

183. J. Gróh: Untersuchungen über die Existenz von Racemkörpern in flüssigem Zustande.

(Eingegangen am 6. April 1912.)

Trotz der Untersuchungen¹⁾, welche den Zweck hatten, festzustellen, ob eine oder die andere flüssige »Racemverbindung« tatsächlich die Racemverbindung bildet oder in die beiden Komponenten dissoziiert ist, haben wir doch keine beweiskräftigen Versuchsergebnisse über die Existenz der flüssigen Racemkörper.

Aus diesem Grunde war mein Streben — angeregt durch Hrn. Prof. Nernst — dahin gerichtet, zur Lösung dieser Frage Beobachtungsmaterial zu liefern.

Als Versuchskörper diente in jedem Falle traubensaures Methyl, welches sich in geschmolzenem Zustande befand. Diese Substanz hat sich darum als geeignet und interessant gezeigt, weil es ohne Zweifel feststeht, daß sie in festem Zustande einen Racemkörper bildet.

I. Da die Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz fremder Körper auffallend beeinflusst wird und bei verschiedenen krystallinischen Körpern sehr verschieden und für die einzelnen Verbindungen außerordentlich charakteristisch ist, erscheinen ihre Messungen für unsere Zwecke besonders geeignet²⁾. Dabei mußte ich eine besondere Aufmerksamkeit auf die Reinheit meiner Präparate verwenden. Die Reinheit kontrollierte ich natürlich durch Messung der Krystallisationsgeschwindigkeit selbst. So fand ich, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit des von Kahlbaum gelieferten traubensauren Methyls bei 57° 15.7 mm betrug; während sie nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei derselben Temperatur 17.9 mm war. Weitere Reinigung erschien mir hiernach überflüssig. Den Schmelzpunkt des Körpers bestimmte ich zu 89°.

Die Reinigung des weinsauren Methyls bereitete bedeutend mehr Schwierigkeiten. Die käufliche, weiche, zusammenklebende Substanz wurde zuerst im Vakuum fraktioniert, destilliert und mit der mittleren Portion dieselbe Prozedur wiederholt. Das flüssige Destillat erstarrte nach dem Impfen zu einer harten krystallinischen Masse. Die Krystallisationsgeschwindigkeit war bei 25° 0.22 mm pro Minute. Die Substanz wurde dann dreimal aus Benzol umkrystallisiert und jedesmal die Krystallisationsgeschwindigkeit der erhaltenen

¹⁾ Ladenburg, B. 32, 864, 1822, 2173 [1899], B. 44, 676 [1911] und die dort vorkommende Literatur.

²⁾ F. A. Lidbury, Ph. Ch. 39, 453.

Produkte gemessen. Die Resultate waren 2.4, 3.1, 3.5 mm pro Minute. Der Schmelzpunkt der Substanz lag nach dem dritten Umkrystallisieren bei 50°. Der Umstand, daß die Substanz noch immer etwas zusammenbäckte, bewies, daß sie noch einen geringen Wassergehalt besaß, der sich durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure nicht entfernen ließ; trotzdem habe ich eine weitere Reinigung dieser Substanz nicht ausgeführt.

Die Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit von weinsaurem und traubensaurem Methyl und ihren Mischungen habe ich nach Vorschrift von Friedländer und Tammann¹⁾ in U-Röhren von 2 mm lichter Weite und 0.4 mm Wandstärke vorgenommen.

Leider konnte man die Messungen besonders in Bezug auf traubensaures Methyl nicht ideal durchführen, weil dasselbe, und in kleinerem Maßstabe auch die traubensaures Methyl enthaltenden Mischungen, große Neigung zu spontaner Krystallisation zeigte. Sie waren daher nur bis zu einem gewissen Grad unterkühlbar. Darum war es mir unmöglich, die Krystallisationsgeschwindigkeit des reinen traubensauren Methyls zwischen weiten Temperaturgrenzen zu untersuchen, was vielleicht gleichfalls dazu beigetragen hätte, Aufklärung über die Dissoziations- resp. Assoziationsverhältnisse des traubensauren Methyls zu geben²⁾. Ich denke, daß ich in Zukunft in dieser Richtung noch einiges werde erreichen können.

Im vorliegenden Falle konnte ich also nur Gelegenheit haben, die Krystallisationsgeschwindigkeit verschiedener Mischungen von *d*-weinsaurem Methyl und traubensaurem Methyl (resp. von *d*- und *l*-weinsaurem Methyl) zu bestimmen, wie erwähnt, bei mäßiger Unterkühlung. Trotzdem kann ich annehmen, daß ich in jedem Falle den Maximalwert der Krystallisationsgeschwindigkeit erreicht habe. Diese Werte habe ich in der beigefügten Figur (S. 1443) vereinigt.

