6·1103   | 27·91                   |
| 10  | 21·8327                                      | 1·14637  | 7·015  | 28·03                   |
| 11  | 26·1245                                      | 1·17851  | 8·701  | 28·26                   |
| 12  | 27·8732                                      | 1·19212  | 9·422  | 28·36                   |
| 13  | 33·2204                                      | 1·23417  | 11·728   | 28·61                   |
| 14  | 40·6297                                      | 1·29686  | 15·156   | 28·76                   |
| 15  | 50·3892                                      | 1·38367  | 20·214   | 28·99                   |
| 16  | 55·5374                                      | 1·43452  | 23·193   | 29·10                   |

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1891, 12. 612.

Tabelle III.

| Procentgehalt<br>an $K_2C_4H_4O_6$ | $[\alpha]_D^{20}$ |
|------------------------------------|-------------------|
| 0·6786                             | 27·13             |
| 1·2788                             | 27·18             |
| 2·6234                             | 27·42             |
| 5·2183                             | 27·78             |
| 7·6981                             | 28·15             |
| 8·8502                             | 28·28             |
| 11·9181                            | 28·54             |
| 15·6501                            | 28·81             |
| 18·6567                            | 29·02             |
| 20·9965                            | 29·14             |
| 25·1239                            | 29·39             |
| 26·8056                            | 29·48             |
| 31·9481                            | 29·74             |
| 39·0736                            | 29·91             |
| 48·4593                            | 30·15             |
| 53·4296                            | 30·26             |

### C. Discussion der Versuche.

Trägt man die gefundenen Werthe für den Procentgehalt und die specifische Drehung in ein Coordinatennetz ein, so ergibt sich, dass die Drehungslinie im Gegensatze zu der Annahme von Thomsen und den Resultaten der Schütt'schen Versuche keine Curve zweiten Grades, sondern eine dreimal gebrochene gerade Linie ist, wie die Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung zeigt. Dies gilt sowohl für das direct der Untersuchung unterzogene krystallwasserhaltige Salz, wie für die durch Rechnung ermittelten Werthe, die sich auf das wasserfreie Salz beziehen, und zwar tritt der geradlinige Verlauf bei der graphischen Construction dieser berechneten Werthe deutlich hervor. Übrigens ergibt eine einfache mathematische Erwägung, dass im Hinblick darauf, als sich bei der Umrechnung des krystallwasserhaltigen auf das wasserfreie Salz sowohl die Procentgehalte, als die

dazu gehörigen spezifischen Drehungen proportional ändern, die Umrechnung wieder zu einem geradlinigen Verlauf führen muss.

Den Gleichungen von Thomsen und Schütt liegt also ein Pseudoisallaktismus zu Grunde; thatsächlich ist die Drehungslinie der Kaliumtartratlösungen parisallaktisch, und zwar viertheilig. Die Gleichungen für die einzelnen Äste, die Abweichung der Rechnung von der Beobachtung, die meist nur gering ist, sowie die Durchschnittspunkte der Äste sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.

