

fundenen Mittelwerthe für die Geschwindigkeitscoefficienten sowie der aus Smith's Abhandlung entnommenen Werthe für die Dissociationsconstanten der Säuren und ihrer sauren Salze folgen:

	Verseifungs- geschwindigkeits- coefficient	k	s 10 ³
Malonsäure	0.224	0.1580	1.0
Bernsteinsäure	0.088	0.00665	2.3
Glutarsäure	0.073	0.00473	2.7
Pimelinsäure	0.058	0.00323	2.6
Suberinsäure	0.042	0.00299	2.5
Azelainsäure	0.037	0.00253	2.7
Sebacinsäure	0.037	0.00238	2.6

Offenbar wird also die abnehmende Verseifungsgeschwindigkeit in der Reihe hier, wo keine Verzögerung durch sterische Einflüsse sich geltend machen kann, ausschliesslich oder fast ausschliesslich durch die abnehmende Stärke der Säuren bedingt.

Bei der Darstellung des Materials und der Ausführung der Versuche ist Hr. Stud. Bengelsdorff mir behülflich gewesen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

312. F. W. Küster: Ueber Racemkörper.

(Eingegangen am 11. Juli.)

In seinem Buche »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«¹⁾ kommt H. Landolt zu dem Schluss, dass Racemkörper nur im krystallisirten Zustande bestehen. Das Vorkommen flüssiger Racemverbindungen sei unwahrscheinlich und bis jetzt nicht nachgewiesen. Es scheint mir jedoch, dass die im Landolt'schen Buche enthaltenen Daten allein schon genügen, die Existenz nicht krystallisirter Racemverbindungen nachzuweisen.

Die an Lösungen von Racemkörpern beobachteten Gefrierpunkte, Volumgewichte, elektrischen Leitvermögen u. s. w. haben gezeigt, dass diese Substanzen in Lösung praktisch vollständig in die activen Componenten zerfallen zu sein pflegen²⁾. Von dieser Regel giebt es jedoch augenscheinlich auch Ausnahmen. Hierher müssen wir zunächst diejenigen Racemkörper rechnen, welche eine grössere Löslichkeit haben, als es den Löslichkeiten beider activen Componenten entspricht. So lösen nach Schütz und Marckwald³⁾ 100 Theile

¹⁾ Zweite Aufl., Braunschweig 1898.

²⁾ Siehe Landolt, loc. cit. S. 68.

³⁾ loc. cit. S. 72 (diese Berichte 29, 58).

Wasser nur 0.684 Theile von *l*-valeriansaurem Silber¹⁾, aber 1.182 Theile des *r*-valeriansauren Silbers. Letztere Lösung müsste demnach, wenn das Racemat in der Lösung vollkommen in die activen Componenten zerfallen wäre, für letztere übersättigt sein, die activen Salze müssten also auskrystallisiren, was jedoch nicht der Fall ist. Da deshalb die Lösung des Racemates für die activen Verbindungen höchstens nur gesättigt sein kann, so lässt sich in sehr einfacher Weise berechnen, wie viel der gelösten Substanz mindestens als ungespaltenes Racemat in Lösung sein muss.

Die gesättigte Lösung des *l*-Salzes, welche in 100 Theilen Wasser etwa 0.7 Theile valeriansaures Silber enthält, ist etwa 0.03-fach normal, mitbin ist das Salz in dieser Lösung zu 90 pCt. in seine Ionen gespalten²⁾. Die Lösung ist also in Bezug auf das ungespaltene Salz 0.003-fach normal, in Bezug auf den ionisirten Antheil $0.03 \cdot 0.9 = 0.027$ n. Ihr »Löslichkeitsproduct«³⁾ ist demnach, da ja auch die Concentration in Bezug auf die Silberkationen und in Bezug auf die Säureanionen 0.027-fach normal ist, gleich $0.027 \cdot 0.027 = 0.00073$.

