

das bromwasserstoffsäure Salz eines Tribrommerochinens oder eines Monobrommerochinendibromids zu sein scheint. Mit der Untersuchung dieser bromreicheren Derivate bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Bei Ausführung der vorstehend skizzirten Versuche hat mich Hr. Karl Bernhart mit gewohntem Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich demselben besten Dank sage.

409. A. Ladenburg: Ueber Racemie und über Wärmetörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 7. August.)

Meine vor einigen Jahren geäußerte Ansicht, wonach das synthetische inactive Coniin eine racemische Verbindung sei, hat zu einer Discussion mit Hrn. E. Fischer geführt, der behauptet, dass bei keiner flüssigen Substanz die Racemie bisher habe erwiesen werden können. Seine Deductionen gipfeln in dem Satz, dass noch Niemand bisher aus einer Temperaturerniedrigung beim Vermischen von Flüssigkeiten auf den Eintritt einer chemischen Reaction geschlossen habe, und er verweist zur Begründung derselben auf ältere Versuche von Bussy-Buignet¹⁾.

Dagegen habe ich zu erwidern, dass Hr. Fischer meine Abhandlung nicht correct beantwortet hat. Ich sagte nämlich (diese Berichte 28, 164): »ich glaube aus dieser Wärmetörung, da das specifische Gewicht sich nicht ändert, auf eine chemische Veränderung schliessen zu müssen u. s. w.

Unter den Versuchen von Bussy-Buignet ist aber nicht ein einziger, bei dem nicht eine Veränderung des specifischen Gewichts constatirt wurde. Diese Versuche sind also für die vorliegende Frage durchaus belanglos und damit auch der Widerspruch des Hrn. Fischer.

Nimmt man hinzu, dass die Ansichten sachverständiger Collegen, die sich speciell mit Thermochemie beschäftigen, der des Hrn. Fischer gerade entgegengesetzt sind, d. h. dass sie, wie ich, annehmen, eine Wärmetörung beim Vermischen von Flüssigkeiten, falls keine Veränderung des specifischen Gewichts stattfindet, deute auf eine chemische Reaction, so hätte ich die Angelegenheit damit für erledigt halten können. Allein ich habe geglaubt, diese Gelegenheit benutzen zu sollen, um diese Frage, über die ich keine speciellen Versuche gefunden habe, experimentell und definitiv zu erledigen.

Da es sich offenbar hier darum handelte, sehr kleine Temperaturänderungen mit Sicherheit und fehlerlos zu constatiren, so habe ich

¹⁾ F. Fischer, diese Berichte 28, 1153.

mir zunächst einen Thermostaten construirt, der sich für diese Zwecke sehr nützlich erwiesen hat¹⁾. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Kasten mit 3fachen Wänden und Böden, die von einander durch Zwischenräume von etwa 2—3 cm und durch Filzüberzüge getrennt sind. Auch die äussere Wand ist vollkommen durch einen Filzüberzug bedeckt. Die oberen Deckel enthalten 2 Oeffnungen zur Aufnahme der 2 Röhren mit Flüssigkeiten. Die eine Röhre wird durch einen Stopfen ziemlich fest in den Kasten gesteckt, die andere wird an einem langen Holzhalter frei in den Kasten gehängt. In beiden Röhren befinden sich die zu mischenden Flüssigkeiten und darin Thermometer. In der fest eingesteckten Röhre war ein Beckmann-Thermometer in $\frac{1}{100}^{\circ}$ getheilt, an welchem man mittels des Fernrohres nahezu 0.001° ablesen kann; in der zweiten Röhre war ein in 0.1° getheiltes Normalthermometer aus Jenenser Glas eingetaucht, auf welches das erstere genau eingestellt worden war. Es wurden stets gleiche Volume von Flüssigkeiten gemischt, die vor der Mischung einige Stunden im Thermostaten verweilt hatten, sodass sie gleiche Temperatur besaßen und ihre Temperatur nur um $0.001—0.002^{\circ}$ pro Minute änderten. In einem gegebenen Augenblick wurde das Normalthermometer aus der Röhre entfernt und der Inhalt der letzteren in die andere Röhre gegossen, indem die erstere an dem etwa 1 m langen Halter emporgehoben und ausgeleert wurde. Dabei wurde das Beckmann-Thermometer beobachtet, was auch noch einige Zeit nachher geschah, bis auch nach wiederholtem Rühren keine anderen Temperaturschwankungen wie vor der Mischung zu beobachten waren.