| Inter-<br>vall % | Formel für<br>$[\alpha]_D^{20}$ | Procent-<br>gehalt an<br>$K_2C_4O_6H_4$ | $[\alpha]_D^{20}$ |               |                | Durch-<br>schnitts-<br>punkt |
|------------------|---------------------------------|---|-------------------|---------------|----------------|------------------------------|
|                  |                                 |   | be-<br>rechnet    | ge-<br>funden | Diffe-<br>renz |                              |
| 1—9              | $27.03 + 0.1453 p$              | 0.6786                                  | 27.13             | 27.13         | 0.00           | 9.03                         |
|                  |                                 | 1.2788                                  | 27.21             | 27.18         | -0.03          |                              |
|                  |                                 | 2.6234                                  | 27.41             | 27.42         | +0.01          |                              |
|                  |                                 | 5.2183                                  | 27.79             | 27.78         | -0.01          |                              |
|                  |                                 | 7.6981                                  | 28.15             | 28.15         | 0.00           |                              |
|                  |                                 | 8.8502                                  | 28.316            | 28.28         | -0.04          |                              |
| 9—17             | $27.69 + 0.07123 p$             | 11.9181                                 | 28.54             | 28.54         | 0.00           | circa<br>17.2                |
|                  |                                 | 15.6500                                 | 28.80             | 28.81         | +0.01          |                              |
|                  |                                 | 18.6567                                 | 29.03             | 29.02         | -0.01          |                              |
| 17—30            | $27.91 + 0.05853 p$             | 20.9965                                 | 29.199            | 29.14         | -0.06          |                              |
|                  |                                 | 25.1239                                 | 29.38             | 29.39         | +0.01          |                              |
|                  |                                 | 26.8056                                 | 29.48             | 29.48         | 0.00           |                              |
| 30—54            | $28.95 + 0.02483 p$             | 31.9481                                 | 29.74             | 29.74         | 0.00           | 30.84                        |
|                  |                                 | 39.0736                                 | 29.92             | 29.91         | -0.01          |                              |
|                  |                                 | 48.4593                                 | 30.15             | 30.15         | 0.00           |                              |
|                  |                                 | 53.4296                                 | 30.276            | 30.26         | -0.02          |                              |

Vergleicht man die von uns gefundenen Zahlen mit den bisher publicirten Werthen, so ergibt sich, dass Landolt's eine Bestimmung mit unseren gut übereinstimmt. Er fand für die

Concentration  $11.879 [\alpha] = 28.48$ , während wir für  $C = 9.3611$   $[\alpha] = 28.28$ , für  $C$  von  $12.8649$   $\alpha = 28.53$  fanden. Nimmt man an, dass innerhalb dieses Concentrationsintervalles die spezifische Drehung sich geradlinig ändert, was ja der Wahrheit sehr nahe kommt, so berechnet sich nach der Interpolation des Landolt'schen Concentrationsgrades  $28.46$ , ein Werth, der mit dem von Landolt beobachteten  $28.48$  sehr gut übereinstimmt.

Die Thomsen'schen Werthe liegen sämmtlich höher als die unseren; dies mag seine Erklärung darin haben, dass seine Lösungen nicht ganz frei von Kaliumhydrotartrat waren, was Thomsen selbst zugibt, da er seine Lösungen durch Titration bereitete. Die Schütt'schen Zahlen zu discutiren unterlassen wir; directe Beobachtungen hat er nicht ausgeführt; die berechnete Formel ist demnach für subtile Fragen kaum zu verwenden. Die Sonnenthal'schen Zahlen halten wir für unrichtig; solch niedrige Werthe, wie sie Sonnenthal angibt, haben wir, soweit seine und unsere Concentrationen zusammenfallen, niemals erhalten.

Wir haben früher erwähnt, dass die Linie, welche sich aus den Beobachtungen über das optische Drehungsvermögen des Kaliumtartrats ergibt, viertheilig ist, somit drei Durchschnittspunkte aufweisen muss. Zwei derselben liessen sich sowohl durch graphische Construction,<sup>1</sup> als auch durch Rechnung (vergl. Tabelle IV) mit aller Schärfe feststellen; nicht so der dritte; hier bilden die aufeinander stossenden Linien einen so stumpfen Winkel, dass ihre Abweichung von einander bei dem kleinen Massstabe, den wir in Tafel I einhalten mussten, nur bei genauer Betrachtung erkennbar ist. Unter solchen Verhältnissen spielen die kleinsten Versuchsfehler eine Rolle, und es ist nicht möglich, durch Rechnung zu einer verlässlichen Zahl für den Durchschnittspunkt zu gelangen. Wir haben es deshalb für richtiger gehalten, die Stelle, an welcher der Knick fallen muss, nur beiläufig anzugeben, nämlich bei circa 17%.

