

Über das Landolt-Oudemanssche Gesetz in nichtwässerigen Lösungen

Von

Paul Walden (Rostock)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Nachdem zuerst H. Landolt (1873) an den neutralen Weinsäuresalzen in wässriger Lösung eine Übereinstimmung der Molekularrotationen konstatiert hatte, gelangte vor nunmehr 50 Jahren Oudemans (1879) zu dem folgenden Satz: „Das spezifische Drehungsvermögen der Alkaloide wird von verschiedenen Säuren in gleicher Weise modifiziert, wenn nur die entstehenden chemischen Verbindungen hinsichtlich der Sättigung des Alkaloids durch die Säure auf gleiche Linie gestellt werden“. Bald wies Oudemans (1885) nach, daß die Regel auch (im Sinne Landolts) für aktive Säuren gilt, indem diese in Form ihrer Neutralsalze in etwas verdünnter Lösung immer nahezu das gleiche Drehungsvermögen behielten¹. Unter Heranziehung der Arrheniusschen Dissoziationstheorie gab dann Hädrich² dieser Tatsachengruppe die folgende Deutung: „Das Drehvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion.“ Hervorzuheben wäre hiebei 1. daß diese Ableitungen immer unter Zugrundelegung der wässrigen Lösungen gemacht worden sind, 2. daß das Landolt-Oudemanssche Gesetz als „verdünnte Lösungen“ bereits solche betrachtet, wo für 1 Mol des gelösten Stoffes die Verdünnung $v = 1-2 \text{ l/Mol}$ beträgt (z. B. für die Tartrate $v = \text{ca. } 2 \text{ l}$, für Malate $v = \text{ca. } 1.3 \text{ l}$), 3. daß die Schlußfolgerung nahegelegt wird, daß die Drehungsänderung bei der Verdünnung wässriger Lösungen von Elektrolyten lediglich durch die zunehmende Dissoziation der letzteren bedingt sei, demnach 4. die Konstanz der Drehungsgröße bei Elektrolyten (mit zunehmender Verdünnung) rückwärts auf eine vollständige Dissoziation hinweise.

An der Prüfung des Landolt-Oudemansschen Gesetzes haben in dem verflossenen Halbjahrhundert zahlreiche Forscher teilgenommen; es seien nur einige Namen in Erinnerung gebracht¹): Hoppe-Seyler (1863, Cholalsäure und Salze), Tykociner (1882), Schneider (1881, Malate), von Sonnenthal (1892) und Příbram (1893, Tartrate), Cerkez (1893, Chinat), Rimbach (1895, Rb-tartrat; 1899, mandels. Salz), Hartmann (1888, Cam-

¹ Vgl. Landolt, *Optisches Drehungsvermögen*, II. Aufl., 1893, S. 191 ff. Dasselbst Literaturangaben, ebenso bei J. H. van't Hoff, *Die Lagerung der Atome*, III. Aufl., 1908, S. 75 ff.

² Hädrich, *Z. physikal. Chem.* 12, 1893, S. 476.

phorate); Purdie, Marshall und Walker (1893; Salze der Methoxy- und Äthoxybernsteinsäure); Frankland und Appleyard (1900/1, Salze der Glycerinsäure), ferner Eykman (1893, Salze der Shikiminsäure) und Colson (1893, Salze der Azetyläpfelsäure), Binz (1893, Salze des Menthyamins), Carrara (1894, Nikotinsalze).

In der Meistzahl der Fälle ergab sich eine befriedigende Bestätigung des Gesetzes in den wässrigen Lösungen. Nur vereinzelt traten Erscheinungen auf, die mit der Dissoziationstheorie von Arrhenius nicht in Einklang zu sein schienen. So z. B. in den Untersuchungen von Shinn³, der für die Lösungen der Alkaloidsalze in mäßigen Verdünnungen eine Bestätigung, für verdünnte Lösungen aber große Diskrepanzen fand. Ferner fand Bongiovanni⁴ Anomalien, als er zu den Kaliumtartrat- bzw. Chinindichlorhydratlösungen Salze mit gleichen (inaktiven) Ionen, d. h. K^+ und Cl^- , hinzufügte. Aus Messungen an Kampfer-sulfosäure schloß Hantzsch⁵, daß nicht die Ionisation, sondern nur die Solvation die optischen Effekte hervorruft.

Nichtwässrige Lösungen von optisch aktiven Salzen sind nur vereinzelt untersucht worden. Wir nennen: Hesse (1874 ff.) und Oudemans (1876 ff.), welche die Alkaloidsalze auch in alkoholischen und Chloroformlösungen untersucht haben, Hoppe-Seyler (1863) und Vahlen (1895), welche die Cholalsäure und ihre Salze neben wässrigen auch in alkoholischen Lösungen prüften; Cerkez (1893) hat die Chinate in Alkohol studiert, Nasini (1893) unterwarf Nikotinsalze in Wasser und Alkohol der Messung, während Shinn (1907) am Chininoleat in Chloroform ähnlich wie in Wasser mit zunehmender Verdünnung eine Zunahme des Drehungsvermögens konstatierte, obgleich hier keine meßbare Ionenspaltung vorlag. Das ganze Bild ist im Falle der nichtwässrigen Lösungen viel weniger eindeutig als bei wässrigen Salzlösungen. Wir kommen nachher noch auf einzelne Beispiele zurück.

Die vorstehende Untersuchung hat nun den Zweck, einen Beitrag zu dem Verhalten von optisch aktiven Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungen zu bringen. Um ein größeres Verdünnungsintervall zu umfassen, mußten optisch aktive Stoffe von großem Drehungsvermögen gewählt werden; daher wurde α -Bromkampfer- π -Sulfosäure $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$ als Grundsubstanz gewählt. Um einen typischen, salzartigen Elektrolyten daraus zu bereiten und dieses Salz sowohl in Wasser als auch in Alkoholen und Kohlenwasserstoffen löslich zu machen und untersuchen zu können, wurde als Kation das Tetraäthylammoniumion $N(C_2H_5)_4^+$ gewählt. Gleichzeitig wurde als Vergleichsobjekt, neben dem Salz, noch ein Nichtelektrolyt,

³ Shinn, Chem. Centr. II, 1907, S. 509.

⁴ Bongiovanni, Gazz. chim. 42, I, S. 179, 194.

⁵ Hantzsch, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 196.

und zwar das zugehörige Bromkampfersulfosäurechlorid $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Cl$ untersucht. Da die Molekulargewichte beider Stoffe groß sind ($M = 440$ bzw. 330), so konnten die verdünnten Lösungen durch direkt abgewogene Substanzmengen hergestellt bzw. nachkontrolliert werden.

Die polarimetrischen Messungen wurden mit einem Landolt-Lippichschen Apparat, mit dreiteiligem Gesichtsfeld und einem $2 \cdot 2$ dm langen Rohr mit Wassermantel durchgeführt. (Erst zum Schluß der Arbeit kamen wir in den Besitz eines Apparates, der die Benutzung von 4 dm langen Beobachtungsröhren gestattete.) Immerhin ließen sich Ablesungen mittels Nonius bis auf $\pm 0 \cdot 02^\circ$ genau erreichen. Als Lichtquelle diente Na-Licht, das durch Verdampfen von NaBr + NaCl in einem Bunsenbrenner erzeugt wurde. Die Versuchstemperatur wurde (durch Wasser im Rohrmantel) auf $t = 18^\circ$ gehalten.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

M = Molekulargewicht in Grammen,

C = Konzentration, d. h. g -Substanz in 100 cm^3 Lösung,

V = Verdünnung = Anzahl Liter pro Mol der optisch aktiven Substanz,

α_D = abgelesener Drehungswinkel im $2 \cdot 2$ -dm-Rohr,

$$[\alpha]_D = \text{spezifische Drehung} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{2 \cdot 2 \cdot C},$$

$$[M]_D = \text{Molekulardrehung} = \frac{[\alpha]_D \cdot M}{100} = \frac{M \cdot \alpha_D}{2 \cdot 2 \cdot C}.$$

Die Messungen sind von Herrn Dr. Otto Jacobs in den Jahren 1923–1926 ausgeführt worden (vgl. seine Dissertation, gedruckt in Jena 1928).

I. Solvens: Wasser.

Tab. 1: α -Bromkampfer- π -sulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$; $t = 18^\circ$.

