

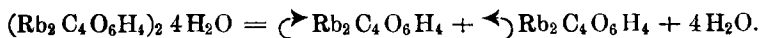
379. J. H. van't Hoff und Wolf Müller:
Ueber die racemische Umwandlung des Rubidiumracemats.

(Eingegangen am 13. August.)

H. Traube¹⁾ erhielt vor Kurzem ein mit 2 Molekülen Krystallwasser im monoklinen System krystallisirendes Rubidiumracemat, das sich bei tief gehaltener Temperatur abschied, und stellte fest, dass die von Wyruboff²⁾ aus derselben Lösung erhaltene, anhydrische Form als Zwillingsbildung der beiden Rubidiumtartrate anzusehen sei, während die von ihm erhaltene Form das eigentliche Racemat darstelle. Es lag hier die Andeutung einer racemischen Umwandlung nach Art der von van't Hoff und seinen Schülern³⁾ bearbeiteten Fälle vor. Mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Prof. Traube unternehmen wir es, diesen Fall näher zu prüfen.

A. Feststellung der Umwandlungstemperatur.

Die Beobachtung von Hrn. Traube lässt eine Umwandlung vorsehen, die nach folgendem Schema verläuft:



Es musste also die Umwandlung von einer partiellen Schmelzung begleitet sein. Deshalb wurden Schmelzversuche an kleinen einzelnen Krystallen in folgender Weise gemacht: Ein klarer Krystall wurde zwischen zwei Glasstäbchen in ein Rohr eingeschmolzen. Auf dieselbe Weise wurde ein anderer Krystall, der sich nicht umwandeln konnte, z. B. ein Gypsblättchen eingeschmolzen. Die beiden Röhren wurden nun in verticaler Stellung langsam in einem Wasserbad erhitzt. Es zeigte sich dabei am Herabgleiten des oberen Glasstäbchens, das anfangs durch den Krystall in bestimmter Höhe festgehalten wurde, dass die partielle Schmelzung zwischen 40 und 50° eintrat und unterhalb 40° auch bei stundenlangem Constanthalten der Temperatur nicht zu erreichen war.

Auf Grund dieser Thatsache wurde jetzt ein dilatometrischer Versuch⁴⁾ angestellt, der jedoch ergab, dass die Umwandlung begleitende Volumänderung sehr gering war und somit das Dilatometer zur genauen Feststellung der Umwandlungstemperatur nicht geeignet war.

¹⁾ H. Traube, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Geol., Beil. Bd. X, 795.

²⁾ Wyruboff, Bull. de la soc. min. de Fr. 10, 58.

³⁾ van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897, 80—91; Kenrick, diese Berichte 30, 1749 ff.; van't Hoff und Dawson, diese Berichte 31, 528 ff.

⁴⁾ Siehe »Bildung und Spaltung«, pg. 36, 82.

Es wurde nun versucht, die Umwandlungstemperatur auf anderem Wege zu bestimmen, und zwar wurde — zum ersten Mal bei einer racemischen Spaltung — das Thermometer¹⁾ in Anwendung gebracht. Um einen Anhalt über die Anwendbarkeit zu gewinnen, wurde in einem kleinen Röhrchen mit 3–5 g Substanz und einem in halbe Grade getheilten Thermometer ein Vorversuch angestellt. Die Substanz wurde durch längeres Erhitzen auf 60° vollständig umgewandelt, dann unter Umrühren mit dem Thermometer erkalten gelassen, bei 30° mit einem racemischen Krystall eingepfist und der Temperaturanstieg beobachtet. Immer bei der höchsten beobachteten Temperatur wurde von Neuem eingepfist und so die Umwandlungstemperatur von 39.5° (uncorr.) beobachtet. Zur genauen Feststellung der Umwandlungstemperatur wurde eine andere Anordnung gewählt. Zunächst wurde mit mehr Substanz gearbeitet, und vor Allem kam ein in $\frac{1}{100}$ Grade getheiltes Beckmann-Thermometer zur Verwendung. Die Versuche wurden mit einer Menge von 23.5 g Substanz unter Zusatz von etwas Wasser durchgeführt. Der Luftmantel des Schmelzgefäßes befand sich in einem Thermostaten, in welchem durch einen Ostwald'schen Chlorcalciumregulator die Temperatur auf $\frac{1}{10}$ genau bei etwa 39° gehalten wurde. Auf diese Art wurden sehr gleichmässige Ansteigungen und constante Maxima erhalten. Als Beispiel folgt hier eine unserer Beobachtungsreihen:

Zeit	10° 5'	10° 7'	10° 9'	10° 11'	10° 13'	10° 15'	10° 17'	10° 17'—10° 29'
Temperatur des Bades . . .	39.2					39.2		39.2
Stand des Beckmann-Thermometers . .	4.068	4.150	4.250	4.352	4.410	4.460	4.500	4.500—4.565

Zeit	10° 30'	10° 32'	10° 34'	10° 36'	10° 38'	10° 40'	10° 42'	10° 44'
Temperatur des Bades . . .			39.2					39.2
Stand des Beckmann-Thermometers . .	4.570	4.570	4.570	4.570	4.573	4.578	4.580	4.580

Das Maximum aus 4 Versuchen war $4.58 = 40.41^\circ$ (corr.).