In der Lösung des Racemkörpers kann deshalb die Concentration in Bezug auf das ungespaltene *d*-valeriansaure Silber im Maximum auch nur 0.003-fach normal sein, und das Product (Concentration der *d*-Valeriansäure-Anionen) \times (Concentration der Silberkationen) kann den Werth 0.00073 nicht überschreiten. Die Concentrationen der Silberkationen ist nun doppelt so gross, als die der *d*-Anionen, da ja noch ebenso viel *l*-Anionen vorhanden sind. Nennen wir die maximale Concentration der *d*-Anionen x , so ist also

$$x \cdot 2x = 0.00073 \quad \text{oder} \quad x = 0.019.$$

Die für den Racemkörper gesättigte Lösung kann demnach für ionisirtes *d*-valeriansaures Silber im Maximum nur 0.019-fach normal sein, für das nicht ionisirte *d*-Salz 0.003 n, in Summa also nur $0.003 + 0.019 = 0.022$ n. Dies entspricht einem Gehalt der Lösung an *d*-Salz von $0.022 \cdot 21 = 0.462$ g in 100 ccm oder von 0.924 g *d* + *l*-Salz in 100 ccm. Wenn sich nun aber, thatsächlich 1.182 g des Racemates lösen, so muss eben trotz der Auflösung in wenigstens $1.182 - 0.924 = 0.258$ g oder in wenigstens 22 pCt. des Salzes die »Racembindung« erhalten geblieben sein. Es ist somit erwiesen, dass Racemkörper auch in nicht krystallisirter, zunächst in gelöster, Form vorkommen, bei der weitgehenden Analogie aber zwischen dem Lösungsvorgang und der Verdampfung wird man nicht zweifeln dürfen, dass die Racemkörper auch in Dampfform und noch

¹⁾ In der Anwendung der Zeichen *l*, *d*, *r* und *ld* folge ich Landolt, loc. cit. S. 2.

²⁾ Nernst, Theoretische Chemie S. 301.

³⁾ Ostwald, Analyt. Chemie S. 70 (2. Aufl.).

mehr als Flüssigkeiten existenzfähig sind. Sehr werthvolle Resultate würde man erhalten, wenn man die Löslichkeit (oder Verdampfbarkeit) z. B. der *d*-Verbindungen bei Gegenwart der *r*-Körper wechselnder Concentration untersuchte; denn hierdurch würde man nicht nur Grenzen für den Werth des Zerfalles, sondern diesen selbst erhalten.

Was hier für das valeriansaure Silber ausgeführt ist, gilt auch für die anderen von Landolt aufgezählten Substanzen, ganz besonders aber für das camphoronsaure Baryum¹⁾, das als *d*- und als *l*-Salz sehr schwer löslich ist, als *r*-Salz aber sehr leicht. Hieraus folgt schon ohne jede Rechnung, dass das *r*-Salz in der Lösung nicht weiter gehend in die activen Componenten gespalten sein kann, denn sonst müssten diese wegen ihres sehr kleinen Löslichkeitsproductes sofort ausfallen.

Es ist ja schon oft und von den verschiedensten Seiten darauf hingewiesen worden, welche Wichtigkeit ein Vergleich der Löslichkeiten der activen Körper und der Racemkörper für die Entscheidung der Frage hat, ob ein Racemkörper eine *r*-Verbindung, oder aber eine *dl*-Mischung ist. Man kann jedoch, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, oft viel mehr aus diesen Löslichkeitsverhältnissen schliessen, als es in der Regel geschehen ist²⁾. Bei mässiger Löslichkeit der activen Componenten muss sich eben aus der *dl*-Mischung von jedem der Componenten so viel lösen, als ob er allein vorhanden wäre, die Racemmischung zeigt also den Componenten gegenüber eine verdoppelte Löslichkeit, die ferner dadurch nicht beeinflusst wird, dass man von einer der Componenten einen Ueberschuss zugiebt³⁾. Die Löslichkeit der *dl*-Mischung wird aber kleiner, oft beträchtlich kleiner, als die Summe der Löslichkeiten der beiden activen Verbindungen, wenn letztere in der Lösung identische Spaltungsproducte, z. B. ein gleiches Ion, liefern. Jedoch bleibt auch dieser Fall der Berechnung noch vollkommen zugänglich, wie das oben durchgeführte Beispiel zeigt.

