

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

(V. Mittheilung)

von

Richard Präbram und Carl Glücksmann.

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

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1898.)

Im Anschluss an unsere Mittheilung über das Kaliumtartrat¹ theilen wir im Folgenden die Ergebnisse der volumetrischen und polarimetrischen Untersuchung der wässerigen Lösungen von Natriumtartrat mit.

Auch bei den Natriumtartratlösungen lässt sich kein Maximum der Contraction innerhalb der erreichbaren Concentrationen nachweisen; alle Lösungen erleiden eine Volumcontraction, die um so grösser wird, je concentrirter die Lösung ist.

Wie jedoch bereits bekannt, verhält sich das Natriumtartrat in polarimetrischer Hinsicht umgekehrt wie das Kaliumsalz, da hier die specifische Drehung um so kleiner wird, je mehr die Concentration zunimmt.

Versuche mit wässerigen Natriumtartratlösungen.

Das zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwendete Salz wurde durch Neutralisation von Ätznatron mit

¹ Monatshefte für Chemie, 1898, XIX, 161 ff.

Weinsäure und Ausfällen des Salzes mit Alkohol nach der Vorschrift von Thomsen¹ dargestellt. Die durchgeführte Analyse ergab die Reinheit des Präparates.

0·3926 g der über Schwefelsäure getrockneten Kryställchen hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0·2418 g Na₂SO₄, entsprechend 0·07832 g Natrium, d. h. 19·95%. Die Theorie verlangt 20·00%.

Bezüglich der Details der Darstellung der Lösungen verweisen wir auf unsere früheren Mittheilungen.

A. Volumetrische Versuche.

Der Berechnung der Volumänderungen beim Lösen des Natriumtartrates in Wasser legten wir die Grössen für das spezifische Gewicht des Salzes $s_{20/4} = 1·818$ und für das Wasser $s_{20/4} = 0·9983$ zu Grunde.

Die Constanten, aus denen wir die vorstehende Zahl für das spezifische Gewicht des Salzes berechneten, lauten:

Gewicht des lufttrockenen Salzes	3·9191
Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols	
bei 20°	24·0377
Specificsches Gewicht des Toluols bei 20°/4°	0·8666
Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols	
nach Beschickung des Pyknometers mit Salz....	22·1695

Das Toluol löst das Salz auch spurenweise nicht auf.

Buignet² fand als spezifisches Gewicht des Natriumtartrats den Werth 1·794.

Nachstehende Tabelle zeigt, dass der Verlauf der Volumänderung bei Natriumtartratlösungen dem bei Kaliumtartrat beobachteten ganz analog ist.

¹ Journal für prakt. Chemie (1886), N. F., Bd. 34, S. 77.

² Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., S. 791. Eine Angabe über die Temperatur, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wurde, findet sich weder in dem genannten Werke, noch in dem in dem Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (1861, Bd. 14, S. 15) enthaltenen Referate über die Arbeit von Buignet.

Tabelle I.

Procentgehalt	Specifisches Gewicht		Thatsächliches Volum statt 100
	beobachtet bei 20° 4° C.	berechnet unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina	
33·576	1·21559	1·17639	96·775
26·803	1·16846	1·13553	97·182
21·643	1·13381	1·10625	97·569
18·065	1·10973	1·08682	97·936
13·500	1·08056	1·06300	98·375
10·180	1·05987	1·04633	98·722
8·046	1·04671	1·03588	98·965
5·876	1·03341	1·02547	99·231
2·9049	1·01555	1·01155	99·606
0·7183	1·00248	1·00154	99·906

B. Polarimetrische Untersuchungen.

Über das optische Verhalten des Natriumtartrats liegen Untersuchungen von Landolt, Krecke, Hesse vor. In neuerer Zeit (1886) hat Th. Thomsen¹ ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand gemacht und in seiner Abhandlung die ältere Literatur kritisch berücksichtigt. Die eingehenden Untersuchungen Thomsen's vereinfachten unsere Aufgabe, weil wir uns darauf beschränken konnten, bloss ergänzend vorzugehen, da das von Thomsen verwendete Salz nach seiner Analyse sich als chemisch rein erwies. Es galt bloss, die von Thomsen für das spezifische Drehungsvermögen angegebene Gleichung

$$(M_D)^2 = 60\cdot56 - 0\cdot04647 p - 0\cdot002216 p^2$$

durch experimentelle Prüfung in dem Sinne zu verificiren, ob der Verlauf der Drehung einer Curve entspricht oder ob, nach Analogie des Verhaltens des Kaliumtartrats, die Linie, welche die Drehung zur Darstellung bringt, aus mehreren sich schneidenden Geraden bestehe.