Die Frage war nun, exact zu entscheiden, ob die Umwandlung wirklich eine racemische, d. h. eine in *r*- und *l*-Tartrat war. Das konnte auf Grund folgender Ueberlegung geschehen. Ist die Umwandlung eine racemische, so haben wir bei 40.4° coëxistirend

¹⁾ Siehe »Bildung und Spaltung«, pg. 56.

Racemat, *r*- und *l*-Tartrat am Boden und eine Lösung, die an Racemat und *r*- und *l*-Tartrat gesättigt ist. Fügen wir nun einen Ueberschuss von *r*-Tartrat hinzu, so darf dieser auf die Umwandlungstemperatur keinen Einfluss haben, weil ja die Lösung schon daran gesättigt ist. Es wurde deshalb der Punkt nach Zusatz von 0.2434 g Rubidiumtartrat bestimmt und zu 4.58 befunden. Nach den Arbeiten von Löwenherz¹⁾, Dawson²⁾ bringen Fremdkörper bei derartigen Umwandlungen eine ziemlich bedeutende Depression hervor. Diese wurde auch für das Rubidiumracemat bestimmt. Als Fremdkörper wurde Rubidiumcarbonat gewählt. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Angewandte Menge Racemat	Angewandte Menge Rb_2CO_3 a	Depression J	$C = \frac{22.2 A}{100 a} \cdot 230$
22.2	0.1003	0.213 ⁰	108.4
22.2	0.1760	0.351 ⁰	107.6

Die vierte Columnne enthält die molekulare Depression, d. h. die Depression, welche eine 1-procentige Lösung zeigt, multiplicirt mit dem Molekulargewicht von Rb_2CO_3 .

Es müsste also das Rubidiumtartrat, wenn es als Fremdkörper wirkte, eine ziemlich bedeutende Depression und zwar bei der angewandten Menge eine solche von

$$\frac{0.2434 \cdot 100 \cdot C}{23.5 \cdot 318} = 0.352^0$$

hervorgebracht haben, da Löwenherz fand, dass in analogen Fällen gleiche molekulare Mengen gleiche Depression verursachen. Es ist damit erwiesen, dass die Umwandlung wirklich in dem von uns angenommenen Sinne vor sich geht.

B. Löslichkeitsverhältnisse des Rubidiumracemats.

Nachdem so die Art der Umwandlung und die Umwandlungstemperatur genau bekannt waren, konnte an das Studium der zugehörigen Löslichkeitsverhältnisse gegangen werden. Dabei kommen folgende Löslichkeiten in Betracht:

- I. Die Löslichkeit des Racemats.
- II. Die Löslichkeit des Tartratgemisches.
- III. Die Löslichkeit des Gemisches von Racemat + *r*-Tartrat.
- IV. Der Vollständigkeit halber die Löslichkeit der einzelnen Tartrate.

Die Löslichkeiten I, II, III müssen der Theorie nach bei der Umwandlungstemperatur zusammenfallen. Deshalb wurde als Stütz-

¹⁾ Löwenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 70 ff.

²⁾ van't Hoff und Dawson, l. c. 22, 598 ff.

punkt für die ganze Untersuchung zuerst die Löslichkeit des Racemats und des Tartratgemisches in der Nähe der Umwandlungstemperatur bestimmt. Daran schloss sich die Untersuchung des Tartratgemisches oberhalb und unterhalb von 40.4° , sodann die des Racemats unterhalb von 40.4° , zum Schluss kam die Löslichkeit des Racemats + Tartrat sowie die des *r*-Tartrats. Die Resultate, welche mit *r*-Tartrat erhalten sind, gelten naturgemäss auch für *l*-Tartrat.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mittels des Kenrick'schen Apparates¹⁾ ausgeführt. Die Analyse der Filtrate wurde bei den einfachen Löslichkeiten durch Eintrocknen in der Platinschale unter Umrühren mit einem Glasstab gemacht. Zur Controlle wurde auf diese Art eine Krystallwasserbestimmung des Racemats ausgeführt, welche ein gut stimmendes Resultat ergab.

Für $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ berechnet $\text{H}_2\text{O} = 10.16$ pCt.

Durch Abdampfen gefunden . . . = 10.44 »

Die Bestimmung des Tartrats neben dem Racemat wurde nach Kenrick's Vorgang polarimetrisch ausgeführt. Das kleine Drehungsvermögen des Rubidiumtartrats wurde durch Zusatz von Ammoniummolybdat vergrössert. Die Molybdatlösung enthielt 1 g Molybdat in 5 ccm. Die Bestimmungen wurden so gemacht, dass das Filtrat auf 50 ccm verdünnt wurde. Von diesen wurden 20 ccm zur Bestimmung des Gesamtgehalts an Festkörpern in der oben beschriebenen Weise eingedampft, 10 ccm wurden mit 5 ccm Molybdatlösung auf 25 ccm verdünnt und die Drehung dieser Flüssigkeit in einem 200 mm-Rohr beobachtet. Der Gehalt an Tartrat wurde dann nach einer empirisch ermittelten Tabelle interpolirt.