Ist der Racemkörper die wirkliche *r*-Verbindung, so lässt sich über seine Löslichkeit nichts vorhersagen, sie kann grösser, zufällig gleich, oder auch kleiner sein, als die der activen Componenten. Wohl aber können, namentlich aus dem Einflusse, den die Gegenwart einer der activen Componenten auf die Löslichkeit des Racemkörpers ausübt (oder auch umgekehrt), oft sehr weitgehende Schlüsse gezogen werden auf den Zustand des Racemkörpers in Lösung, ob und wie weit er in die Componenten zerfallen ist. Diese Beziehungen sind ja sehr einfach und längst bekannt, dem entsprechend sollen auch diese

¹⁾ Aschan, diese Berichte 28, 18.

²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 27, 3225.

³⁾ Vergl. van't Hoff, diese Berichte 31, 533.

Erörterungen hier durchaus nicht etwa etwas Neues bieten, sie möchten nur diejenigen Fachgenossen, welche der allgemeinen Chemie ferner stehen, und welchen im Laufe ihrer Arbeiten Racemkörper unter die Hände kommen, anregen, etwas mehr auf diese Beziehungen zu achten und ihre Beobachtungen in dieser Richtung vollständiger bekannt zu geben, als es bisher geschehen ist.

Auch der Schmelzpunkt ist ja von grösster Wichtigkeit für die Beantwortung der Frage nach der Natur eines Racemkörpers. Hier ist in erster Linie zu untersuchen, wie der Schmelzpunkt der Substanz durch Zusatz eines der Componenten beeinflusst wird. Hierdurch lässt sich nicht nur entscheiden, ob eine *r*-Verbindung oder eine *d*/*l*-Mischung vorliegt, es lässt sich auch, wenn die Schmelzpunkte verschieden zusammengesetzter Gemische der beiden activen Componenten bestimmt werden, angeben, bis zu welchem Grade die etwa entstehende Racemverbindung auch in der Schmelze, also im flüssigen Zustande, erhalten bleibt.

Aber man kann auch aus den Löslichkeitsverhältnissen flüssiger Racemkörper erschliessen, ob die Substanz eine *r*-Verbindung, oder eine *d*/*l*-Mischung, oder schliesslich eine gegenseitige Lösung beider ist.

Die Löslichkeit von *d*-Coniin, also auch von *l*-Coniin, in Wasser von 19.5° wird zu 1.80 Theilen in 100 Theilen Wasser angegeben¹⁾. Hieraus lässt sich berechnen, wie gross die Löslichkeit des Racemkörpers sein müsste, wenn derselbe nichts als eine *d*/*l*-Mischung wäre. Da das *r*-Coniin dieselben physikalischen Eigenschaften hat, wie das *d*-Coniin, so bleibt in Bezug auf die hier in Betracht kommenden Eigenschaften das Medium ungeändert, wenn man zu dem *d*-Coniin steigende Mengen *l*-Coniin zugeibt. Es lässt sich also hier ohne weiteres der Satz von der Löslichkeitsverminderung²⁾ anwenden, da sich andererseits auch die Base nur wenig in Wasser löst. Mithin ist, wenn *x* die gesuchte Löslichkeit des *d*-Coniins aus dem *r*-Coniin gegen Wasser bedeutet³⁾,

$$\frac{L_0 - x}{x} \cdot \frac{g_r}{M_r} \cdot \frac{M_s}{g_s} \cdot \frac{V}{V_0} = 1.15,$$

oder, da $L_0 = 1.80$; $g_r = g_s$; $M_r = M_s$ und $V = 2V_0$ ist,

$$\frac{1.80 - x}{x} \cdot \frac{2}{1} = 1.15 \text{ oder } x = 1.14.$$

Da nun andererseits auch die Löslichkeit des *l*-Coniins 1.14 wäre, so müsste die sich aus beiden addirende Gesamtlöslichkeit des

¹⁾ Landolt, loc. cit. S. 72. (Ladenburg, diese Berichte 28, 165.)

²⁾ Diese Berichte 27, 326.