Die verdünntesten Lösungen wurden in einem Rohre von 0·5 *m* Länge, die von mittlerer Concentration in einem solchen von 0·3 *m*, die concentrirtesten in einem Rohre von 0·1 *m*

¹ Journal für prakt. Chemie, N. F., Bd. 34, S. 74.

² M_D = Moleculare Drehung.

Länge beobachtet. In der nachstehenden Tabelle II findet sich der beobachtete Drehungswinkel auf $10\cdot0\ m$ umgerechnet, gleichzeitig mit der Angabe der dazu gehörigen spezifischen Drehung. Tabelle III enthält die entsprechenden Grössen für die äquivalenten Mengen wasserfreien Salzes.

Tabelle II.

Procent- gehalt	Specificsches Gewicht	Concentration	α für $10\cdot0\ m$ umgerechnet	$[\alpha]_D^{20}$
	$\frac{20^\circ}{4^\circ}\ C.$	$\frac{20^\circ}{4^\circ}\ C.$		
33·576	1·21559	40·815	1001·6	24·54
26·803	1·16846	31·318	785·3	25·07
21·643	1·13381	24·539	624·9	25·46
18·065	1·10973	20·047	513·9	25·63
13·500	1·08056	14·588	377·3	25·86
10·180	1·05987	10·789	280·7	26·02
8·046	1·04671	8·422	220·0	26·12
5·876	1·03341	6·072	158·66	26·13
2·9049	1·01555	2·950	77·16	26·15
0·7183	1·00248	0·720	18·84	26·16

Tabelle III.

Procentgehalt	Concentration	$[\alpha]_D^{20}$
	$\frac{20^\circ}{4^\circ}\ C.$	
28·321	34·427	29·09
22·608	26·417	29·73
18·255	20·698	30·19
15·237	16·909	30·39
11·387	12·304	30·66
8·5866	9·101	30·84
6·7866	7·104	30·97
4·9563	5·122	30·98
2·4502	2·488	31·01
0·6059	0·607	31·02

Trägt man die Werthe für den Procentgehalt und die correspondirende spezifische Drehung in ein Coordinatennetz ein (vergl. die Tafel am Schlusse der Abhandlung), so ergibt

sich, dass im Gegensatz zu Thomsen's Annahme, die Drehungslinie eine zweimal gebrochene Gerade darstellt, somit dreitheilig (parisallaktisch) ist. Die für die einzelnen Theile dieser Linie geltenden Formeln, sowie die entsprechenden Durchschnittspunkte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt, und zwar enthält Tabelle IV die Angaben für das krystallwasserhaltige, Tabelle V jene für das wasserfreie Salz.

Tabelle IV.

Intervall %	Formel für $[\alpha]_D^{20}$	Procent- gehalt	$[\alpha]_D^{20}$			Durchschnitts- punkt %	
			be- rechnet	ge- funden	Diffe- renz		
33—22	$27 \cdot 17 - 0 \cdot 07825 p$	33 \cdot 576	24 \cdot 54	24 \cdot 54	0 \cdot 00	} 22 \cdot 57	
		26 \cdot 803	25 \cdot 07	25 \cdot 07	0 \cdot 00		
22—8	$26 \cdot 52 - 0 \cdot 04946 p$	21 \cdot 643	25 \cdot 45	25 \cdot 46	+0 \cdot 01		} circa 8 \cdot 1
		18 \cdot 065	25 \cdot 63	25 \cdot 63	0 \cdot 00		
		13 \cdot 500	25 \cdot 85	25 \cdot 86	+0 \cdot 01		
		10 \cdot 180	26 \cdot 02	26 \cdot 02	0 \cdot 00		
8—0 \cdot 7	$26 \cdot 164 - 0 \cdot 00581 p$	8 \cdot 046	26 \cdot 12	26 \cdot 12	0 \cdot 00		
		5 \cdot 876	26 \cdot 13	26 \cdot 13	0 \cdot 00		
		2 \cdot 9049	26 \cdot 15	26 \cdot 15	0 \cdot 00		
		0 \cdot 7183	26 \cdot 16	26 \cdot 16	0 \cdot 00		

Tabelle V.