C	V	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2·3355	18·85	+ 3·20°	+ 62·3°	+ 274°
1·1677	37·7	1·61°	62·7°	276°
0·7205	61·1	0·97°	61·2°	270°
0·5467	80·6	0·74°	61·5°	271°
0·2734	161·1	0·37°	61·5°	271°
0·2705	162·8	0·37°	62·2°	274°
0·2304	191·1	0·57° ($l = 400$ mm)	61·8°	272°
0·2298	191·6	0·31°	61·3°	270°
0·1962	224·4	0·48° ($l = 400$ mm)	61·2°	269°
0·1708	257·8	0·43° ($l = 400$ mm)	62·9°	277°
0·1326	322	0·335° ($l = 400$ mm)	62·9°	277°
			Mittelwert . . . 62·2°	273° (274)

Unter der Annahme einer vollständigen Ionenspaltung dieses Salzes in Wasser würde demnach dem Anion $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3^-$ in Wasser bei $t \sim 20^\circ$ die Drehung $[M]_D = +273^\circ$ zukommen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt dieser Wert mit den in der Literatur vorhandenen Angaben überein:

	t	V	$[\alpha]^t$	$[M]_D^t$
Freie Säure	14°	ca. 12	$88 \cdot 27^\circ$	$274 \cdot 5^\circ$ *
	$20 \cdot 5^\circ$	(2)—120	$92 \cdot 3 - 86 \cdot 9^\circ$	(287)— 270° **
Na-Salz	9°	ca. 10	$80 \cdot 2^\circ$	267° *
	$20 \cdot 5^\circ$	30—120	$81 \cdot 6 - 81 \cdot 1^\circ$	$272 - 270^\circ$ **
K-Salz	10°	ca. 8	$76 \cdot 96^\circ$	269° *
	$20 \cdot 5^\circ$	30—120	$78 \cdot 3 - 77 \cdot 2^\circ$	$273 - 269^\circ$ **
NH_3 -Salz	9°	ca. 7	$84 \cdot 78^\circ$	278° *
	15°	ca. 70	$84 \cdot 0^\circ$	$275 \cdot 5^\circ$ ***
$\frac{1}{2}$ [Ba-Salz]	9°	ca. 7	$72 \cdot 5^\circ$	274° *
	$20 \cdot 5^\circ$	30—120	$71 \cdot 9 - 70 \cdot 9^\circ$	$272 - 269^\circ$ **

Anmerkungen: *) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. 63, 1893, S. 548 ff. — **) Walden, Z. physikal. Chem. 15, 1894, S. 196. — ***) Pope u. Gibson. 1912.

Die $[M]_D$ -Werte zeigen für die verschiedenen Salze eine bemerkenswerte Übereinstimmung, die letztere bleibt erhalten, wenn auch die Verdünnung und Temperatur relativ stark sich verändern. Es erscheint nicht so ganz selbstverständlich, daß

z. B. das Bariumsalz bei $v = 7$ (wenn $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$, d. h. der klassische Dissoziationsgrad etwa 60% beträgt) praktisch die gleiche Drehung hat wie das Kaliumsalz bei $v = 30$ (wenn $\alpha = 84\%$) oder $v = 120$ (mit $\alpha = 90\%$). Es entsteht zwangsläufig die Frage, ob diese praktische Gleichheit des $[M]_D$ -Wertes tatsächlich durch das freie Ion $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3^-$ bedingt ist, wenn auch das Kation von dem atomaren H^+ bis zum komplexen $N(C_2H_5)_4^+$ wechselt, bzw. ob die auffallende Unempfindlichkeit der Molarrotation $[M]_D$ gegen Konzentrationsänderungen eindeutig mit dem Zustande der vollständigen Dissoziation der Elektrolyten zu verknüpfen ist?

Zur Prüfung dieser Fragen haben wir zuerst das klassische Beispiel der Weinsäure eingehender betrachtet. (Vgl. Tab. Ia.)

Der allgemeine Eindruck der Zahlenwerte für $[M]_D$ mit Bezugnahme auf die verschiedenen Salztypen der Weinsäure scheint eindeutig dafür zu sprechen, daß tatsächlich die gleichartigen Weinsäuresalze die gleiche Drehung (insbesondere die molekulare) haben. So führt die Untersuchung zu folgenden Werten:

1. F. d. Tartrate v. Typus $CH_3OOC(CHOH)_2COO \cdot Me + [M]_D^{20} = 45^\circ - 46^\circ$.
2. " " " " " $HOOC \cdot (CHOH)_2 \cdot COO \cdot Me + [M]_D^t = + 42 \cdot 3^\circ$.
3. " " " " " $(CHOH)_2 \begin{matrix} \diagup COO \cdot Me + \\ \diagdown COO \cdot Me + \end{matrix} \cdot \cdot \cdot [M]_D^t = + 62 \cdot 3^\circ$.

Ia. Weinsäure und deren Salze.

		Lösungsmittel = Wasser.						λ_D^{20} , 100
	M	t	c	$^n M_{0.1} / l$	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D$	Dissoz.-Grad 100. $\alpha = \frac{\lambda_D^{20}}{\lambda_{\infty}^{20}}$	
I. Weinsäure: (CHOH, COOH) ₂	150	20°	1.5	10	+ 14.86°	+ 22.30°	9.2% (Walden, 1891)	
		20°	0.5 ^{ca}	30	+ 14.99°	+ 22.48°	16%	
II. Monomethyl: CHOH, COOCH ₃	164	20°	9.68	ca. 1.7	15.9°	Cl. 7	< 8% (Walden)	
III. Salze: CHOH, COOH	202	20°	2.557	"	22.7°	F. 8	> 65%	
		20°	2.148	"	26.5°	"		
IV. Bitartrate: CHOH, COOH	188	20°	0.615	"	22.6°	L. 6	ca. 90%	
		20°	4.409	"	23.95°	"	78%	
		20°	9.16	"	22.3°	G. 9	< 70%	
		90°	"	2	Mittelwert	+ 42.3°		
V. Neutrale Tartrate: CHOH, COO Na	194	20°	0.6	ca. 16.2	31.0°	Py. 10	100 α 13	
		20°	2.1	5.0	29.76°	L. 11	ca. 74%	
		20°	4.2	2.5	29.76°	"	60%	
		20°	42	0.25	29.66°	"	60%	
		20°	28.28	0.5	22.0°	G. 9	18%	
		90°	27.31	0.5	22.3°	"	30%	
		20°	0	∞	19.51°	R. 12	100%	
		20°	10.25	1.48	20.13°	"	50%	
		20°	1.57	10	19.54°	"	70%	
					im Mittel	+ 62.3°		

Noten siehe nächste Seite.

Gehen wir von der Weinsäure und von der Monomethylweinsäure als schwachen (wenig ionisierten) Elektrolyten aus, so ergibt die Aufladung je eines Elektrons (infolge von Salz- bildung) den folgenden polarimetrischen Effekt $[M] = + 20^{\circ}$:

1. Weinsäure I \longrightarrow in das Bitartration IV: $[M]_D = 22 \cdot 3^{\circ} \longrightarrow 42 \cdot 3^{\circ}$, Ionisierungseffekt $\Delta = 20^{\circ}$,
2. Weinsäure I \longrightarrow in das zweiwertige Tartration V: $22 \cdot 3^{\circ} \longrightarrow 62 \cdot 3^{\circ}$, Ionisierungseffekt $\Delta = 40^{\circ} = 2 \times 20^{\circ}$,
3. Bitartration IV \longrightarrow in das Tartration V: von $42 \cdot 3^{\circ} \longrightarrow 62 \cdot 3^{\circ}$, Ionisierungseffekt $\Delta = 20^{\circ}$,
4. Methylweinsäure II \longrightarrow in das Methylweinsäureion III: von $26 \cdot 1^{\circ} \longrightarrow 45 \cdot 8^{\circ}$, Ionisierungseffekt $\Delta = 19 \cdot 7^{\circ}$.

Ungeachtet dieser bemerkenswerten Übereinstimmung der Molekularrotation des betreffenden Ions in der Bindung mit verschiedenen Kationen ist folgendes zu bedenken:

Die Weinsäure selbst ist in ihrem Drehungsvermögen sehr empfindlich gegen Änderungen der Konzentration und der Temperatur, z. B. in Wasser, bei $t = 20^{\circ}$, für $c = 0.5$ ist $[\alpha]_D = 15.0$, für $c = 15$ dagegen $[\alpha]_D = 13.09^{\circ}$ (Landolt), oder für 10%ige Lösungen, bei $t = 0^{\circ}$ ist $[\alpha]_D = 9.95^{\circ}$, bei $t = 100^{\circ}$ dagegen $[\alpha]_D = 23.79^{\circ}$ (Krecke).

Auffallend ist nun, daß dieser starke Temperatureinfluß ausbleibt sowohl bei den neutralen Tartraten als auch bei den sauren Salzen, in welchen ja das Ion $\text{HOOC} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COO}^-$ noch mit einer freien labilen Gruppe oder mit einem dissoziierbaren COOH -Rest ausgestattet ist. Durch Aufnahme je eines Elektrons tritt also eine enorme Stabilisierung des (negativen) Restes $-\text{OOC} \cdot (\text{COOH})_2 \text{COO}^-$ ein. Dieser Indifferenz gegen die Temperatur geht parallel eine Indifferenz gegen die Verdünnung, denn erheblichen Schwankungen der Konzentration (z. B. $c = 0.615$ bis 9.16 bei den Bitartraten oder $c = 2.1$ bis 42 bei dem K-Na-Salz) entsprechen nur geringfügige

⁶ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1898, S. 491 ff.

^{6a} Wenn $c = 0.05$, also $v = 300$ würde, dann wäre $100 \alpha = 42\%$, während $[M] = 22 \cdot 6^{\circ}$ (auf Grund der Extrapolation) betragen würde; bei $100 \alpha = 100\%$ müßte der Wert (III) $[M]_D = 42 \cdot 3^{\circ}$ sein, was nach den bisherigen Untersuchungen kaum wahrscheinlich erscheint.

⁷ Clough, Journ. Chem. Soc. London 107, 1915, S. 101.

⁸ Fayollat, Compt. rend. 117, S. 630.