Es erübrigt noch, jener Thatsache zu gedenken, die wir bereits im Anfange dieser Abhandlung erwähnten, dass nämlich

<sup>1</sup> Vergleiche die Tafel am Schlusse dieser Abhandlung.

das Kaliumtartrat im Gegensatz zu unseren Beobachtungen über Nicotin und Weinsäure, beim Lösen in Wasser kein Maximum der Volumcontraction zeigt. Hier schreiten vielmehr die Volumänderungen in dem Sinne fort, dass in dem Masse, als die Concentration zunimmt, auch die Volumcontraction sich allmählig vermehrt. Man darf jedoch dabei nicht übersehen, dass uns für die bei unseren Beobachtungen gewählte Temperatur durch die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes gewisse Grenzen gezogen waren. Es ist ohneweiters einleuchtend, dass, weil bei den Lösungen des Kaliumtartrats Contractionen stattfinden, zwischen den Lösungen 0 und 100° (ideell genommen), die keine Contraction aufweisen können, irgendwo ein Maximum der Contraction liegen müsse. Wenn dies noch nicht bei der äussersten von uns durchgeführten Concentration geschieht, so muss dies bei Lösungen von noch höherem Procentgehalt als 53° stattfinden. Der Theil der wirklich eruirbaren Drehungslinie ist demnach gleichsam bloss dasjenige, was die Drehungslinie der Weinsäure unterhalb 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> geboten hat.

Die vorliegenden Beobachtungen an Kaliumtartratlösungen, sowie Untersuchungen, die wir mit Natriumtartrat durchführten,<sup>1</sup> haben zu Ergebnissen geführt, welche Anfangs im Gegensatze zu dem von uns für Lösungen des Rubidiumtartrats angegebenen Verhalten zu stehen schienen. Wir glaubten ursprünglich, dass die bei der Berechnung der Volumänderungen beobachtete Differenz in dem Verhalten dieser verschiedenen Salze auf Rechnung des Krystallwassergehaltes zu setzen sei. Es sind ja bekanntlich Kalium- und Natriumtartrat noch nicht in wasserfreien Krystallen erhalten worden, während man bei dem Rubidiumtartrat bisher nur die wasserfreie Krystallform kennt.

Bei nochmaliger genauer Durchsicht der Versuchsergebnisse stellte sich jedoch heraus, dass sich durch ein Versehen bei der Berechnung des spezifischen Gewichtes des Rubidiumtartrats ein Rechenfehler eingeschlichen hat; dasselbe beträgt nicht, wie wir in unserer diesbezüglichen Abhandlung<sup>2</sup>

