

Diesen Einwand kann ich nicht für berechtigt halten. Wiederholt habe ich darauf hingewiesen und durch Versuche zu beweisen gesucht, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten gleicher Temperatur und gleicher Dichte das Temperaturgleichgewicht nicht gestört wird, falls keine Volumänderung und keine chemische Reaction eintrete. Die Bedingung der gleichen Dichte ist aber bei dem Versuch von Bussy und Buignet nicht erfüllt, er kann also für die vorliegende Frage nicht in Betracht gezogen werden.

Noch eines anderen Einwands muss ich gedenken, der mir jüngst von befreundeter Seite gemacht wurde.

Meist wird angenommen, dass in Dampfform keine Racemkörper existiren, sondern dass sie in ihre Componenten zerfallen sind. Man kann daher auf 2 Wegen diesen Zustand erreichen: entweder man verwandelt die activen Componenten getrennt in Dampf und mischt sie dann, oder man mischt sie im flüssigen Zustand und verwandelt das Gemenge resp. die entstandene Verbindung in Dampf. Sind Anfangs- und End-Temperatur gleich in beiden Fällen, so muss nach einem bekannten Satz auch die verbrauchte Energie gleich sein.

Nun, so wendet man ein, könnte in gewissen Fällen die Summe der Verdampfungswärmen der Componenten nicht genau gleich der Verdampfungswärme des Gemisches sein, sodass erst durch Addition der Wärmetönung beim Vermischen der Flüssigkeiten, die verlangte Gleichheit entsteht.

Ich möchte dagegen hervorheben, dass mir dieser Einwand durch meine Versuche widerlegt scheint. Diese ergaben, dass keine Wärmetönung entsteht beim Vermischen gleich dichter Flüssigkeiten, die nicht chemisch auf einander reagiren und ihr spec. Gewicht nicht ändern.

99. J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson: Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.

(Vorgetragen von Hrn. van 't Hoff in der Sitzung vom 8. November 1897.)

Nachdem von Hrn. Kenrick ¹⁾ festgestellt war, dass die racemische Form des Ammoniumbimalats oberhalb 70° unter Krystallwasserabspaltung in *l*- und *r*-Bimalat zerfällt, entsprechend:

$$(C_4H_5O_5NH_4)_2 \cdot 2H_2O = \left(\curvearrowright C_4H_5O_5NH_4 + \left(\curvearrowleft C_4H_5O_5NH_4 + 2H_2O, \right.$$

fiel unsere Aufmerksamkeit auf eine Beobachtung von Pasteur²⁾, die hier wörtlich mitgetheilt sei:

¹⁾ Diese Berichte 30, 1749.

²⁾ Ann. de Chem. et de Physique [3] 34, 46.

»Beim Einengen der Lösung von inactivem Ammoniumbimalat können zwei verschiedene Krystallisationen erhalten werden. Diejenige, welche sich zuerst bildet, entspricht der Form und Zusammensetzung nach dem activen Bimalat, nur zeigt dies inactive Bimalat keine hemiëdrische Flächen. Wird die überstehende Mutterlauge abgegossen und sich selber überlassen, so bilden sich alsbald neue Krystalle, die sich in einigen Stunden zu grossen, vollkommen durchsichtigen Individuen entwickeln.«

Die zuletzt erwähnte zweite Krystallisation ist das bekannte, auch von Kenrick untersuchte hydratische Racemat. Das ihr vorangehende inactive Salz forderte jedoch zu einer eingehenderen Untersuchung auf, umsomehr, als ganz neulich von den HHrn. Kipping und Pope ¹⁾ auf derartige, von ihnen als »pseudoracemisch« bezeichnete Formen die Aufmerksamkeit gelenkt wurde. Ganz wie das von Pasteur beschriebene Bimalat sind dieselben dadurch charakterisirt, dass sie, wiewohl inactiv, in Krystallform der activen Modification entsprechen, nur ohne Hemiëdrie.

Uns auf die Autorität von Pasteur und die sich anschliessenden englischen Beobachtungen stützend, haben wir dann auch von vornherein das betreffende Bimalat als eine selbstständige Modification aufgefasst. Die Darstellung gelingt regelmässig, falls das racemische Ammoniumbimalat etwa im gleichen Gewicht Wasser gelöst wird und man unter Vorsichtsmaassregeln, wie diese bei übersättigten Lösungen zu treffen sind, arbeitet, z. B. in zugedeckten Krystallisirschalen die völlige Lösung des Bimalats oberhalb 70° bewirkt. Die gewünschte Ausscheidung findet statt, und die überstehende Mutterlauge ist, wie von Pasteur erwähnt, an racemischem Bimalat stark übersättigt. Die Krystalle sind also etwas schnell von der Mutterlauge zu trennen, eventuell mit Alkohol abzuspülen, und zeigen dann, wie beschrieben, die Form des activen Bimalats, sind jedoch weniger gut ausgebildet.