⁹ Grossmann u. Wienke, Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 395. Für das Bitartrat ist $[\alpha]_D$ von der Konzentration und Temperatur fast unabhängig. Vgl. auch Clough, l. c., u. Mallemann, Compt. rend. 173, 1921, S. 475.

¹⁰ Pflibram u. Glücksmann, Monatsh. Chem. 19, 1898, S. 175. Vgl. Die Leitfähigkeitsmessungen von Th. Paul, Z. Elektrochem. 21, 1915, S. 542.

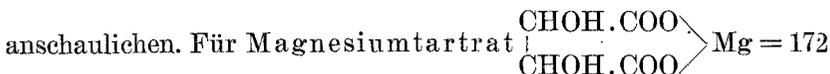
¹¹ J. H. Long, vgl. Landolt, l. c., S. 494.

¹² L. Rimbach, Z. physikal. Chem. 16, 1895, S. 673.

¹³ Diese Werte sind dem Verhalten des leichtlöslichen Lithiumsulfates $\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$ nachgebildet. Aus den Messungen Pauls (s. Fußnote ¹⁰) errechnen sich für Natriumtartrat folgende Dissoziationsgrade: $v = 1, \alpha \approx 0.2$; $v = 2, \alpha \approx 0.38$; $v = 5, \alpha \approx 0.45$; $v = 16, \alpha = 0.68$.

Änderungen der $[M]_D$ -Werte. Daß bei so großen absoluten Konzentrationen (z. B. $c = 42$) und so erheblichen Konzentrationsunterschieden ($c = 21$ und 42) weder der gleiche Ionenzustand noch die gleiche Ionenmenge vorhanden sein kann, dürfte wohl ohne weiteres zugegeben werden, daraus folgt dann zwangsläufig, daß in diesen „verdünnteren“ Lösungen der verschiedenen Salze die Gleichheit des Drehungsvermögens sowie die praktische Konstanz desselben bei wechselnder Konzentration eines gegebenen Salzes nicht auf eine vollständige Dissoziation und Gleichheit dieser freien optisch aktiven Ionen zurückgeführt werden kann. Daß die (nach der klassischen Theorie

berechneten) Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ tatsächlich weit auseinandergehen, obgleich die Werte für $[M]_D$ konstant bleiben, belehrt die letzte Vertikalreihe. Ein weiteres Beispiel soll es noch veranschaulichen. Für Magnesiumtartrat



fand Landolt (Ber. D. ch. G. VI, 1873, 1076) folgende Werte: $t = 20^\circ$, $c = 8.818$, $[\alpha]_D = +35.86^\circ$, oder $[M]_D = 61.8^\circ$. Dies ist der Wert des Tartrations in den neutralen Salzen. Nun ist die Verdünnung (Äquiv./l) für diesen Wert $v \sim 1$; der Dissoziationsgrad bei dieser Verdünnung muß aber von 100% weit entfernt sein, d. h. nur 20–25% betragen, wozu noch die Existenz von Komplexionen kommen dürfte. Wir haben z. B. für

$$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4, v = 1, \alpha = \frac{28.9}{113} = 0.26; v = 32, \alpha = \frac{61.1}{113} = 0.54 \text{ (Kohlrausch);}$$

$$\frac{1}{2} \text{Mg-tartrat}, v = 1, (\alpha = < 0.26); v = 32, \alpha = \frac{54.9}{119.5} = 0.46 \text{ (Walden).}$$

Daß es nicht die freien Ionen sind, welche einerseits in einer Magnesiumtartratlösung bei $v = 1$, andererseits in einer Rubidiumtartratlösung bei $v = \infty$ die gleiche Molarrotation $[M]_D = 61.8^\circ - 62.3^\circ$ hervorrufen und bedingen, ist auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse von dem Zustande gelöster Salze in so weiten Konzentrationsgrenzen klar. Da aber die Drehung $[M]_D = 62.3^\circ$ charakteristisch ist gerade für die zur Ionenspaltung besonders befähigten neutralen Tartrate, so ergibt sich der Schluß, daß schon die heteropolare Bindung in dem Salze an sich, bzw. schon das prädisponierte und latente Ion die Drehungsgröße des freien Ions beansprucht.

Nunmehr wollen wir an den Derivaten der α -Bromkampfer- π -Sulfosäure den Einfluß der Lösungsmittel auf die optische Drehung untersuchen. Die Zahl der veränderlichen Faktoren wurde hiedurch ganz wesentlich vermehrt. Durch die Wahl entsprechender Lösungsmittel konnte der „Dissoziationsgrad“ der Elektrolyten (im Sinne der klassischen Theorie) weitestgehend

verändert werden. Durch weitgeführte Änderungen der Konzentration in jedem einzelnen Lösungsmittel ließ sich auch der Einfluß der Natur des Solvens und der Verdünnung auf die absoluten Werte der Molarrotation $[M]_D$ und deren Konstanz oder Inkonstanz verdeutlichen.

II. Solvens: Methylalkohol.

Tab. 2: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	3·4317	12·83	+ 5·09°	+ 67·4°	+ 297°
	1·7158	25·66	2·55°	67·6°	297°
	0·8579	51·32	1·29°	68·3°	301°
II.	1·3510	32·6	1·99°	67·0°	295°
	0·6755	65·2	0·99°	66·6°	293°
	0·3378	130·4	0·495°	66·6°	293°
III.	0·3006	146·5	0·81° ($l = 400 \text{ mm}$)	67·4°	297°
IV.	0·2922	150·7	0·43°	66·9°	295°
V.	0·2862	153·9	0·78° ($l = 400 \text{ mm}$)	68·1°	300°
VI.	0·2210	199·3	0·59° ($l = 400 \text{ mm}$)	66·7°	294°
VII.	0·1984	222	0·53° ($l = 400 \text{ mm}$)	66·8°	294°
VII.	0·1028	428	0·28° ($l = 400 \text{ mm}$)	68·1°	300°
VIII.	0·0816	539	0·12°	66·9°	294°
			Mittelwert . .	67·4°	+ 297°

Auch in Methylalkohol gelangen wir zu einem Mittelwert für die Molarrotation des Salzes. Gesetzt den Fall, wir hätten wiederum eine vollständige Ionenspaltung vor uns, dann müßten wir nunmehr dem optisch aktiven Anion $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3^-$ die Molekularrotation $[M]_D = 297^\circ$ zubilligen, es hatten aber die wässrigen Lösungen übereinstimmend die Molardrehung $[M]_D = 273^\circ$ ergeben. Andererseits, wenn wir, im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie, eine mit der Verdünnung fortschreitende (unvollständige) Ionenspaltung annehmen und nun die Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$ mit den $[M]_D$ -Werten zu verknüpfen suchen, so würde folgendes resultieren: Es beträgt bei einer Verdünnung $v = 12\cdot8 l$ der Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$ etwa 0·5, während bei $v \sim 540$ der α -Wert angestiegen ist auf $\alpha =$ etwa 0·9 (bezogen auf starke Salze des Tetraäthylammoniums). Während also die Dissoziation von 50% auf 90% ansteigt, ändert sich praktisch die Molekularrotation $[M]_D$ nicht.

Tab. 3: α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 3·3695	9·79	+ 8·79°	+ 119·0°	+ 391°	
II. 1·9705	16·75	5·10°	117·6°	388°	
I. 1·6847	19·59	4·38°	118·2°	390°	
II. 0·9852	33·5	2·56°	118·1°	390°	
I. 0·8423	39·18	2·29°	118·7°	392°	
II. 0·4926	67·0	1·28°	118·1°	390°	
Mittelwert . .				118·2°	390°

Wenn in Tab. 2 der typische binäre Elektrolyt (das Salz) im Verdünnungsintervall $v = 12\cdot8$ bis $539\ l$ praktisch eine konstante Drehung $[\alpha]_D$ bzw. $[M]_D$ aufwies, so ist auch der typische Nichtelektrolyt (Tab. 3) indifferent gegen eine Verdünnung von $v = 9\cdot8$ bis $67\ l$.

III. Solvens: Äthylalkohol.

Tab. 4: α -Bromkampfer- π -sulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 3·3630	13·09	+ 5·35°	72·3°	319°	
I. 1·6815	26·18	2·68°	72·5°	319°	
II. 1·5670	28·1	2·40°	72·2°	318°	
I. 0·8408	52·3	1·33°	71·9°	317°	
II. 0·7835	56·2	1·25°	72·5°	319°	
III. 0·4730	93·1	0·75°	72·1°	317°	
II. u. IV. 0·3596	122·4	0·57°	72·0 ₅ °	317°	
III. u. IV. 0·2162	203·5	0·34 ₅ °	72·5°	319°	
IV. 0·1637	269	0·26°	72·3°	318°	
V. 0·1244	354	0·20°	73·1°	322°	
Mittelwert . .				72·3°	318°

Tab. 5: α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 3·7410	8·82	+ 10·32°	125·4°	414°	
I. 1·8705	17·64	5·16°	125·4°	414°	
II. 1·5330	21·5	4·20°	124·5°	411°	
III. 1·4245	23·2	3·91°	124·8°	412°	
II. 0·7665	43·0	2·11°	125·1°	413°	
III. 0·7123	46·3	1·96°	125·1°	413°	
III. 0·3561	92·6	0·97 ₅ °	124·5°	411°	
Mittelwert . .				125°	413°

Wiederum erweisen sich sowohl das Salz (Tab. 4) als auch der Nichtelektrolyt (Tab. 5) in ihrem Drehungsvermögen unabhängig von der Verdünnung, obwohl beim Salz die Verdünnung von $v = 13\cdot1$ auf $v = 354$ ansteigt. Hierbei verändert sich der

klassische Dissoziationsgrad $\left(\alpha = \frac{\lambda v}{\lambda \infty}\right)$ etwa von 100 $\alpha_{13} = 25-30\%$ auf 100 $\alpha_{354} = 60$ bis 65%. Gehen wir von der Annahme aus, daß das Salz an sich vollständig in Ionen zerfallen ist, dann scheint die Erwartung berechtigt zu sein, bei einer Verdünnung $v = 300-400$ in Alkohol diese Ionen in einem Zustand der Freiheit zu finden, der ähnlich demjenigen in Wasser, z. B. bei 18 l , wäre. Für das Drehungsvermögen wäre also in beiden Fällen ein ähnlicher Wert zu erwarten. Das Experiment ergab aber in Wasser ($v = 18'85$) $[M]_D = 274^0$, während in Alkohol ($v = 354$) $[M]_D = 322^0$ gefunden wurde.