Dass der Apparat richtig functionirte, wurde daran erkannt, dass beim Vermischen von gleichen Flüssigkeiten, die vorher auf dieselbe Temperatur gebracht worden waren, keine sichtbare Temperaturveränderung entstand.

Noch eine Bemerkung möge hier hinsichtlich der Bestimmung des specifischen Gewichts eingeschaltet werden. Dieses wurde in Pycnometern von etwa 25 ccm Inhalt, welche einen capillaren Hals mit Marke hatten, bestimmt, so dass die Angaben bis auf die 4. Decimalstelle zuverlässig sind.

I. Mischung von Methylalkohol $d_{21.5} = 0.7925$
mit Aethylalkohol $d_{21.5} = 0.7893$.

Temperatur vor der Mischung	3.150	3.235
» nach » »	3.115	3.210
	— 0.035	— 0.025

Spec. Gewicht der Mischung $d_{21.5} = 0.7908$ (ber. Mittel 0.7909).

¹⁾ Ich glaube annehmen zu sollen, dass ähnliche Apparate schon bekannt sind und gebe deshalb nur eine oberflächliche Beschreibung.

II. Mischung von Isobutylalkohol (Sdp. 107.5—108°) $d_{17.6} = 0.8047$
 mit Amylalkohol (» 130.5—131°) $d_{17.6} = 0.8125$.

Temperatur vor der Mischung	3.415	3.362
» nach » »	3.445	3.379
	+ 0.030	+ 0.017

Spec. Gewicht der Mischung $d_{17.6} = 0.8085$ (ber. Mittel 0.8086).

III. Mischung von Isobutylformiat (Sdp. 97 — 97.5°) $d_{17.6} = 0.8788$
 mit Isoamylformiat (» 122.5—123.5°) $d_{17.6} = 0.8777$

Temperatur vor der Mischung	3.505	3.575
» nach » »	3.505	3.565
	0.000	- 0.010

Spec. Gewicht der Mischung $d_{17.6} = 0.8782$ (ber. Mittel 0.8782).

IV. Isobutylacetat (Sdp. 116—116.7°) $d_{17.6} = 0.8725$ und Normalpropyl-
 acetat (Sdp. 100—100.75°) $d_{17.6} = 0.8868$.

Temperatur vor der Mischung	4.240	4.420
» nach » »	4.220	4.401
	- 0.020	- 0.019

Spec. Gewicht der Mischung $d_{17.6} = 0.8800$ (ber. Mittel 0.8797).

V. Xylol (kaufl.) $d_{16.5} = 0.8653$ und Toluol $d_{16.5} = 0.8666$.

Temperatur vor der Mischung	3.280	3.150
» nach » »	3.222	3.119
	- 0.058	- 0.031

Spec. Gewicht der Mischung $d_{16.5} = 0.8656$ (ber. Mittel 0.8659).

VI. Metaxylol (Sdp. 138—139°) $d_{16.5} = 0.8688$
 Paraxylol (» 137°) $d_{16.5} = 0.8653$.

Temperatur vor der Mischung	2.945
» nach » »	3.010
	+ 0.065

Spec. Gewicht der Mischung $d_{16.5} = 0.8672$ (ber. Mittel 0.8670).

VII. Buttersäure (Sdp. 161 — 162) $d_{17} = 0.9625$
 Isobuttersäure (» 152.5—153.5) $d_{17} = 0.9536$.

Temperatur vor der Mischung	3.354
» nach » »	3.338
	- 0.016

Spec. Gewicht der Mischung $d_{17} = 0.9583$ (ber. Mittel 0.95805).

Aus diesen Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dass beim Mischen von Flüssigkeiten, die chemisch nicht aufeinander einwirken, deren spezifische Gewichte nahe gleich sind und die bei der Mischung keine oder nur ganz unbedeutende Contractionen zeigen, keine oder nur sehr verschwindende Wärmetönungen entstehen, die calorimetrisch kaum hätten constatirt werden können.

Erheblicher werden diese Wärmetönungen, wenn die specifischen Gewichte weiter aus einander liegen und wenn durch das Mischen Contractionen oder Ausdehnungen stattfinden.

VIII. Toluöl $d_{16.5} = 0.8675$ und Benzol $d_{16.5} = 0.8835$.

Temperatur vor der Mischung	3.375	3.372
» nach » »	2.942	3.050
	— 0.433	— 0.322

Spec. Gewicht der Mischung $d_{16.5} = 0.8740$ (ber. Mittel 0.8755).

IX. Xylol (Sdp. 137—138°) $d_{16.5} = 0.8653$ und Benzol $d_{16.5} = 0.8839$.

Temperatur vor der Mischung	3.162
» nach » »	2.550
	— 0.612

Spec. Gewicht der Mischung $d_{16.5} = 0.8726$ (ber. Mittel 0.8746).