Angehend von der Auffassung, dass eine eigene, also pseudo-racemische Modification vorlag, haben wir die Untersuchung zunächst gerichtet auf die Temperatur, bei welcher dieselbe aus dem hydratischen Racemat entsteht. Diese Temperatur sollte voraussichtlich von der von Kenrick gefundenen verschieden sein, da es sich im letzten Falle um Spaltung in die optischen Antipoden, also um eine ganz andere Umwandlung handelt. Die betreffende Temperatur wurde auf zwei Wegen ermittelt.

In erster Linie wurde mit dem Bremer-Frowein'schen Differential-Tensimeter ²⁾ gearbeitet. Die Umwandlungstemperatur wird

¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. 1897, Trans. 989.

²⁾ van 't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 43.

hier bestimmt als Temperatur, wobei die Concentrationen resp. Tensionen der gesättigten Lösungen von den betreffenden Körpern gleich werden. Einerseits war also in diesem Differential-Tensimeter angefeuchtetes hydratisches Racemat, andererseits das angefeuchtete Pasteur'sche Salz gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur war die Tension der letzteren, concentrirteren Lösung die kleinere; diese Differenz, in Millimetern Oel gemessen, steigt anfangs mit der Temperatur an, geht dann aber zurück und wird unweit 72° gleich Null, wie nachstehende Beobachtungen zeigen:

Temperatur	Tensionsdifferenz				
32.2°	89 mm	Ueberdruck	seitens	der	Racematlösung
43°	177	»	»	»	»
69.6°	123	»	»	»	»
71.6°	31	»	»	»	»
(Zeichenumkehr des Ueberdrucks)					
72.6°	— 29 mm	Ueberdruck	seitens	der	Racematlösung
73.6°	—109	»	»	»	»
74.6°	—184	»	»	»	»
75.6°	—198	»	»	»	»

Durch die jetzt eintretende Verwandlung des hydratischen Racemats gleicht sich dann die Differenz beider Tensionen allmählich aus.

Die gesuchte Umwandlungstemperatur liegt also etwas tiefer, als die von Kenrick für die Spaltung in die optischen Antipoden gefundene (74° 6'); ausgeschlossen war jedoch nicht, dass diese auf so verschiedenen Wegen mit verschiedenen Präparaten erhaltene Differenz unwesentlich sei, und so ist dann in zweiter Linie ein directer Vergleich vorgenommen worden von beiden Umwandlungstemperaturen auf dilatometrischem Wege mit demselben Präparat.

Ein Dilatometer (I) wurde mit hydratischem Racemat und ebensoviel des zu untersuchenden Salzes in inniger Mischung beschickt¹⁾. Zum Vergleich wurde ein zweites Dilatometer (II) mit Racemat und activem Bimalat, worin sich also die Kenrick'sche Umwandlung zeigen muss, angefüllt. Die beiden Dilatometer zeigten jetzt eine kaum in Betracht kommende Differenz. Die langsame Ausdehnung, welche die Umwandlung im einen Sinne begleitet, zeigte sich bei beiden oberhalb 73°; die entgegengesetzte Erscheinung unterhalb dieser Temperatur, wie die nachfolgenden Beobachtungen aufweisen:

¹⁾ van 't Hoff, l. c. S. 39.

Temperatur	Zeit	Dilatometer I	Dilatometer II
74.6°	Anfang	139 mm	141.8 mm
»	nach 1 Stunde	144.6 »	143.5 »
70.6°	Anfang	140.6 »	137.9 »
»	nach 1 Stunde	138.3 »	136.2 »
73.6°	Anfang	144 »	148.2 »
»	nach 1 Stunde	145.4 »	149.5 »
71.6°	Anfang	141.3 »	146.5 »
»	nach 1 Stunde	140.1 »	143.3 »
72.6°	Anfang	143.9 »	146.7 »
»	nach 1 Stunde	143.7 »	145.9 »

Die Annahme, dass in dem Pasteur'schen Salze eine selbstständige, etwa »pseudoracemische« Form vorlag, war bei dieser Gleichheit der Umwandlungstemperaturen wesentlich erschüttert, und so haben wir uns der directen Untersuchung des betreffenden Körpers zugewandt, jetzt unter Berücksichtigung der Möglichkeit, dass darin die active Form, resp. eine Mischung von den beiden Antipoden, vorläge.

Schmelzpunktsbestimmungen gaben zunächst Andeutung in diesem Sinne. Gleichmässig und ziemlich schnell erheizend (1° Ansteigung pro Minute) schmilzt actives Bimalat bei 158°, die *l*- und *r*-Mischung bei 146°. Die zu untersuchenden Krystalle ergaben als höchsten Werth 154°.