IV. Solvens: *n*-Butylalkohol.Tab. 6: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
2·2460	19·6	+ 3·63 ⁰	73·5 ⁰	+ 324 ⁰
1·4005	31·4	2·27 ⁰	73·4 ⁰	324 ⁰
1·1855	37·1	1·93 ⁰	74·0 ⁰	326 ⁰
0·8010	55·0	1·29 ⁰	73·2 ⁰	322 ⁰
0·6435	68·4	1·04 ⁰	73·5 ⁰	323 ⁰
0·6320	69·7	1·02 ⁰	73·4 ⁰	323 ⁰
0·3022	145·6	0·48 ₅ ⁰	73·0 ⁰	321 ⁰
0·1865	236	0·30 ⁰	73·1 ⁰	322 ⁰
Mittelwert . .			73·4 ⁰	323 ⁰

Tab. 7: α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$. (Schwer löslich.)

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1·0465	31·5	+ 2·94 ⁰	127·7 ⁰	421 ⁰
0·8375	39·4	2·32 ⁰	125·9 ⁰	416 ⁰
0·6230	53·0	1·75 ⁰	127·7 ⁰	421 ⁰
0·3860	85·5	1·08 ⁰	127·2 ⁰	420 ⁰
0·3295	100·0	0·93 ⁰	128·3 ⁰	423
Mittelwert . .			127·4 ⁰	421 ⁰

V. Solvens: Isobutylalkohol.

Der Isobutylalkohol war ein synthetisches Produkt der Höchster Farbwerke. Nach scharfem Trocknen mit K_2CO_3 betrug sein Siedepunkt 108⁰.

Tabelle 8. α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1·7705	14·9	+ 2·69 ⁰	+ 69·1 ⁰	+ 304 ⁰
1·6350	26·4	2·50 ⁰	69·5 ⁰	307 ⁰
1·0140	43·4	1·55 ⁰	69·5 ⁰	306 ⁰
0·9460	46·6	1·49 ⁰	71·6 ⁰	315 ⁰
0·6815	64·6	1·04 ⁰	69·4 ⁰	305 ⁰
0·4385	100·4	0·67 ⁰	69·5 ⁰	306 ⁰
0·3220	136·8	0·49 ⁰	69·2 ⁰	305 ⁰
0·2735	161·0	0·41 ⁰	68·1 ⁰	300 ⁰
Mittelwert . .			69·5 ⁰	306 ⁰

Tab. 9: α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

c	v	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
1·1235	29·4	+ 3·11°	+ 125·8°	+ 415°	
0·8350	39·5	2·30°	125·2°	413°	
0·8140	40·5	2·25°	125·6°	414°	
0·7350	44·9	2·01°	124·3°	410°	
0·7325	45·1	2·02°	125·3°	414°	
0·5320	62·0	1·45°	123·9°	409°	
Mittelwert . . .				+ 125·2°	413°

Das allgemeine Verhalten beider Verbindungen in n -Butylalkohol und Isobutylalkohol gegenüber der Konzentrationsänderung der Lösungen entspricht demjenigen in Methyl- und Äthylalkohol, d. h. die Molekulardrehung $[M]_D$ ist sowohl für das Salz als auch für den Nichtelektrolyten von der Verdünnung nahezu unabhängig. Die beiden Alkohole sind aber relativ gute Ionisierungsmittel für Salze.

In der nachstehenden kleinen Zusammenstellung geben wir die konstanten $[M]_D$ -Werte in den hydroxylihaltigen Lösungsmitteln wieder:

	Wasser	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n -C ₄ H ₉ OH	i -C ₄ H ₉ OH
Salz: C ₁₀ H ₁₄ BrO·SO ₃ ·N(C ₂ H ₅) ₄	+ 273°	297°	318°	323°	306°
Nichtelektrolyt: C ₁₀ H ₁₄ BrO·SO ₂ Cl	—	390°	413°	421°	413°

In der homologen Reihe der normalen Alkohole nehmen die Drehungswerte mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt zu, sowohl beim Salz wie beim Nichtelektrolyten.

Beachtenswert ist der Unterschied der Molekularrotationen für jeden der beiden gelösten Stoffe in den zwei isomeren Alkoholen n -Butyl- und Isobutylalkohol, und zwar $[M]_D = 323^\circ$ zu 306° bzw. 421° zu 413° . Einen anderen Typus dem chemischen Charakter nach stellen die folgenden zwei Lösungsmittel — Essigsäureanhydrid und Azetonitril — dar (Tab. VI und VII).

VI. Solvens: Essigsäureanhydrid.

Das Kahlbaum'sche Präparat wurde über frisch geglühtem K₂CO₃ destilliert (Siedep. 138·8°).

Tab. 10: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
I.	2·2055	19·97	+ 3·67°	+ 75·6°	+ 333°
	1·1027	39·93	1·83°	75·4°	332°
	0·5514	49·86	0·90°	74·2°	327°
II.	1·8535	23·76	3·06°	75·0°	330°
	0·9267	47·52	1·52°	74·6°	328°
	0·4633	95·0	0·77°	75·5°	333°
III.	1·1490	38·3	1·86°	73·6°	324°
IV.	0·9855	44·7	1·61°	74·3°	327°
	0·4928	89·3	0·82°	75·6°	333°
	0·2464	178·6	0·41°	75·6°	333°
	0·1232	357	0·20°	73·8°	325°
Mittelwert . . .				75°	329°

Tab. 11: α -Bromkampfersulfosäurechlorid.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 1.5700	21.0	+ 4.43°	+ 128.3°	+ 423°	
II. 1.1920	27.7	3.36°	128.1°	423°	
III. 0.8335	39.6	2.36°	128.7°	425°	
I. 0.7850	42.0	2.21°	128.0°	422°	
II. 0.5960	55.4	1.68°	128.1°	423°	
III. 0.4167	79.2	1.19°	129.8°	428°	
I. 0.3925	84.0	1.12°	129.7°	428°	
Mittelwert . .				128.7°	425°

VII. Solvens: Azetonitril CH_3CN .

Das Kahlbaumsche Präparat wurde über Phosphorpent-
oxyd destilliert (Siedep. 92.3°).

Tab. 12: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 2.4297	18.1	+ 3.80°	+ 71.1°	+ 313°	
1.2148	36.2	1.91°	71.5°	314°	
0.6074	72.5	0.94°	70.3°	310°	
II. 1.1365	38.8	1.78°	71.2°	314°	
0.5682	77.5	0.89°	71.2°	313°	
0.2841	155.0	0.44 ₃ °	71.2°	313°	
II. u. IV. 0.1447	304.4	0.23°	72.2°	318°	
III. 0.4575	96.3	0.71°	70.7°	311°	
0.2287	192.5	0.35°	69.6°	306°	
Mittelwert . .				71.0°	312°

Tab. 13: α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 1.6730	19.7	+ 4.34°	+ 117.9°	+ 389°	
0.8365	39.45	2.17°	117.9°	389°	
0.4182	78.9	1.09°	118.5°	391°	
II. 1.5010	22.0	3.89°	117.8°	389°	
0.7505	44.0	1.95°	118.1°	390°	
Mittelwert . .				118°	390°

Der Typus der in Tab. VI und VII benutzten Lösungsmittel weicht wesentlich von den Alkoholen ab. Als Ionisierungsmittel für binäre Salze ist insbesondere das Azetonitril (Diel.-Konst. $\epsilon = 38$, also größer als für Methylalkohol, Tab. II) beachtenswert. Obgleich wir die Verdünnung von $v = 18.1$ bis 304 l verändert haben, ist die Drehungsgröße $[M]_D$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant geblieben. Eine etwaige Änderung des Dissoziationsgrades hat also wiederum keine Rückwirkung auf die $[M]_D$ -Werte.

Die nächste Gruppe von Lösungsmitteln betrifft nur die sogenannten Isolatoren bzw. die Kohlenwasserstoffe, deren Ionisierungsvermögen für Salze und deren Dielektrizitätskonstanten äußerst gering sind (Tab. VIII bis XI).

VIII. Solvens: Chloroform.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde mit Natrium getrocknet und destilliert.