Jeder meiner Werte ist der Mittelwert von mehreren Bestimmungen. Ich muß erwähnen, daß bei den verschiedenen Mischungen die wiederholten Messungen niemals so gut übereinstimmten, wie bei reinem weinsaurem oder bei reinem traubensaurem Methyl. Es ist sogar vorgekommen, daß ich bei ein und derselben Mischung abwechselnd zweierlei Resultate bekam (s. die Resultate über die 6.25 % und 43.75 % *l*-weinsaures Methyl enthaltenden Mischungen).

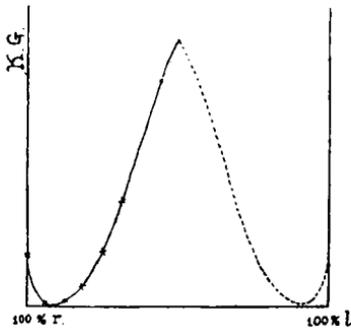
Die Resultate meiner Messungen und die durch Benutzung der fettgedruckten Zahlen hergestellte Kurve sind folgende:

¹⁾ Ph. Ch. 24, 152.

²⁾ Tammann: Über abnorme Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur. Van-Bemmelen-Festschrift, 1910, Seite 297—302.

Temperatur	K.-G.	$\frac{\text{mm}}{\text{min}}$
100 % (reines) <i>d</i> -weinsaures Methyl		
35		3.21
30		3.50
25		3.48
15		1.79
6.26 % <i>l</i> - + 93.75 % <i>d</i> -weins. Methyl		
25		0.21 (0.64)
15		0.21
12.5 % <i>l</i> - + 87.5 % <i>d</i> -weins. Methyl		
45		0.28
35		0.32
25		0.26
18.75 % <i>l</i> - + 81.25 % <i>d</i> -weins. Methyl		
45		1.23
35		0.99

Temperatur	K.-G.	$\frac{\text{mm}}{\text{min}}$
25 % <i>l</i> - + 75 % <i>d</i> -weinsaures Methyl		
55		3.33
45		3.63
35		3.46
31.25 % <i>l</i> - + 68.75 % <i>d</i> -weins. Methyl		
55		6.88
45		7.16
43.75 % <i>l</i> - + 56.85 % <i>d</i> -weins. Methyl		
55		15.2 (7.18)
45		14.8
50 % <i>l</i> - + 50 % <i>d</i> -weins. Methyl		
70		12.0
60		17.4
57		17.9
55		17.9



Die dargelegten Schwierigkeiten konnten zwar Einfluß haben auf die Genauigkeit einiger Zahlenwerte, auf die Form der Kurve aber auf keinen Fall.

Der Verlauf der Kurve ist gewiß bemerkenswert, gibt aber auf die aufgeworfene Frage keine unanfechtbare Antwort. Wenn wir nämlich annehmen, daß die Vereinigung der beiden Moleküle zu einem Racemmolekül langsam vor sich geht, so bewiesen die Resultate allerdings, daß das traubensaure Methyl in flüssigem Zustande eine Racemverbindung bildet. Wenn sich aber die Moleküle mit großer Geschwindigkeit vereinigen können, so kann man aus diesen Resultaten auf unsere Frage keine Antwort finden.

II. Es war zu erwarten, daß die Frage durch die Anwendung des Eötvösschen Gesetzes am einfachsten zu lösen sei. Ich bestimmte daher die Oberflächenspannung des weinsauren und traubensauren Methyls (mit Capillare), des weiteren das spezi-

fische Gewicht bei 100° und 150° und berechnete aus diesen Daten den Temperaturkoeffizienten der Molekular-Oberflächenenergie.

Die Resultate meiner Messungen sind folgende:

	Weinsaures Methyl		Traubensaures Methyl	
	100°	150°	100°	150°
	mm	mm	mm	mm
Capillare Steighöhe (r = 0.1615 mm)	36.9	33.1	37.2	33.6
Spez. Gewicht	1.246	1.191	1.247	1.193
Oberflächenspannung $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	3.80	3.26	3.83	3.13
Molekularoberflächenenergie $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	1019	900	1028	915
Temperaturkoeffizient der Molekular-Oberflächenenergie	2.37		2.26	

Bei der Berechnung der Molekular-Oberflächenenergie habe ich in beiden Fällen nur das einfache Molekulargewicht (178) benutzt.

Diese Resultate ergeben klar, daß das traubensaure Methyl bei den erwähnten Temperaturen dissoziiert ist.