In zweiter Linie wurden die in Rede stehenden Krystalle einzeln umkrystallisirt. Sehr deutlich zeigten sich dabei die quadratischen Formen des activen Malats, öfters neben Krystallen des hydratischen Racemats. Letzteres war allein zu erwarten, falls es sich um eine inactive pseudoracemische Form handelt.

Schliesslich gelang es so grosse, ziemlich wohl ausgebildete Krystalle zu erhalten, dass eine directe Bestimmung der Activität unter Benutzung des die Drehung so stark vermehrenden Ammoniummolybdats Aussicht hatte. Thatsächlich zeigte nun z. B. ein 6.9 Milligramm schweres Krystall eine Rechtsdrehung von 0.314° (auf 10 cm) bei Aufnahme in 4 ccm einer Lösung von 1/2 g Molybdat in 50 ccm. Da 10.9 Milligramm Linksbimalat in dieser Lösung 0.891° Rechtsdrehung zeigen, entsprach das untersuchte Krystall einer Mischung von etwa 3/4 Links- und 1/4 Rechts-Bimalat. Dieses Vorliegen einer Mischung stimmte auch mit dem ganzen Habitus überein, da die betreffenden Krystalle zwar der Hauptform nach activem Bimalat entsprechen, jedoch auf den Flächen immer Unebenheiten und Streifungen zeigen, die von Verwachsung mit etwas entgegengesetzt activem Material herühren können.

Löslichkeitsbestimmungen. Da die von Pasteur beschriebene Erscheinung also auf Ausscheidung von Rechts- und Links-Bimalat

zurückzuführen ist, aus einer Lösung, die unter Umständen Racemat erzeugt, schliesst sich die Erklärung des jeweilig stattfindenden Vorgangs bei Kenrick's Löslichkeitsbestimmungen (zwischen 60° und 80° ausgeführt) an und waren dieselben nur bis zur gewöhnlichen Temperatur durchzuführen. Wir stellen nachstehend das Resultat mit den Beobachtungen von Kenrick zusammen.

a) Inactive Lösungen. Werden Bestimmungen ausgeführt mit Racemat und mit inactiven Mischungen, so entspricht der Spaltungstemperatur ein Schnittpunkt der beiden Löslichkeitscurven (DA und AB , Fig. 1). Findet die Racematspaltung beim Erwärmen statt, wie beim Ammoniumbimalat, so ist die Löslichkeit des Racemats oberhalb dieser Spaltungstemperatur die grössere, unterhalb die kleinere (AD , Fig. 1). Beim Natriumammonium-*l*- und *r*-Tartrat, das sich gerade beim Erwärmen oberhalb 27° racemisirt, liegen die Verhältnisse umgekehrt¹⁾.

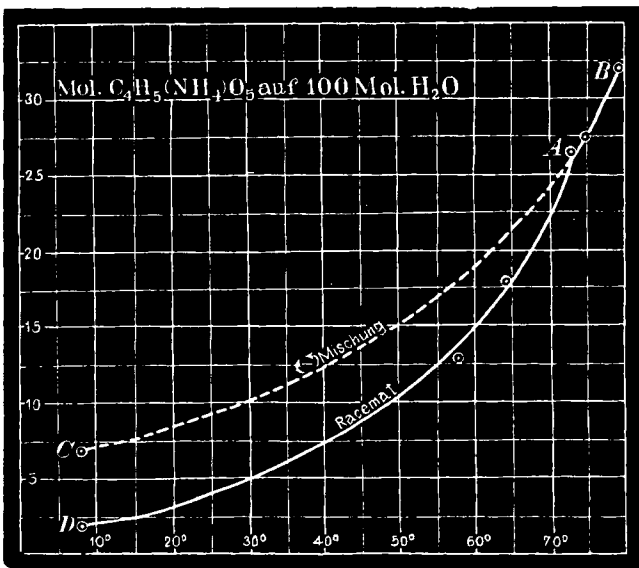


Fig. 1.

Aus den nachstehend nochmals zusammengestellten Versuchen von Kenrick ging schon hervor, dass die Löslichkeitscurven des Racemats und der *l*- und *r*-Mischung oberhalb 70° (A , Fig. 1) auf einander stossen. Die beigegefügte Bestimmungen bei 8° beziehen sich dann einerseits auf das Racemat (D , Fig. 1), andererseits auf die in

¹⁾ van 't Hoff, Goldschmidt und Jorissen, Zeitschr. für physik. Chem. 17, 48.