Werden die zu mischenden Flüssigkeiten so gewählt, dass noch grössere Unterschiede im specifischen Gewicht stattfinden, so können sogar sehr starke Wärmetönungen beobachtet werden, wie dies bei den Versuchen von Bussy und Baignet der Fall ist. Ich habe ein solches Beispiel auch untersucht, das durch seine grosse Wärmeentwicklung bemerkenswerth ist.

Mischung von Aether $d_{15} = 0.7208$ mit Chloroform $d_{15} = 1.5012$.

Temperatur vor der Mischung	18.93
» nach » »	31.20
	+ 12.27

Spec. Gewicht der Mischung $d_{15} = 1.1282$ (ber. Mittel 1.1110).

Hier entspricht der bedeutenden Contraction die auffallend starke Wärmeentwicklung.

Schliesslich habe ich noch einen Versuch gemacht, der bezweckt, die Natur des Dipentens festzustellen, über die noch keine bestimmte Anschauung verbreitet ist. Die dazu nöthigen Präparate von *d*- und *l*-Limonen verdanke ich der grossen Liberalität der Firma Gehe & Co. in Leipzig, der ich hierfür meinen besonderen Dank ausspreche.

Bei der Mischung von *d*- und *l*-Limonen entstand eine Temperaturerhöhung von $+0.04^{\circ}$, ein Zeichen, dass keine chemische Veränderung eingetreten war. Es muss daher das Dipenten als *i*-Limonen bezeichnet werden.

Ich habe nun denselben Versuch auch mit den Lösungen der *d*- und *l*-Limonentetrabromide in Essigester ausgeführt und bei dem Zusammengiessen ziemlich concentrirter Lösungen der beiden Bromide eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung beobachtet. Allein der Versuch beweist nichts, da gleichzeitig das verhältnissmässig schwer

lösliche Dipententetrabromid auskristallisiert¹⁾. Es kann übrigens keinem Zweifel unterliegen, dass das Dipententetrabromid eine racemische Verbindung ist, wie es Wallach auch stets ansah.

Zum Schluss darf ich noch darauf hinweisen, dass aus der grossen Temperaturerniedrigung, die beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin entsteht, mit Sicherheit auf die racemische Natur des synthetischen Coniins geschlossen werden kann.

Hrn. Dr. Klingenstein, der mich bei den Versuchen bestens unterstützte, sage ich herzlichen Dank.

410. A. Ladenburg: Ueber molekulare Symmetrie und Asymmetrie.

(Eingegangen am 7. August.)

Seit die Lehre von dem asymmetrischen Kohlenstoff die Grundlage eines erheblich anwachsenden Wissenszweigs geworden ist, müssen von dem Chemiker Kenntnisse über stereometrische Verhältnisse gefordert werden, die er seit Abgang von der Schule event. schon vergessen hat. So mag es kommen, dass hinsichtlich dieser Dinge Irrthümer vorkommen, die z. Th. nicht ganz unerheblich sind. Auf einen solchen möchte ich hier hinweisen.

Vielfach ist die Ansicht verbreitet, dass ein Körper oder ein Molekül Enantimorphie zeige, sobald es keine Symmetrieebene besitzt, und doch ist dieser Satz nicht richtig.

Zweifellos ist ein Körper (Molekül) mit seinem Spiegelbild identisch, d. h. er kann nicht in enantimorphen Formen auftreten, wenn er eine Symmetrieebene aufweist. Eine Symmetrieebene theilt eben bekanntlich einen Körper in 2 Hälften, von denen die eine Hälfte das Spiegelbild der andern ist.

Doch giebt es auch Körper, die keine Symmetrieebene besitzen und doch mit ihrem Spiegelbild identisch sind. Der Fall ist nicht häufig, er findet sich aber z. B. bei den Diazipiperazinen realisiert²⁾.

Von diesen haben einige die Formel $\text{PN} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CHR} \\ \text{CHR} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NP}$. Offenbar können sie in 2 Formen auftreten, die meist als *cis-trans*-Isomerie bezeichnet wird. Keine dieser beiden Formen (vergl. Fig. 1 und 2) besitzt eine Symmetrieebene; sie sollten sich also beide in 2 optisch

¹⁾ Wie mir Hr. Prof. Wallach mittheilt, hat er schon früher denselben Versuch mit demselben Erfolg ausgeführt.

²⁾ Vergl. Bischoff, Diese Berichte 23, 1977; 25, 2950.