Intervall %	Formel für $[\alpha]_D^{20}$	Procent- gehalt	$[\alpha]_D^{20}$			Durchschnitts- punkt %	
			be- rechnet	ge- funden	Diffe- renz		
28—19	$32 \cdot 30 - 0 \cdot 1138 p$	28 \cdot 231	29 \cdot 09	29 \cdot 09	0 \cdot 00	} 19 \cdot 09	
		22 \cdot 608	29 \cdot 73	29 \cdot 73	0 \cdot 00		
19 bis 6 \cdot 7	$31 \cdot 42 - 0 \cdot 06766 p$	18 \cdot 255	30 \cdot 19	30 \cdot 19	0 \cdot 00		} 6 \cdot 755
		15 \cdot 237	30 \cdot 39	30 \cdot 39	0 \cdot 00		
		11 \cdot 387	30 \cdot 65	30 \cdot 66	+0 \cdot 01		
		8 \cdot 5866	30 \cdot 84	30 \cdot 84	0 \cdot 00		
6 \cdot 7 bis 0 \cdot 6	$31 \cdot 025 - 0 \cdot 00919 p$	6 \cdot 7866	30 \cdot 96	30 \cdot 97	+0 \cdot 01		
		4 \cdot 9563	30 \cdot 98	30 \cdot 98	0 \cdot 00		
		2 \cdot 4502	31 \cdot 00	31 \cdot 01	0 \cdot 01+		
		0 \cdot 6059	31 \cdot 02	31 \cdot 02	0 \cdot 00		

Die nachstehende Tabelle VI gibt einen Vergleich der nach der Formel von Thomsen berechneten Werthe mit den aus unseren Gleichungen abgeleiteten.

Tabelle VI.
Thomsen's Untersuchung.¹

Procent- gehalt	$[\alpha]_D^{20}$ beobachtet	Berechnet aus der Thomsen'schen Gleichung $[\alpha]_D^{20} = 26 \cdot 33 - 0 \cdot 0202 p -$ $- 0 \cdot 000963 p^2$	Berechnet aus unseren Gleichungen
36·77* ²	24·28	24·28	24·29 (Extrapol.)
32·25	24·66	24·67	24·65
22·69	25·34	25·37	25·39
18·40*	25·63	25·63	25·61
13·60	25·82	25·87	25·85
9·20*	26·06	26·06	26·06

Wie man sieht, stehen die von Thomsen ermittelten Zahlenwerthe mit unseren Anschauungen nicht in Widerspruch, sie bieten vielmehr eine Bestätigung unserer Schlussfolgerungen. Dass Thomsen zu der Vorstellung eines einheitlichen Verlaufes der Drehungslinie gelangte, ist dadurch zu erklären, dass er nur wenige Lösungen von relativ weit auseinander liegenden Concentrationen untersuchte. Durch unsere Untersuchungen ist der Verlauf der Drehungslinie des Natriumtartrats für die Temperatur 20° C. und gelbes Licht nunmehr festgestellt, und zwar ist derselbe nicht einheitlich, sondern die betreffende Linie ist dreitheilig (parisallaktisch).

Auf eine kritische Besprechung der einschlägigen älteren Arbeiten, die bereits in Thomsen's Abhandlung enthalten ist,