Berührung mit dem Pasteur'schen Salz befindliche Lösung (C, Fig. 1), welche jetzt zur gesättigten Lösung des *l*- und *r*-Gemisches (Fortsetzung von BA, Fig. 1) geworden ist:

Temperatur	Racemat	<i>l</i> - und <i>r</i> -Mischung				
79.3°	—	32.07 Mol. C ₄ H ₅ O ₅ NH ₄	auf	100 Mol. H ₂ O.		
74.8°	—	27.4	»	»	»	»
72.8°	26.5	—	»	»	»	»
64.3°	18.07	—	»	»	»	»
57.8°	13.12	—	»	»	»	»
8°	1.95	7.05 und 7.01 (Dawson).				

b) Lösungen, gesättigt an activem Bimalat und resp. Racemat oder Bimalatmischung. Es sind diese Lösungen, welche für die Spaltungstemperatur ein geeignetes Merkmal aufbieten, da dieselben, falls es sich um Racemat handelt, überschüssiges actives Salz enthalten, also activ sind, sonst nicht, während der relative Ueberschuss mit der jeweiligen Entfernung von der Umwandlungstemperatur ansteigt. Dies zeigte sich in Kenrick's Untersuchung schon ganz klar, wird aber durch eine neue Bestimmung bei 8° noch ergänzt.

Temperatur	Links- und Rechtsbimalat	Relativer Ueberschuss an Linksmalat
79.3°	15.95	15.95
74.8°	13.89	13.5
72.8°	13.73	12.77
64.3°	11.67	6.94
57.8°	10.30	4.71
8°	2.94	0.16
		0
		0.014 (zweifelhaft)
		0.036
		0.254
		0.376
		0.897 (Dawson).

In diesem Verhalten der an inactivem und überschüssig zugesetztem activem Material gesättigten Lösung liegt vielleicht eine einfache Methode, Umwandlungstemperaturen bei racemischer Spaltung aufzufinden. Für Methylmannosid (Fischer und Beensch, diese Berichte 29, 2927) wurden schon darauf hindeutende Daten gesammelt, liessen sich aber wegen Materialmangel nicht vervollständigen.

c) Lösungen, gesättigt an inactivem Bimalat allein. Da auch beim Vergleich der Löslichkeit von inactivem und activem Material Andeutungen über die etwaige Stabilität der racemischen Verbindung gegenüber dem inactiven Gemisch erhalten werden¹⁾, sei das diesbezüglich Gesammelte hinzugefügt:

¹⁾ Wyrouboff, Bull. d. la Soc. chim. 41, 215; 42, 52.

Temperatur	Actives Salz	Racemat	<i>l</i> - u. <i>r</i> -Mischung
76°	16.26	>28.64	28.64
70°	14.51	(23.93) ³⁾	
15.7°	3.8 ¹⁾	(3.67) ³⁾	
8°	3.02 ²⁾	1.95 ²⁾	7.03.

Wie zu erwarten, hat die *l*- und *r*-Mischung immer eine grössere Löslichkeit als einer der beiden activen Körper, im Maximum etwa die doppelte. Beim Vergleich des letzteren mit dem Racemat ist es jedoch verschieden. Ist das Racemat die instabile Form (bei 76° z. B.), so ist es löslicher als die *l*- und *r*-Mischung, also ohnehin löslicher als der active Körper. Ist das Racemat stabil, so bleibt dies Verhalten bestehen, falls man sich nicht zu sehr von der Umwandlungstemperatur entfernt. Im andern Fall, bei 8° z. B., hat sich jedoch die Sachlage umgekehrt und allgemein lässt sich behaupten, dass, wo das Racemat weniger löslich ist als der active Körper, auch ersteres dem stabilen Zustand entsprechen wird, beim Vergleich mit der *l*- und *r*-Mischung.

100. Franz Feist: Strophantin und Strophantidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter der Bezeichnung Strophantin finden sich in der Literatur, wie im Handel, Producte sehr verschiedener Zusammensetzung, Eigenschaften und toxischer Wirkung, je nach ihrer Herkunft von den verschiedenen Strophanthus-Arten, deren mehr als zwanzig bekannt sind¹⁾. Herrschte schon in der Unterscheidung und Bezeichnung der Arten lange Zeit beträchtliche Verwirrung, so war dies bei der Bestimmung der auf den europäischen Markt kommenden Samen noch viel mehr der Fall. Der Handel unterscheidet schlechtweg grünen und braunen Samen und führt ersteren auf *Str. Kombé*, letzteren auf *Str. hispidus* zurück. Aechter Kombésamen und das daraus dargestellte Strophantin geben mit concentrirter Schwefelsäure fast momentan eine smaragd-

¹⁾ V. Meyer und Jacobson I, 796.

²⁾ Mittel aus drei Bestimmungen von Dawson (3, 3.02, 3.03 Mol. C₄H₅O₅NH₄ auf 100 Mol. H₂O.)

³⁾ Interpolirt.

⁴⁾ Eine vollständige Zusammenstellung derselben nebst ihren Heimathländern giebt Holmes (Pharm. Journ. 23, 868) sowie die Farbreaction ihrer Säuren mit concentrirter Schwefelsäure.