³⁾ Ueber die Bedeutung der anderen Buchstaben siehe diese Berichte 27, 327.

r -Coniins = 2.28 sein¹⁾. Gefunden würde aber der wesentlich kleinere Werth 1.93, mithin kann das r -Coniin nicht eine blosse dl -Mischung sein, es muss wenigstens zum Theil die r -Verbindung enthalten. Wie gross dieser, vermuthlich nicht kleine Antheil ist, lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht ersehen, da die Löslichkeit der reinen r -Verbindung nicht bekannt ist, wohl aber könnte man hierüber Aufschluss erhalten, wenn man die Löslichkeitsverhältnisse wechselnd zusammengesetzter Gemische von d - und l -Coniin und die molekularen Concentrationen der so erhaltenen Lösungen studirte. Einstweilen lässt sich nur ein Minimum für den Gehalt des Coniins an r -Coniin angeben; denn macht man als Grenzwert die Annahme, dass sich letzteres unverändert garnicht in Wasser löst, so muss das Zurückbleiben der wirklich beobachteten Löslichkeit 1.93 des Racemkörpers gegen die berechnete Löslichkeit der dl -Mischung 2.28 dadurch bedingt sein, dass vorhandene Moleküle der r -Verbindung die Löslichkeit der dl -Mischung in bekannter Weise herabdrücken. In der Formel für die Löslichkeitsverminderung ist dann zu setzen $L_0 = 2.28$; $L = 1.93$; $g_L = 1$; $g_S = x$; $M_S = 2M_L$; $V = V_0(1 + x)$, woraus sich berechnet

$$x = 0.46,$$

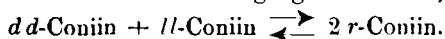
d. h. auf je 1 g der dl -Mischung sind mindestens immer 0.46 g r -Verbindung vorhanden. Das flüssige Coniin bestände demnach bei Zimmertemperatur aus mindestens 30 pCt. r -Coniin und höchstens 70 pCt. dl -Coniin. Nimmt man übrigens (mit I. Traube) an, dass auch schon die activen Coniine zu Doppelmolekeln associirt sind, sodass $M_L = M_S$ wird, so brauchte das Coniin nur etwa 16 pCt. r -Coniin zu enthalten, um die thatsächlich beobachtete Löslichkeitsverminderung herbeizuführen.

Noch eine andere, in der Literatur verzeichnete und bisher unbeachtet gebliebene Beobachtung scheint mir darauf hinzudeuten, dass das inactive Coniin nicht nur eine dl -Mischung ist. Vermischt man nämlich d - mit l -Coniin, so tritt eine nicht ganz unbeträchtliche Temperaturänderung ein²⁾. Diese Temperaturänderung an sich spricht nun zwar nach meiner Ansicht weder für noch gegen die Bildung der r -Verbindung, indem hier weder Volumänderungen beim Mischen, noch Beziehungen der Volumgewichte der Componenten nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens eine Rolle spielen können, wohl aber deutet der zeitliche Verlauf dieser Temperatur-

¹⁾ Setzt man in obige Gleichung für die Löslichkeitsverminderung an Stelle der empirischen Constanten 1.15 den »theoretischen« Werth 1.00, so erhöht sich das Resultat der Rechnung auf 2.4, wird also noch beweiskräftiger, da die Unsicherheit der Zahlen so wie so nur klein ist.

²⁾ Diese Berichte 28, 164.

änderung darauf hin, dass eine Zeit in Anspruch nehmende Reaction im Inneren des Gemisches vor sich geht; denn die Wärmetönung braucht zu ihrer vollen Ausbildung nicht weniger als eine volle halbe Stunde, während sich gewöhnliche Mischungswärmen momentan ausbilden. Der mit messbarer Geschwindigkeit bis zu einem Gleichgewicht verlaufende Vorgang wäre also¹⁾



Es wäre ja übrigens leicht, nach einer der vorhandenen Methoden direct das Molekulargewicht des Coniins als unvermischte Flüssigkeit zu bestimmen; merkwürdiger Weise scheint das noch nicht versucht worden zu sein.

Wenn nun auch bislang Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Racemverbindungen im flüssigen oder gelösten Zustande noch nicht bekannt waren, so dürfte jetzt der Beweis für die Existenz dieser Substanzen durch die obigen Rechnungen erbracht sein. Die Resultate fordern aber auch noch weiter dazu auf, einige Schlüsse auf die Natur der Racemverbindungen zu machen, für welche eine ausreichende Theorie zur Zeit noch nicht besteht²⁾.