Tab. 14: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 2·0890	21·1	+ 3·23°	+ 70·3°	+ 309°	
0·3917	112	0·61°	70·8°	312°	
II. 1·4250	30·9	2·23°	71·2°	314°	
III. 1·3985	31·5	2·23°	72·5°	319°	
0·6992	63·0	1·11°	72·2°	318°	
IV. 0·6880	65·9	1·06°	72·1°	318°	
V. 0·6585	66·9	1·03°	71·1°	313°	
0·3292	133·8	0·51°	70·4°	310°	
VI. 0·1771	248·5	0·28°	71·9°	316°	
VII. 0·0697	632·2	0·11°	71·7°	316°	
Mittelwert . .				71·5°	315°

Die Flüchtigkeit des Lösungsmittels bereitet natürlich bei der Arbeit einige Schwierigkeiten, bzw. bedingt Konzentrations- und Ablesungsfehler.

Tab. 15. α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 2·5720 ¹⁴	17·1	+ 7·36°	+ 130·1°	+ 429°	
1·2860	34·2	3·69°	130·4°	430°	
0·6430	68·5	1·84°	130·1°	429°	
II. 2·2035	20·0	6·30°	130·0°	429°	
1·1017	40·0	3·16°	130·4°	430°	
0·5508	80·0	1·59°	131·2°	423°	
III. 1·3380	24·7	3·83°	130·1°	429°	
0·3330	99·1	0·95°	129·7°	428°	
Mittelwert . .				130·2°	430°

Das allgemeine Bild vom Verhalten beider Stoffe in dem ganz schlechten Ionisierungsmittel Chloroform (Diel.-Konstante $\epsilon = 4·95$) entspricht vollständig demjenigen in den guten Ionisatoren, z. B. in den Alkoholen. Das Salz zeigt wiederum praktisch ein konstantes Drehungsvermögen, obgleich $v = 21$ bis $632 l$ beträgt. Das elektrolytische Leitungsvermögen ist äußerst gering, die Ionenkonzentration also verschwindend klein; dazu kommt noch die Wahrscheinlichkeit einer Bildung von assoziierten Salz-molekeln in Chloroform (vgl. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten usw., Dresden 1923, S. 192 ff). Trotzdem ergibt die polarimetrische Messung folgende konstante Werte für $[M]_D$ in:

	CHCl_3	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO} \cdot \text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. . .	+ 315°	312°	318°

Die nächste Tab. IX vervollständigt diese Anomalie, indem wir ein Gemisch von Chloroform mit Benzol als Lösungsmittel wählen und die Diel.-Konstante auf $\epsilon = 4·2$ herabdrücken.

¹⁴ Für das Chlorid bei $c = 5·486$ fanden Kipping u. Pope, l. c., $[\alpha]_D^{25} = +131°$, also praktisch identisch mit den obigen Werten.

IX. Solvens: Chloroform (3 Vol.) + Benzol (1 Vol.).

Tab. 16: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

	c	v	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I.	2·2165	19·9	+ 3·53°	+ 72·4°	+ 319°	
	1·1082	39·7	1·77°	72·6°	320°	
	0·5541	79·5	0·89°	73·1°	322°	
II.	1·3450	32·7	2·15°	72·7°	320°	
	0·3362	131·0	0·53°	71·7°	316°	
	0·1681	262·0	0·27°	73·0°	322°	
III.	0·6515	67·6	1·03°	71·9°	317°	
	0·1628	270·5	0·26°	72·6°	320°	
Mittelwert . .					72·5°	319°

Dieser Mittelwert fordert zu Vergleichen auf; wir finden praktisch dieselbe Molardrehung für das Salz in

	Äthylalkohol	<i>n</i> -Butylalkohol	Chloroform	Chloroform + Benzol
$[M]_D =$	+ 318°	+ 323°	+ 315°	+ 319°

Daß in diesen so verschiedenen Lösungsmitteln das Salz gänzlich in seine Ionen dissoziiert, bzw. die gleiche Menge und gleiche Art von Ionen $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3^-$ bilden sollte, erscheint wohl ausgeschlossen. Man vergegenwärtige sich nur den Zustand des Salzes z. B. in Äthylalkohol etwa bis $v = 300$ (mit 100 $\alpha \sim 60\%$) mit demjenigen in Benzol + Chloroform (etwa bei $v = 20$), wo osmotisch eine Molekularassoziation und elektrolitisch eine ganz geringe und stufenweise Ionenspaltung vorliegen dürfte.

Beachtet man, daß hier der optisch aktive Körper ein typischer Elektrolyt ist, so könnte man in diesem Fall mit J. H. van't Hoff (Lagerung der Atome im Raume, III. Aufl., 1908, S. 79) resigniert sagen: „Mehr ist indes nicht zu schließen, als daß, wie auch in anderen Fällen, die der Ionenspaltung fähigen Körper oft schon, ohne wirklich gespalten zu sein, in ihren physikalischen Eigenschaften den Spaltungsprodukten nahestehen.“

Tab. 17: α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

	c	v	α_D	α_D	$[M]_D$	
I.	2·3665	13·94	+ 6·48°	+ 124·4°	+ 411°	
	1·1832	27·89	3·25°	124·9°	412°	
II.	1·3850	23·83	3·80°	124·7°	412°	
	0·6925	47·65	1·91°	125·4°	414°	
	0·3462	95·32	0·95°	124·7°	412°	
III.	0·7350	44·90	2·04°	126·2°	416°	
	0·3675	89·8	1·02°	126·8°	418°	
Mittelwert . .					125·3°	414°

Als nächstes Lösungsmittel aus der Gruppe der sogenannten Isolatoren wählen wir den Kohlenwasserstoff $C_2H_2Cl_4$, Tetrachloräthan. Für die üblichen Salze ist es ein schlechtes Lösungs-

mittel; seine Dielektrizitätskonstante ist relativ gering ($\epsilon = 8.15$), die Werte der elektrolytischen Leitfähigkeit von tetraalkylierten Ammoniumsalzen zwischen $\nu = 10$ bis 200 bewegen sich zwischen $\lambda_\nu = 3$ bis 4.

X. Solvens: Tetrachloräthan.

Das Wackersehe Präparat wurde mit frisch geglühtem K_2CO_3 behandelt und destilliert, die benutzte Fraktion hatte den Siedep. 145.8° .

Tab. 18: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	ν	α_D	$[\alpha]_D$	M_D	
I. 2.6570	16.6	+ 4.43°	+ 75.8°	+ 334°	
1.3285	33.1	2.11°	75.3°	332°	
II. 1.4650	30.04	2.43°	75.4°	332°	
0.7325	60.1	1.21°	75.1°	331°	
III. 0.3055	48.6	1.49°	74.8°	329°	
0.4527	97.2	0.75°	75.3°	332°	
0.2264	194.5	0.37°	74.3°	327°	
IV. 0.7065	62.3	1.17°	75.3°	332°	
0.3532	124.7	0.58°	74.6°	329°	
V. 0.4585	96.4	0.76°	75.3°	332°	
0.2292	192.1	0.38°	75.3°	332°	
Mittelwert . . .				75.3°	332°

Tab. 19: α -Bromkampfersulfosäurechlorid. $M = 330$.

c	ν	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 2.4015	13.74	+ 7.01°	+ 132.7°	+ 438°	
1.207	27.5	3.52°	133.2°	440°	
0.6003	55.0	1.75°	132.5°	437°	
II. 1.7935	18.4	5.24°	132.8°	438°	
0.8967	36.6	2.63°	133.3°	439°	
III. 1.5380	21.5	4.49°	132.7°	438°	
0.7690	42.9	2.25°	133.0°	439°	
Mittelwert . . .				132.8°	438°

XI. Solvens: Schwefelkohlenstoff (1 Vol.) + Alkohol (1 Vol.).

Schwefelkohlenstoff „Kahlbaum“ wurde mit Quecksilber geschüttelt, dann mit Paraffin und Phosphorpentoxyd destilliert.

Tab. 20: α -Bromkampfersulfosaures Tetra-Äthylammonium. $M = 440$.

c	ν	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
I. 2.7925	15.8	+ 5.16°	+ 84.0°	+ 370°	
1.3962	31.54	2.58°	84.0°	370°	
0.6981	63.1	1.28°	83.3°	367°	
II. 1.2505	35.2	2.29°	83.2°	367°	
0.3126	141	0.58°	84.3°	371°	
III. 0.9340	47.2	1.73°	84.2°	371°	
0.4670	94.3	0.87°	84.7°	373°	
0.2335	188.6	0.43°	83.7°	369°	
Mittelwert . . .				84.0°	370°

(Das Bromkampfersulfosäurechlorid war in der Mischung schwer löslich.)

Beide Lösungsmittel (X und XI) zeigen wiederum dasselbe allgemeine Bild wie vorher (in VIII und IX). Im einzelnen sei der Mittelwert $[M]_D$ für das Salz besonders hervorgehoben, er liegt hier besonders hoch und zeigt eine Steigerung von $[M]_D = 273^0$ (in Wasser) auf $[M]_D = 370^0$ (in dem Gemisch $CS_2 + C_2H_5OH$). Bemerkenswert ist der Umstand, daß dasselbe Salz in Tetrachloräthan und in Essigsäureanhydrid nahezu die gleichen Drehungen zeigt:

	Tetrachlor- äthan	Essigsäure- anhydrid
$C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3 \cdot N(C_2H_5)_4$. . . $[M]_D =$	332°	329°

Ersteres betrachten wir als ein äußerst schlechtes, das zweite als ein gutes Ionisierungsmittel.