III. Trotzdem der normale Wert des Temperaturkoeffizienten der Molekular-Oberflächenenergie zeigte, daß das traubensaure Methyl in seine Komponenten dissoziiert ist, war es nicht uninteressant, die Verdampfungswärme der beiden Substanzen zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Siedepunkte der Substanzen bei verschiedenen Drucken in dem von Roloff beschriebenen Apparat¹⁾; das benutzte Thermometer war in $\frac{1}{10}$ -Grade geteilt. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse:

Traubensaures Methyl			Weinsaures Methyl		
Siedepunkt t	Druck (Hg mm) p		Siedepunkt t	Druck (Hg mm) p	
	beob.	ber.		beob.	ber.
156.4	14.6	14.59	158.9	15.6	15.58
158.2	15.7	15.79	162.4	18.2	18.17
159.2	(16.1)	16.40	166.9	22.2	22.06
159.9	16.9	17.00	169.2	24.5	24.32
161.6	18.2	18.29	171.2	26.6	26.50
164.1	(20.0)	20.34	174.0	29.9	29.74
167.2	23.2	23.18	—	—	—
170.8	26.9	26.90	—	—	—

Die Werte von p berechnete ich aus folgender Interpolationsformel

$$\log p = -\frac{A}{T} + B.$$

¹⁾ Ph. Ch. 11, 24.

A und B bestimmte ich zu $A = 3515$, $B = 9.35$ bei traubensaurem Methyl und $A = 3588$, $B = 9.50$ bei weinsaurem Methyl.

Die molekulare Verdampfungswärme ist

$$\lambda = RT^2 \frac{d \log p}{dT}.$$

Aus der Interpolationsformel erhalten wir

$$\frac{d \log p}{dT} = 2.3026 \frac{A}{T^2}.$$

Dies eingesetzt ergibt

$$\lambda = 2.3026 AR.$$

Nach dieser Formel ergab sich für weinsaures Methyl $\lambda = 16400$ cal, für traubensaures Methyl $\lambda = 16070$ cal.

Weil der Unterschied der beiden Werte von λ nicht außerhalb der Versuchsfehler liegt, so ist anzunehmen, daß beide Substanzen gleiches Molekulargewicht besitzen, das traubensaure Methyl also beim Siedepunkte in die beiden Komponenten dissoziiert ist¹⁾.

IV. Hr. Prof. Nernst hat meine Aufmerksamkeit auf eine weitere Methode gelenkt, welche auch dazu geeignet ist, die Lösung der aufgeworfenen Frage zu suchen. Diese Methode ist die folgende:

Man bringt den flüssigen inaktiven Körper in Berührung mit einer gesättigten Lösung desselben in einem Lösungsmittel, in dem sich der Körper nur wenig löst, bestimmt die Konzentration dieser Lösung, setzt dann eine kleine Menge einer der aktiven Komponenten hinzu und bestimmt nun einerseits die Verteilung der aktiven Komponente zwischen Lösung und flüssigem Körper, andererseits die Gesamtkonzentration der Lösung. Die Giltigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt, lassen sich aus folgenden Betrachtungen Schlüsse auf die Dissoziation des inaktiven Körpers ziehen.

Das Gleichgewicht ist in jedem Falle durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$(\bar{R}) = k_1 (\hat{R} \bar{R}) \quad (\alpha)$$

$$(\bar{R}') = k' (\hat{R} \bar{R}') \quad (\beta)$$

$$(\bar{R} \bar{R}) = k_2 (\hat{R} \bar{R}').$$

In diesen Gleichungen bedeuten (\hat{R}) und (\bar{R}) die Konzentration der Komponenten und $(\hat{R} \bar{R})$ die Konzentration des nicht dissoziierten Racemkörpers in der Lösung, während die entsprechenden Konzentrationen in der geschmolzenen Phase (\hat{R}') , (\bar{R}') und $(\hat{R} \bar{R}')$ sind.

¹⁾ Vergl. hierzu Nernst, Theoret. Chem., VI. Aufl. S. 277.

Wir können nun annehmen, daß die Dissoziation in der Lösung in jedem Falle eine vollständige oder nahezu vollständige ist.

Nehmen wir in der geschmolzenen Substanz geringe, mittlere oder vollständige Dissoziation an, so erhalten wir jedesmal eine andere Form für die Gleichung (α). Je nachdem die Versuche sich der einen oder andern Form von (α) anpassen, läßt sich ein Schluß ziehen auf die Dissoziation des untersuchten flüssigen Racemkörpers.