Wir dürfen annehmen, dass die krystallisirten Racemate dem Wesen des Krystalles entsprechend, in so weit chemisch homogen sind, als sie entweder aus identischen *r*-Molekeln aufgebaut sind, oder aber, dass die Krystalle durch Ineinanderstellung zweier enantiomorpher Punktsysteme (nach Sohncke) zu Stande gekommen sind, deren eines durch *d*-, das andere durch *l*-Molekeln gebildet wird. Von den gelösten Racemkörpern wissen wir jedoch, dass sie mehr oder weniger oft sehr weitgehend und praktisch vollständig, in die Componenten zerfallen, also chemisch nicht homogen sind. Deshalb müssen auch die reinen flüssigen Racemkörper Gemische der *r*-Verbindungen und ihrer Componenten sein, da sich die einzelnen Molekelgattungen nach gewissen Verhältnissen zwischen dem flüssigen Racemkörper und der Lösung desselben vertheilen. Wir finden demnach bei den Racematen ganz dieselben Beziehungen wieder, die man bei Doppelsalzen, Krystallwasser, Krystallbenzol u. s. w. enthaltenden und den »associirenden« Substanzen überhaupt ganz allgemein antrifft, deren quantitatives Bestehen, deren chemische Homogenität an den krystallisirten Zustand gebunden ist, und die man deshalb als »Krystallstrukturverbindungen« bezeichnet. Man wird deshalb nicht fehlgreifen, wenn man das Zustandekommen der Racemkörper denselben Kräften zuschreibt, welche auch bei der Bildung der anderen Krystallstrukturverbindungen eine Rolle spielen. Nicht der »Bindung chemischer Valenzen« dürften derartige Gebilde ihr Dasein verdanken, sondern dem Umstande, dass

¹⁾ cf. I. Traube, l. c.

²⁾ W. Marckwald, diese Berichte 31, 790.

sich im Kampfe um's Dasein von den möglichen und deshalb in der Lösung vorhandenen Molekularcomplexen die in sich am besten abgeschlossenen und deshalb beständigsten am ehesten bis zu der zur Abscheidung erforderlichen Concentration anreichern und dann durch Abscheidung erhalten bleiben. Molekularcomplexe werden nun im Allgemeinen als um so beständiger angesehen, je symmetrischer sie sind, deshalb werden Molekeln, die vollständige Spiegelbilder sind, am leichtesten zu solchen Complexen zusammentreten, während die Neigung zur Bildung letzterer geringer und mehr eine »zufällige« werden wird, je mehr die Molekeln aufhören; vollständige Spiegelbilder zu sein¹⁾.

Nach dieser Vorstellung würde das Auffinden von Beispielen »partieller« Racemie nichts besonders Merkwürdiges sein. Diese Vorstellung weist vielmehr auf einen Weg hin, der ganz sicher zur Gewinnung partiell racemischer Verbindungen führen muss, deren Eigenschaften man sogar mit grosser Annäherung vorhersagen kann.

Nehmen wir an, eine *d*-Verbindung D trete mit ihrem vollkommenen Spiegelbild L zu der entsprechenden *r*-Verbindung R zusammen. Setzen wir nun an Stelle der Substanz L ein mit ihr isomorphes Substitutionsproduct L', so ist die Wahrscheinlichkeit in Hinblick auf das sonstige Vertretungsvermögen isomorpher Körper sehr gross, dass sich die Racemverbindung (DL') bildet, und das wäre ja ein Fall von »partieller« Racemie. Als Beispiel könnte man etwa Chlorbenzoyl-*d*-Weinsäure und Brombenzoyl-*l*-Weinsäure wählen; denn dass Chlorbenzoyl-*d*-Weinsäure und Chlorbenzoyl-*l*-Weinsäure die Racemverbindung bilden, ist sehr wahrscheinlich, und dass Chlorbenzoyl-*l*-Weinsäure und Brombenzoyl-*l*-Weinsäure mit einander isomorph sind, sich also beim Aufbaue eines Krystalles vertreten können, ist fast selbstverständlich. Schon in Marburg, vor mehr als 2 Jahren, hatte ich in Aussicht genommen, auf dem ange-deuteten Wege nach partiell racemischen Verbindungen zu suchen, einerseits jedoch liess mir bis jetzt der Unterricht im Laboratorium keine Zeit, die erforderlichen Präparate selbst darzustellen, andererseits fehlten und fehlen mir auch jetzt noch die erforderlichen Mitarbeiter.

Breslau, im Juli 1898.

¹⁾ Ganz analogen Verhältnissen begegnet man ja auch bei den isomorphen Körpern.