In den voranstehenden 20 Tabellen haben wir ausführlich die Ergebnisse der Messungen an dem Tetraäthylammoniumsalz und dem Chlorid der Bromkampfersulfosäure besprochen. Es sei nachstehend noch ein kurzer Bericht über die polarimetrische Untersuchung der freien Bromkampfersulfosäure selbst mitgeteilt.

Die freie α -Bromkampfer- π -Sulfosäure



Schon früher (1894, l. c.) hatte ich experimentell gezeigt, daß die freie Säure in wässriger Lösung bei $v = 30$ bis $120 l$ polarimetrisch sich gleich verhält wie ihre Alkalisalze und Erdalkalisalze, indem $[M]_D = 273$ bis 270^0 betrug. Der Dissoziations-

grad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ wies allerdings Unterschiede auf, indem z. B. für $v = 30 l$ folgende Dissoziation gefunden wurden:

Freie Säure	Na-Salz	$\frac{1}{2} [(C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3)_2Ba]$
Dissoziiert zu 93%	83%	70% (aus den Leitfähigkeitsdaten abgeleitet)
Gef.: $[M]_D = 273^0$	272°	272°

Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehungsgröße der freien Säure sollte nun im Zusammenhang mit den mitgeteilten Untersuchungen ebenfalls geprüft werden. Die Darstellung größerer Mengen von einer reinen kristallisierten Säure (vom Schmelzp. 195^0) begegnete erheblichen Schwierigkeiten und führte zu Materialverlusten, die vermieden werden mußten. Infolgedessen wurde ein Präparat benutzt, das bei 173^0 schmolz (und etwa 6–7% mehr Natronlauge verbrauchte). Diese Säure ($M = 311$ gesetzt) wurde in der Lösung vorher in das neutrale Natriumsalz verwandelt und polarisiert, hierbei resultierte im Mittel: $[\alpha]_D = +75.3 - 75.9^0$, also $[M]_D^{18} = +250^0 - 252^0$.

Die freie Säure ($M = 311$) ergab ihrerseits in Wasser:

Für $c = 2.7535$ bis 0.3085 (oder $v = 11.3$ bis 100.8 l) im Mittel
 $[\alpha]_D^{18} = +81.1^\circ$ oder $[M]_D^{18} = 252^\circ$.

Geht man von dem obigen Wert für die reine Säure, d. h. $[M]_D = 273^\circ$ aus, so gibt ein Vergleich beider, daß das nicht ganz reine Präparat um 8.33% schwächer drehend ist, d. h. $\frac{273}{252} = 1.0833$ den Faktor darstellt, mit welchem die mit der gegenwärtig benutzten Säure erhaltenen Drehungswerte multipliziert werden müssen, um auf den vollen Wert der reinen Säure zu reduzieren. Mit diesem Präparat wurden nun polarimetrische Messungen in weiten Verdünnungsgrenzen v und in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Von einer Wiedergabe der zahlreichen Einzelbeobachtungen können wir absehen, da sie grundsätzlich dasselbe Bild ergaben, wie die bereits oben mitgeteilten Beispiele, d. h. einen von der Verdünnung ganz geringfügig abhängigen Mittelwert. Wir teilen daher den letzteren mit, wobei wir zugleich die Konzentrationsgrenzen angeben:

Tab. 21.

Lösungsmittel:	Wasser	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Konzentration c	2.7535—0.3085	2.419—0.2348	2.7295—0.2957
Verdünn. v in Mol/l . . .	11.3—100.8	12.9—132	11.4—105
Mittelwert $[M]_D^{18}$	+ 252°	274°	295°

Lösungsmittel:	n—C ₄ H ₉ OH	CH ₃ CN	(CH ₃ CO) ₂ O	CHCl ₃
Konzentration c	2.161—0.306	1.974—0.1985	2.361—0.3140	2.175—0.2585
Verdünn. v in Mol/l . . .	14.4—101.6	15.8—156.7	13.2—99.0	14.3—120
Mittelwert $[M]_D^{18}$	305°	286°	301°	291°

Nachstehend geben wir diese Molekulardrehungen auch nach ihrer Reduktion (durch Multiplikation der obigen Mittelwerte mit dem Faktor 1.0833) wieder.

Tab. 22: Freie Säure in den verschiedenen Lösungsmitteln, verglichen mit dem Salz.

	in H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n—C ₄ H ₉ OH	CH ₃ CN	$\left. \begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix} \right\} \text{O}$	CHCl ₃
Beobachtet $[M]_D$	+252°	274°	295°	305°	286°	301°	291°
Reduziert auf 100%ige Säure	+273°	297°	319°	330°	310°	326°	315°
Gefunden für das Salz	+273°	297°	318°	323°	312°	329°	315°

Falls wir die an der freien Säure C₁₀H₁₄BrO.SO₃H ($M = 311$) beobachteten Drehungsgrößen — nach deren Reduktion auf eine 100%ige Säure — mit den entsprechenden

Größen des Ammoniumsalzes $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3N(C_2H_5)_4$, $M = 440$, vergleichen, so finden wir in den tabellierten Lösungsmitteln für beide aktiven Stoffe praktisch identische Werte. Hervorzuheben ist dabei jedoch, daß

1. die aktiven, gelösten Stoffe elektrochemisch zwei verschiedenen Typen angehören, indem das Salz ein typischer (heteropolarer) guter Elektrolyt, die Säure jedoch als eine Wasserstoffverbindung ein Pseudo-Elektrolyt (ich hatte 1923 die Bezeichnung „Kryptoelektrolyt“ vorgeschlagen) ist und erst durch eine Solvation des H-Atoms zum richtigen Elektrolyten umgebildet wird (ein H-Ion, in Chloroform solvatisiert, erscheint wohl fraglich);

2. die Lösungsmittel — von Wasser bis Chloroform — in ihrer Ionisierungstendenz sich ganz wesentlich voneinander unterscheiden: das Wasser ist eines der typischen besten, das Chloroform eines der typischen schwächsten Ionisierungsmittel;

3. ungeachtet dieser grundsätzlichen Verschiedenheit im Bau und Wesen der gelösten Stoffe und der geprüften Lösungsmittel weisen Salz wie Säure in der obigen Tabelle die gleiche Molekulardrehung $[M]_D$ auf, wenn je ein bestimmtes Lösungsmittel in Betracht gezogen wird.

4. Da die Molekulardrehungen in jedem Einzelfall trotz weitgehender Konzentrationsänderungen praktisch als konstant angesehen werden können, muß diese Gleichheit nicht auf der Bildung und dem Vorhandensein der gleichen Konzentrationen der freien (optisch aktiven) Ionen (Anionen) beruhen, vielmehr muß angenommen werden, daß im Salz und in der Säure dieses Anion auch in einem latenten Zustande vorhanden sein kann und für die Größe der Drehung, nach Maßgabe der Natur des Solvens, direkt bestimmend ist. Das freie Anion hätte hienach dieselbe Drehung wie das im potentiellen Zustande im Molekularverbande noch zurückgehaltene. Das z. B. in Azetonitril gut leitende Salz und die in diesem Medium schlecht leitende Säure haben demnach die gleich große Molekularrotation $[M]_D = +312$ bis 310° .

In diesem Zusammenhang sei auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß nach A. Hantzsch (Z. Elektrochem. 28, 1923, S. 228) Sulfonsäuren „beständige echte Säuren“ sind.

Ältere Untersuchungen nichtwässriger Lösungen.

Die in den voranstehenden Tabellen 1–22 mitgeteilten Daten und die daran geknüpften Betrachtungen sind in vielerlei Beziehung abweichend von den eingebürgerten Vorstellungen und den bekannten Tatsachen. Es erscheint daher nicht unangebracht, in dem polarimetrischen Tatsachenmaterial, das in der Literatur über die nichtwässrigen Lösungen vorliegt, Umschau zu halten und in bezug auf das Landolt-Oudemanssche Gesetz kritisch zu durchmustern. Da es besonders die Alkaloide (bzw.

deren Salze) und organische Säuren (bzw. deren Salze) sind, die als Beweismaterial für das Gesetz gedient haben, so wählen wir für unsere Zwecke ebenfalls die Alkaloide und als Säure die Cholal-(oder Chol-)Säure, um deren Verhalten in Wasser und Alkohol miteinander zu vergleichen.

Tab. 23.