a) Wir nehmen an, daß die Dissoziation des flüssigem Racemkörpers sehr gering ist. Wenn wir nun zu dem System des flüssigen Teils und dessen gesättigter Lösung von der einen Komponente ein wenig hinzugeben, so wird sich der Wert von $(\bar{R} \bar{R})$ verringern nach dem Nernstschen Gesetze der Löslichkeitserniedrigung¹⁾. Wenn also die Konzentration der in Lösung befindlichen nicht dissoziierten Moleküle ursprünglich $L(\bar{R} \bar{R})$ war, so wird dieser Wert nach Hinzugabe der aktiven Komponente $L(\bar{R} \bar{R}) \frac{C-c}{C}$ sein, in welcher Formel C die Gesamtkonzentration des geschmolzenen Teils, c aber die Konzentration der hinzugegebenen Komponente bedeutet. Das Endresultat also

$$(\bar{R})(\bar{R}) = k_1 L(\bar{R} \bar{R}) \frac{C-c}{C} \dots \dots \dots (1.)$$

b) Nimmt man für die Dissoziation größere Werte an, so erhalten wir die folgende Beziehung:

$$(\bar{R})(\bar{R}) = k_1 k_2 \frac{C_0 - c - (\bar{R})' - (\bar{R})'}{C_0}$$

Beachten wir, daß

$$(\bar{R})' = (\bar{R})' = R,$$

so erhalten wir

$$(\bar{R})(\bar{R}) = k_1 k_2 \frac{C_0 - c - 2R}{C_0} \dots \dots \dots (y).$$

In dieser Gleichung ist R unbekannt, läßt sich aber aus der Gleichung, die wir auch

$$(c + R) R = k'(C_0 - c - 2R)$$

schreiben können, berechnen. Also:

$$R = -\frac{c + 2k'}{2} \pm \sqrt{\frac{(c + 2k')^2}{4} + k'(C_0 - c)}.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für R in (y) erhalten wir

$$(\bar{R} \bar{R}) = k_1 k_2 \frac{C_0 + 2k' \pm \sqrt{\frac{(c + 2k')^2}{4} + k'(C_0 - c)}}{C_0} \dots \dots \dots (II).$$

c) Ist die Dissoziation des geschmolzenen Racemkörpers vollständig oder nahezu vollständig, so dürfen wir annehmen, daß bei Zugabe einer kleinen Menge des aktiven Körpers in dem Werte des $(\bar{R} \bar{R})'$ keine Änderung eintritt;

¹⁾ Nernst, Theor. Chem., V. Aufl. S. 149.

abermals betont; wenn das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. In diesem Falle ist die Form der Gleichung (β)

$$(\bar{R})'(\bar{R})' = \text{konst.},$$

infolgedessen unsere Gleichung (α)

$$(\bar{R})(\bar{R}) = \text{konst.} \dots \dots \dots \text{(III).}$$

Die unter I—III abgeleiteten Gleichungen erfordern eine sehr genaue Bestimmung kleiner Konzentrationen; daher erwies sich das traubensaure Methyl für diese Versuche nicht geeignet, weil das weinsaure Methyl ein viel zu geringes Drehungsvermögen besitzt, als daß sich kleine Konzentrationen desselben durch Drehung der Polarisations-ebene genau messen lassen könnten. Ein passendes Versuchsmaterial konnte ich leider vorläufig nicht finden. Das Aufsuchen eines passenden Körpers ist erschwert durch die vielen Anforderungen, die an ihn zu stellen sind. Denn es ist notwendig, daß der Racemkörper niedriger schmilzt, als das Lösungsmittel, in dem er nur wenig löslich sein darf, siedet; ferner muß sich der Racemkörper rein darstellen und in verdünnter Lösung leicht bestimmen lassen.

Zusammenfassung. Der Temperaturkoeffizient der Molekular-Oberflächenenergie und die Verdampfungswärme des traubensauren Methyls stimmte mit den entsprechenden Werten des weinsauren Methyls überein. Dieser Umstand dient uns als Beweis dafür, daß das traubensaure Methyl bei der angewandten Temperatur in seine aktiven Komponenten dissoziiert ist. Die Messungen der Krystallisationsgeschwindigkeit führen bei dieser Frage zu keinem entscheidenden Resultat.

Diese Versuche wurden auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Nernst im Physikalisch-chemischen Institut der Berliner Universität ausgeführt; dafür und für die wertvollen Ratschläge sage ich ihm meinen besten Dank. Auch Hrn. Prof. Marckwald bin ich wegen der freundlichen Unterstützung zu Dank verpflichtet.

**184. P. Rabe: Bemerkungen zur Mitteilung von H. C. Biddle:
Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin
in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 4. April 1912.)

Im November 1910 zeigte ich, daß die von Pasteur entdeckte und von v. Miller und Rohde eingehender studierte Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin (Cinchotoxin) auch eine Bedeutung für Probleme der allgemeinen Chemie besitzt¹⁾, Denn ihre Geschwindigkeit

¹⁾ B. 43, 3308 [1910]. Eingegangen am 14. November 1910.