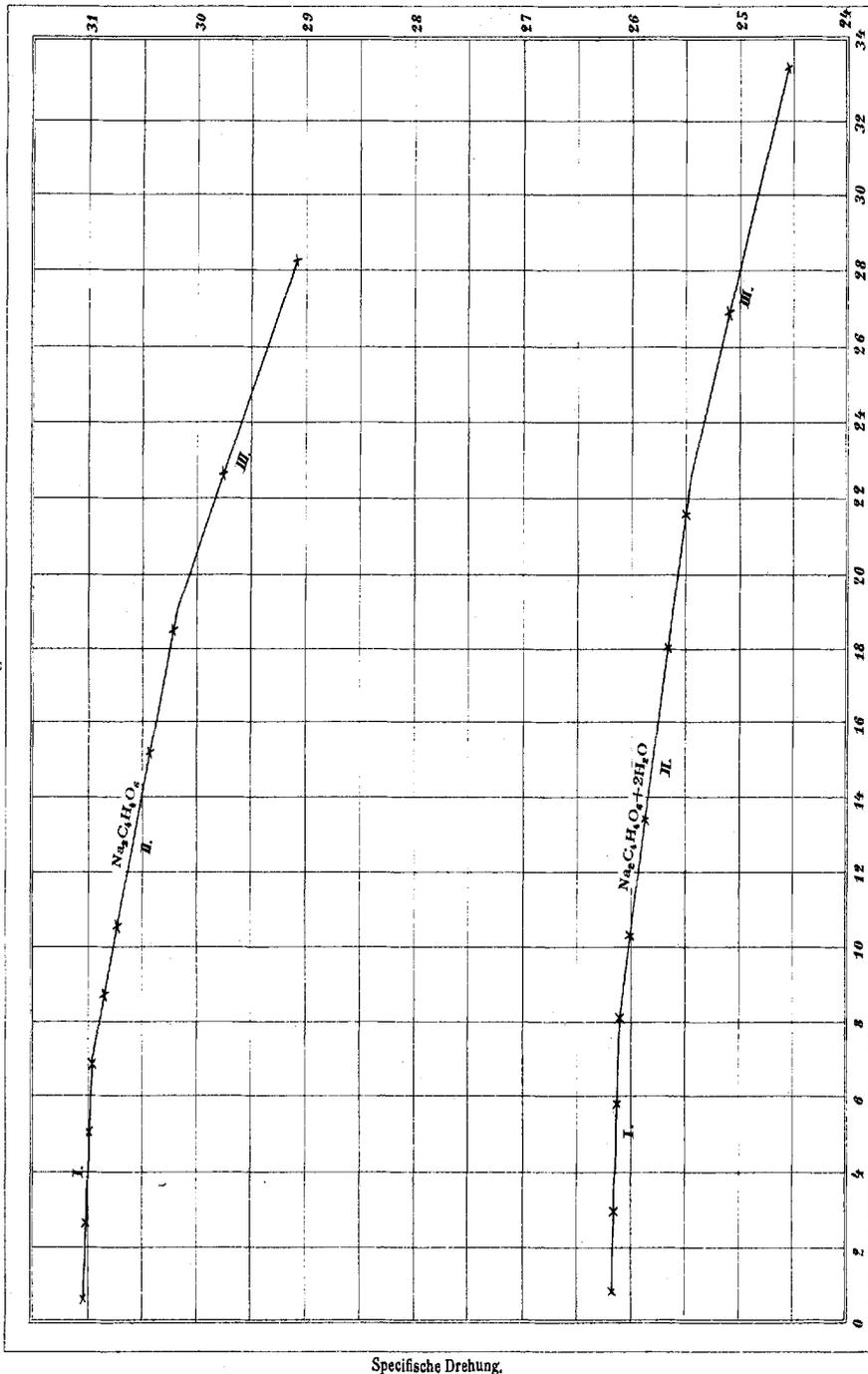
¹ Thomsen hat ausser den im Vorstehenden angeführten sechs Lösungen noch eine Lösung von 3·07⁰/₁₀ untersucht. Da die Bestimmung des specifischen Gewichtes dieser Lösung wohl nicht richtig sein dürfte, so haben wir die betreffenden Werthe in die obige Zusammenstellung nicht aufgenommen.

² Die mit * bezeichneten Lösungen wurden von Thomsen bei der Berechnung seiner Formel zu Grunde gelegt.

glauben wir hier umso mehr verzichten zu können, als unsere Zahlenwerthe sich an die von Thomsen ermittelten sehr gut anschliessen. Von neueren Untersuchungen wäre nur die Arbeit von v. Sonnenthal noch zu erwähnen. Seine Beobachtungen differiren von den unseren wohl nicht so erheblich, wie wir dies bei dem Kaliumtartrat constatirten. Während er aber für die Concentration von 2.2% einen höheren Werth für die specifische Drehung fand als für eine Lösung von 0.5% , haben wir bei unseren Untersuchungen eine solche Abnahme nicht beobachten können, vielmehr liegen alle für das Intervall 8 bis 0.4% ermittelten Werthe in einer mit der Verdünnung ansteigenden Geraden. In Folge dessen entfällt das von Sonnenthal für die Lösung von 0.4% angenommene Minimum der specifischen Drehung.

R. Präbram und C. Glücksmann: Volumänderung und spezifisches Drehungsvermögen. V.

Procentgehalt.



Lith. der k. k. Hof- und Staatsdruckerei.