1. Kuprein $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2 H_2O$, in absolutem Alkohol, $c=1$,	$[\alpha]_D^{17} = +175 \cdot 5^0$		(Oudemans, Rec. Trav. chim. 8, S. 153.)			
„ Jodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ$	$[\alpha]_D^{17} = 178 \cdot 4^0$	auf das Alkaloid berechnet.				
	$[\alpha]_D^{17} = 180 \cdot 0^0$					
2. Chinin $C_{19}H_{21}N_2O \cdot OCH_3 + 3 H_2O$, in abs. Alkohol, $c \sim 2$,	$[\alpha]_D^{15} = +167 \cdot 1^0$		(Oudemans, Lieb. Ann. 182, 1876, S. 44 ff.)			
„ Chlorhydrat $Ch \cdot HCl$	$[\alpha]_D^{17} = 169 \cdot 0^0$	auf das Alkaloid berechnet.				
	$[\alpha]_D^{17} = 163 \cdot 6^0$					
3. Zinchonin-Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot (COOH)_2 \cdot aq.$	in 97% Alkohol in Chloroform- $c \sim 2$, $[\alpha]_D^{15}$ Alkohol	in Wasser	(Hesse, L. Ann. 209 1881, S. 68)			
	$+ 23 \cdot 5^0$ $+ 23 \cdot 1^0$	$+ 22 \cdot 6^0$				
4. Konchinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2 = \text{Konch.}$	Chlor- hydrat Konch. HCl	Jodhydrat Konch. HJ	Brom- hydrat Konch. HBr	Nitrat Konch. HNO ₃	Perchlorat Konch. HClO ₄	(Hesse, Liebigs Ann. 209, 1881, S. 68.)
$c \sim 2$, in Wasser	$[\alpha]_D = +205 \cdot 3^0$	—	—	—	—	
$t \sim 16^0$ in abs. Alkohol	$[\alpha]_D = 206 \cdot 4^0$	$162 \cdot 2^0$	$181 \cdot 8^0$	$190 \cdot 0^0$	$175 \cdot 0^0$	
auf freies Alkaloid ber.	$229 \cdot 3^0$ $230 \cdot 5^0$	$229 \cdot 5^0$	$229 \cdot 1^0$	$228 \cdot 6^0$	$231 \cdot 4^0$	

Diese als Beispiele für das Landolt-Oudemanssche Gesetz in wässrigen Lösungen dienenden Salze zeigen nun folgendes: beim Kuprein und Chinin sind das freie Alkaloid (als äußerst schwache Base) sowie das Salz in Wasser sowohl als auch in absolutem Alkohol gleich stark drehend; die verschiedenen Salze des Konchinamins geben in Wasser und Alkohol die identischen Drehungen; das Kinchoninoxalat weist in Wasser, Alkohol und Chloroform-Alkohol praktisch die gleichen $[\alpha]_D$ -Werte auf — daß in allen diesen Beispielen die Ionenspaltung die gleiche wäre, kann wohl nicht behauptet werden —, es ist also nicht das freie Ion, welches die Drehung bedingt.

Eine andere Gruppe von Beispielen sei noch diskutiert, nämlich die Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$, deren Salze ebenfalls als Beleg für das Landolt-Oudemanssche Gesetz angeführt werden (vgl. J. H. van't Hoff, l. c., 1908, S. 78). Nachstehend geben wir eine Zusammenstellung der auf die freie Säure $C_{24}H_{40}O_5$ berechneten Drehungswerte $[\alpha]_D$ in Wasser und in alkoholischen Lösungen für die Konzentration $c=2$.

Tab. 24.

Cholensäure		Lösungsmittel	
Gelöste Stoffe	Natur der aktiven Stoffe	Alkohol	Wasser
Cholensäure $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$	Halb- elektrolyt	$[\alpha]_D = 33.9$	— (Hoppe-Seyler, J. prakt. Chem. (1) 89, 1863, S. 266 ff.)
Cholensäure $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5OH$	Halb- elektrolyt	$[\alpha]_D^{23} = 34.6$	— (Vahlen, Z. physiol. Chem. 21, 1895, S. 253.)
Cholensäure K-Salz $C_{24}H_{39}O_5 \cdot K$	typischer Elektrolyt	$[\alpha]_D^{25} = 34.2$	33.7 (Vahlen, l. c.)
Cholensäure Na-Salz $C_{24}H_{39}O_5 \cdot Na$	typischer Elektrolyt	$[\alpha]_D^{23} = 33.0$ (H.-S.)	32.3 (Vahlen, l. c.)
Cholensäure Methylester $C_{24}H_{39}O_5 \cdot CH_3$	Nicht- elektrolyt	$[\alpha]_D = 33.0$ (H.-S.)	—

Wir haben in „verdünnter Lösung“ ($v \sim 20$ l/Mol) äquivalente Mengen der optisch aktiven Stoffe vor uns. Darunter die beiden Säurearten als Halbelektrolyte, die beiden Alkalisalze und den Nichtelektrolyten (Methylester). Für die beiden typischen Salze in wässriger Lösung gilt das ursprüngliche Landolt-Oudemanssche Gesetz, daß „äquivalente Mengen aller Salze des betreffenden Anions in verdünnter Lösung dasselbe Drehungsvermögen zeigen“ (Arrhenius-Euler, Lehrbuch der Elektrochemie, III. Aufl., 1915, S. 168). Die Deutung, daß es die Ionen sind, welche diese Gleichheit des Drehungsvermögens der Salze bedingen, kam später hinzu. Unsere Zusammenstellung zeigt nun, daß praktisch das gleiche Drehungsvermögen gefunden wird 1. für alle 3 Arten von Körpern, d. h. bei den Elektrolyten, Halbelektrolyten und dem Nichtelektrolyten, 2. in Wasser und im erheblich schwächer ionisierenden Alkohol. Eine Zurückführung der Gleichheit von $[\alpha]_D$ auf die gleiche Ionendissoziation erscheint daher unzulässig, und der eventuelle Rückschluß — bei gleichem Drehungsvermögen von Elektrolyten und Halbelektrolyten in wässriger sowie alkoholischer äquivalenter Lösung liegt eine gleiche (und nahezu vollständige) Ionenspaltung vor — wäre ein Fehlschluß. Augenscheinlich überlagert der Effekt des eigenartigen Typus dieser optisch aktiven Körper alle anderen Effekte, oder allgemeiner ausgedrückt: in Einzelfällen von optisch aktiven Körperklassen, namentlich mit ringgliedrigen Konfigurationselementen und einer stabilen, geschützten Stellung der asymmetrischen Kohlenstoffatome, kann das Drehungsvermögen nahezu unempfindlich werden gegen chemische bzw. elektrolytische Vorgänge (Ionenspaltung) an den vom aktiven Komplex entfernten Stellen der Gesamtmolekel, die besondere Wirkung des drehenden Komplexes überwiegt die Änderung durch die Lösungsmittel (z. B. Solvatation), die Verdünnung u. ä.

Abschließend wollen wir noch eine Zusammenfassung der in den Tabellen 1—20 ermittelten Mittelwerte geben und daran

einige Betrachtungen über den Einfluß der Lösungsmittel anknüpfen.

Tab. 25: Zusammenstellung der Mittelwerte der Molekularrotation $[M]_D^{18}$:

Aktive Stoffe	I.	II.	III.	IV.
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Norm. C ₄ H ₉ OH
α -C ₁₀ H ₁₄ BrO.SO ₃ .N(C ₂ H ₅) ₄ a)	+ 273°	297°	318°	323°
α -C ₁₀ H ₁₄ BrO.SO ₂ Cl b)	—	390°	413°	421°
Verhältnis $\frac{b}{a} =$	—	1·313	1·300	1·303

Aktive Stoffe	V.	VI.	VII.	VIII.
	Iso- C ₄ H ₉ OH	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix} \rangle \text{O}$	CH ₃ CN	CHCl ₃
α -C ₁₀ H ₁₄ BrO.SO ₃ .N(C ₂ H ₅) ₄ a)	306°	239°	312°	315°
α -C ₁₀ H ₁₄ BrO.SO ₂ Cl b)	413°	425°	390°	430°
Verhältnis $\frac{b}{a} =$	1·350	1·292	1·250	1·362

Aktive Stoffe	IX.	X.	XI.
	$\begin{matrix} \text{CHCl}_3 + \\ + \text{C}_6\text{H}_6 \end{matrix}$	C ₂ H ₂ Cl ₄	CS ₂ + C ₂ H ₅ OH
α -C ₁₀ H ₁₄ BrO.SO ₃ .N(C ₂ H ₅) ₄ a)	319°	332°	370°
α -C ₁₀ H ₁₄ BrO.SO ₂ Cl b)	414°	438°	—
Verhältnis $\frac{b}{a} =$	1·298	1·319	im Mittel 1·3097

Das Bemerkenswerte an dieser Zusammenstellung scheint mir die Tatsache zu sein, daß die Molekularrotationen der beiden elektrochemisch so verschiedenen Stoffe (des heteropolar gebauten Salzes und des als homöopolar angesehenen Säurechlorids) in den mannigfaltigen Lösungsmitteln in einem nahezu konstanten Verhältnis zueinander

stehen, d. h. $\frac{[M]_D - \text{Chlorid}}{[M]_D - \text{Salz}} = 1.31$.