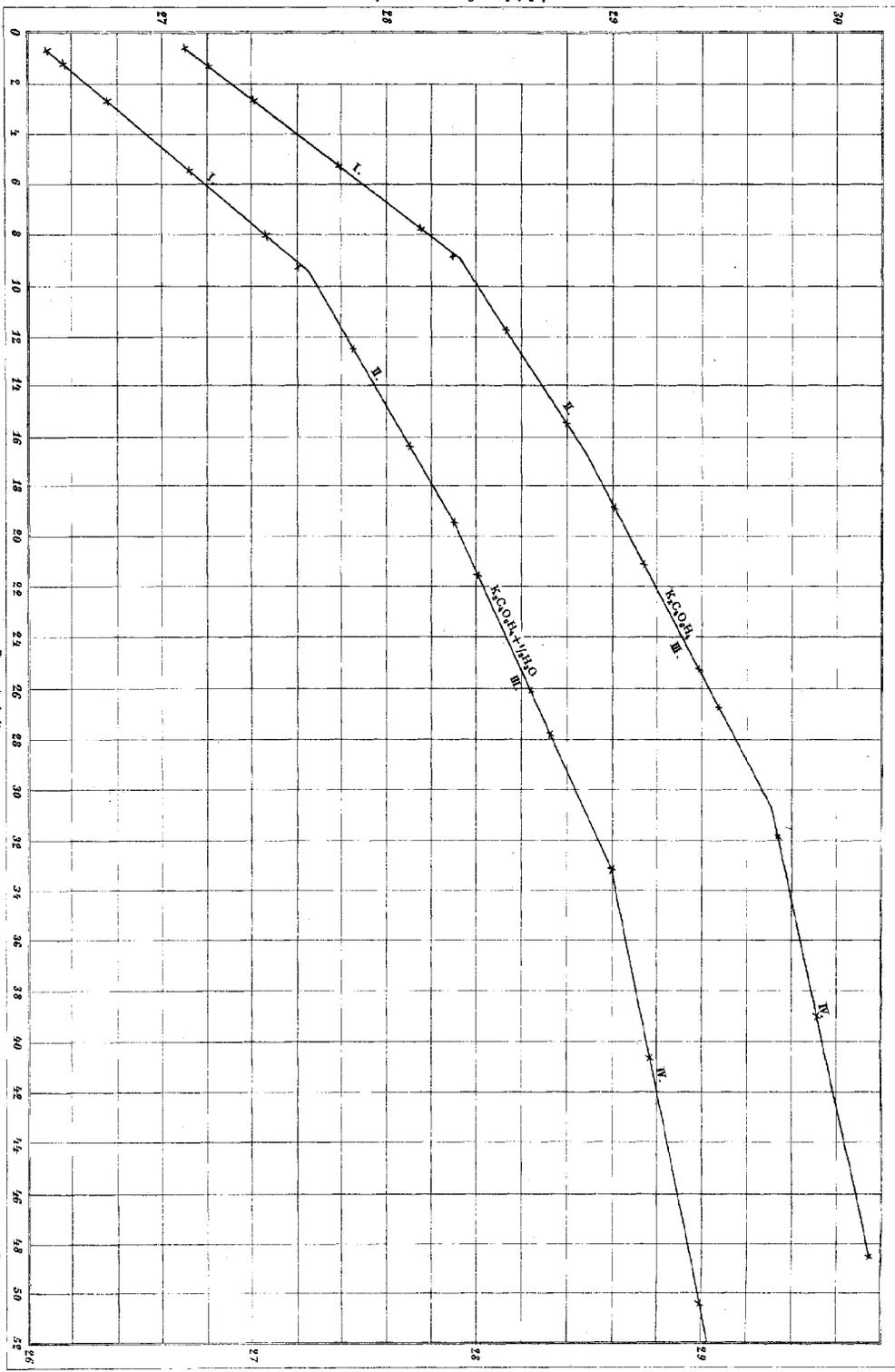
<sup>1</sup> Die diesbezüglichen Versuche sind bereits abgeschlossen, und wir werden demnächst in der Lage sein, über dieselben zu berichten.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1897.

angegeben haben,  $3\cdot538$ , sondern  $2\cdot658$ , und dieser Rechenfehler musste naturgemäss einen Einfluss üben und eine Verschiebung der ermittelten Zahlen für die Volumverhältnisse zur Folge haben. Es ergibt sich nunmehr, dass bei Rubidiumtartrat keine Dilatation, sondern eine Contraction auftritt, wodurch die Analogie in dem Verhalten dieses Salzes mit jenem des Kaliumtartrats und, wie wir gleich hervorheben können, auch des Natriumsalzes vollständig hergestellt ist. Die Richtigkeit der für die polarimetrischen Untersuchungen ermittelten Werthe ist durch den erwähnten Fehler nur unwesentlich tangirt. Wir werden übrigens demnächst noch Veranlassung haben, auf das Rubidiumtartrat zurückzukommen und behalten uns vor, bei dieser Gelegenheit die nöthige Correctur der Volumzahlen nachzutragen.

---

Spezifische Drehung für  $K_2C_2O_4$



Spezifische Drehung für  $K_2C_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$