Besonders auffallend ist es, daß einerseits z. B. der Methylalkohol als wasserähnliches Medium, andererseits das Chloroform-Benzolgemisch oder Tetrachloräthan übereinstimmend sich verhalten, indem sie zahlenmäßig gleichsinnig die Molekularrotationen beeinflussen. Betrachten wir im einzelnen die absoluten Werte der molekularen Drehung des Salzes, so finden wir nahezu gleiche Werte in folgenden Medien:

- I. $\left\{ \begin{array}{l} \text{in Äthylalkohol} \dots [M]_D = 318^\circ. \\ \text{„ Chloroform} + C_6H_6 [M]_D = 319^\circ. \end{array} \right.$ II. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Azetonitril} \dots [M]_D = 312^\circ, \\ \text{Chloroform} \dots [M]_D = 315^\circ. \end{array} \right.$
 III. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Essigsäureanhydrid} [M]_D = 329^\circ, \\ \text{Tetrachloräthan} \dots [M]_D = 332^\circ. \end{array} \right.$

Die oberen Medien, d. h. Äthylalkohol, Azetonitril und Azetanhydrid sind charakteristische Ionisierungsmittel, während die unteren Medien, d. h. Chloroform, sein Gemisch mit Benzol und $C_2H_2Cl_4$, ein ganz schlechtes Ionisierungsvermögen haben. Wenn nun ungeachtet dessen die Wechselbeziehung Chlorid:Salz so wenig von dem Solvens beeinflusst wird, so würde dies am einfachsten durch die Annahme gedeutet werden können, daß die Konstitution des Komplexes $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2$, einerseits im Salz, andererseits im Chlorid, der für das Verhalten der ganzen Molekel maßgebende Faktor ist. Diese Konstitution im heteropolaren Salz — als Anion $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2 - O^- \dots$ — ist von Anfang an festgelegt; das Vorhandensein dieses Komplexes, gleichgültig ob als freies Ion oder nur präformiert, bestimmt dann die Drehungsgröße. Im homöopolaren Chlorid könnte dann die Molekel $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2 - Cl$ als ganzes die Rotation bestimmen.

Es wäre dann noch die Frage zu diskutieren, welche Umstände bzw. physikalischen Eigenschaften die gleichsinnige Verschiebung der Drehungsgröße von Lösungsmittel zu Lösungsmittel bedingen? (Vgl. Tab. 26.)

Wir haben die Lösungsmittel in der aufsteigenden Reihenfolge der Molarrotationen $[M]_D$ für das Tetraäthylammoniumsalz geordnet. Ausgehend von Wasser mit dem geringsten $[M]_D$ -Wert und der nahezu vollständigen Ionenspaltung des Salzes sollte dann für die allmählich ansteigende Drehung die immer mehr zurücktretende Ionenspaltung maßgebend sein. Da die letztere für den gewählten Salztypus erfahrungsgemäß von der Größe der Dielektrizitätskonstante ϵ der Lösungsmittel abhängt, so sollten — wenigstens in großen Zügen — auch die Dielektrizitätskonstanten in absteigender Linie der obigen Reihenfolge sich einordnen. Dies ist nicht der Fall. Ein Zusammenhang mit den Dipolmomenten μ ist ebenfalls nicht zu erkennen. Auch in der Reihe der spezifischen dielektrischen Polarisation $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$ ist keine Regelmäßigkeit in bezug auf die Beeinflussung der $[M]_D$ -Werte zu bemerken. Am ehesten ist noch ein teilweiser Parallelismus im Gang zwischen $[M]_D$ einerseits mit der Gesamtpolarisation $P_\epsilon = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \frac{M}{d}$, andererseits mit der Molekularrefraktion $R_D = \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \cdot \frac{M}{d}$ bzw. dem Brechungsindex n_D der Medien zu erkennen. Dieser Parallelismus zwischen Lichtbrechung (n_D und R_D) und optischer Drehung in den tabellierten Lösungsmitteln tritt am deutlichsten im Falle des Chlorids

Tab. 26. Molekularrotationen und physikalische Eigenschaften der Lösungsmittel.

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{O}_2\text{S}, \text{OBrC}_{10}\text{H}_{14}$	$[\text{M}]_{18}^D =$	273^0	H_2O	CH_3OH	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CHCl_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CO} \searrow \text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
$\text{ClO}_2\text{S}, \text{OBrC}_{10}\text{H}_{14}$	$[\text{M}]_{18}^D =$	—	$< 297^0$	$< 302^0$	$< 318^0$	$\geq 315^0$	$< 323^0$	$< 329^0$	$\text{CH}_3\text{CO} \searrow \text{O}$	$< 332^0$
Dielektrizitäts-Konstante der Medien	$\epsilon =$	81.1	390 ^o	= 390 ^o	$< 413^0$	$< 430^0$	$> 421^0$	$\leq 425^0$	$\leq 425^0$	$< 438^0$
Dipolmomente der Medien*	$\mu \times 10^{18} =$	≤ 1.70	31.2	36.4 (38.8)	25.8	5.2	15.4 (19.2)	20.7	20.7	8.15
		(0.8-2.14)	~ 1.73	$\sim 1.30(3.94)$	~ 1.72	~ 1.0	~ 1.65	2.97	—	—
			(0.34)							
$R_D = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{d}$		3.6	< 8.21	< 11.1	< 12.7	< 21.14	< 22.2	< 22.4	< 30.7	
Molargewicht M		18	< 32	< 41	< 46	< 119.5	> 74	< 102	< 167.8	
$P_\epsilon = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \cdot \frac{M}{d}$		17.3	< 36.7	< 48.5	< 52.1	> 46.8	< 76.4	< 81.9	> 76.3	(80.0)
$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$		0.965	< 1.15	< 1.17	> 1.13	> 0.362	< 1.03	> 0.804	> 0.464	
${}^{90}D$		1.3329	> 1.3290	< 1.3460	< 1.3623	< 1.4467	> 1.40	≥ 1.3904	< 1.495	

* Anmerkung während der Korrektur: Unter Verwendung der Beziehung $\frac{[\epsilon]}{n^2 + 2} = K$, die von K. L. Walden und H. Volkmann in einer jüngst veröffentlichten Untersuchung (Z. Physik. Chem. Abt. B, 3, 1929, S. 139) belegt wird, gibt $\text{C}_6\text{H}_5\text{AB} \cdot \text{RO}_2\text{Cl}$ folgende Werte:

$\frac{[\epsilon]}{n^2 + 2}$	H_2O	CH_3OH	CH_3CN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CHCl_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CO} \searrow \text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
D	31.4	31.0	32.4	31.8	32.1	32.7	31.4	

** Eine vorzügliche kritische Zusammenfassung der dielektrischen Daten gibt W. Ostwald, Koll. Z. XLV, 56, 1926.

$C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Cl$ in Erscheinung: Je größer der Brechungsindex des betreffenden Mediums ist, um so größer ist für denselben Lichtstrahl das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ (oder $[M]_D$) des gelösten optisch aktiven Kampferkomplexes. Es entsteht der Eindruck, als ob das betreffende Lösungsmittel in Form einer Solvathülle¹⁵, sei es chemisch oder elektrostatisch, die optisch aktiven Molekeln umgibt und dadurch die Abhängigkeit der $[\alpha]_D$ -Werte von dem Lichtbrechungsvermögen hervortreten läßt.

Schlußergebnisse.

Um das Landolt-Oudemanssche Gesetz in nichtwässrigen Lösungen nachzuprüfen, wurden

1. stark rechtsdrehende Stoffe polarimetrisch über ein weites Verdünnungsgebiet (die Verdünnung v bewegt sich zwischen 10 bis 500 l) untersucht, und zwar:

2. ein typisches binäres Salz — bromkampfersulfosaures Tetraäthylammonium, ein Halbelektrolyt — die Bromkampfersulfosäure, sowie ein Nichtelektrolyt — das Bromkampfersulfosäurechlorid, dazu wurden

3. Lösungsmittel von verschiedenem chemischen Charakter sowie von weit auseinander stehender Ionenbildungstendenz (von Wasser und den Alkoholen bis zu den Kohlenwasserstoffen) gewählt. Aus den Messungen ergab sich, daß

4. jeder der drei Stoffe in dem betreffenden Lösungsmittel eine von der Verdünnung praktisch unabhängige Molekulardrehung $[M]_D$ besitzt, wobei

5. der Zahlenwert von $[M]_D$ von Lösungsmittel zu Lösungsmittel, in individueller Weise, variiert, jedoch

6. das Verhältnis der $[M]_D$ -Werte für Salz (als Elektrolyt) und Chlorid (als Nichtelektrolyt) in den verschiedenen Lösungsmitteln nahezu konstant bleibt.

Da nun die Ionenbildung, d. h. der Grad der Dissoziation, und die Art der Ionen in den verschiedenen, ganz stark und ganz schwach ionisierenden Medien nicht gleich sein können, ferner, da für das Salz wie für das nichtdissoziierende Chlorid die gleiche Unempfindlichkeit des Drehungsvermögens von der Verdünnung gefunden wurde, und da das Verhältnis der $[M]_D$ -Werte (s. Punkt 6) ebenfalls wenig veränderlich sich erwies, schließlich, da die absoluten $[M]_D$ -Werte auch in guten (wasserähnlichen) Ionisierungsmitteln und bei hohen Verdünnungen die für wässrige Lösungen geltende Molekulardrehung des Ions $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3^-$ weit überragten, so erschien der Schluß nahelegend, daß

¹⁵ Vgl. Walden, Ber. D. ch. G. 33, 1905, S. 404.

7. nicht allein die freien Ionen in dem Salz (und in der Säure), sondern auch die in heteropolarer Bindung befindlichen, latenten oder noch nicht abdissoziierten Ionen die konstante Drehung hervorrufen,

8. die wechselnde Größe dieses Drehungswertes aber von dem Lösungsmittel — gleichwirkend auf die Ionen wie auf den optisch aktiven Komplex im Chlorid der Sulfosäure — verursacht wird.

9. Ein annähernder Parallelismus im Gang der Drehungswerte und des Lichtbrechungsvermögens in den einzelnen Lösungsmitteln läßt sich aufweisen.