Salz in 25 ccm	0.0139	0.0328	0.0513	0.2693
Drehung . .	0.32°	0.60°	0.99°	4.36°

Bemerkenswerth war noch eine Schwierigkeit, die sich anlässlich der Bestimmung der Löslichkeit des Tartratgemisches unterhalb der Umwandlungstemperatur bot. Man hat es hier mit einem labilen Zustand, resp. Uebersättigung zu thun. Es zeigte sich aber, dass der Kenrick'sche Apparat vermöge seiner absoluten Geschlossenheit gerade dazu geeignet war, derartige Bestimmungen an übersättigten Lösungen durchzuführen. Der Apparat wurde beschickt, 5 Stunden bei 70° geschüttelt, dann rasch auf 25° abgekühlt und noch 2 Stunden bei dieser Temperatur geschüttelt. Es folgt nun eine Tabelle über sämtliche bestimmte Löslichkeiten.

¹⁾ Kenrick, diese Berichte, 30, 1753.

No.	t	Ges. Menge $r + l$	r -Tartrat	l -Tartrat	Ueberschuss an r -Tartrat	Relativer Ueberschuss
I	25°	10.91				
II	25°	13.03				
III	25°	11.95	9.15	2.8	6.35	0.531
IV	25°		10.9			
III	30°	12.57	8.46	4.11	4.35	0.346
I	35°	12.63				
III	35°	12.92	7.80	5.12	2.68	0.208
I	40.4°	13.48	6.74	6.74	—	—
II	40.7°	13.46				
IV	52.5°		11.79			
II	53°	13.80				
II	54°	13.83				

Die Nummer in der ersten Columne stimmt mit der oben angegebenen Bezifferung der Löslichkeiten überein, t ist die Temperatur; dann folgt der Gesamtgehalt der Lösung an Festkörpern, dann folgen der Gehalt an r - und an l -Tartrat. Die nächsten beiden Columnen geben den Ueberschuss an r -Tartrat in den Bestimmungen III (Racemat unter Zusatz von r -Tartrat) und zwar die erstere den absoluten Ueberschuss, die zweite den relativen Ueberschuss, der durch die Formel $\frac{r-l}{r+l}$ gegeben ist. Sämmtliche Löslichkeitsangaben sind in Molekülen pro 100 Molekülen Wasser gegeben.

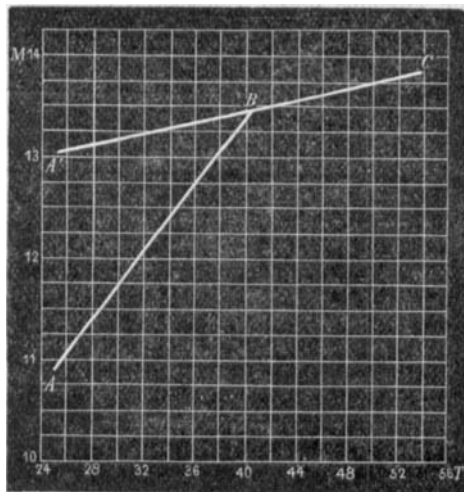


Fig. 1.

Ein Bild der Löslichkeitsverhältnisse, im Fall es sich nur um inactive Lösungen, also hier Racemat (I) und Tartratgemisch (II), handelt, erhält man in der gewöhnlichen Weise (Fig. 1), indem man

auf der Axe OT die Temperatur (Columnne 2) und auf der Axe OM die in Columnne 3 angegebenen gelösten Mengen aufträgt. Das erhaltene Bild entspricht vollständig demjenigen für die Löslichkeitsverhältnisse irgend eines Hydrats, das bei einer gegebenen Temperatur Wasser abspaltet. AB ist die Löslichkeit des wasserreicheren Hydrats, hier des Racemats, bei B der Umwandlungstemperatur weist die Kurve einen nach unten gehenden Knick auf, BC ist die Löslichkeit des wasserärmeren Hydrats, hier des wasserfreien Tartratgemisches. Die Fläche ABA' stellt das Gebiet der übersättigten Lösungen dar.

Ein übersichtliches Bild sämtlicher Löslichkeitsverhältnisse gewinnt man jedoch erst durch ein räumliches Modell. Bezeichnen wir in einem Raumkoordinatensystem die x -Axe mit der Temperatur (T) die y -Axe mit l (Gehalt der Lösung an l -Tartrat) und die z -Axe mit r (Gehalt der Lösung an r -Tartrat) und tragen die gefundenen Löslichkeitswerthe dort ein, so erhalten wir ein Raumgebilde, an welchem wir sämtliche Löslichkeitsverhältnisse des r - und l -Tartrats sowie des Racemats bequem übersehen können. Um diese Figur in der Ebene abbilden zu können, denken wir uns so aufgestellt, dass

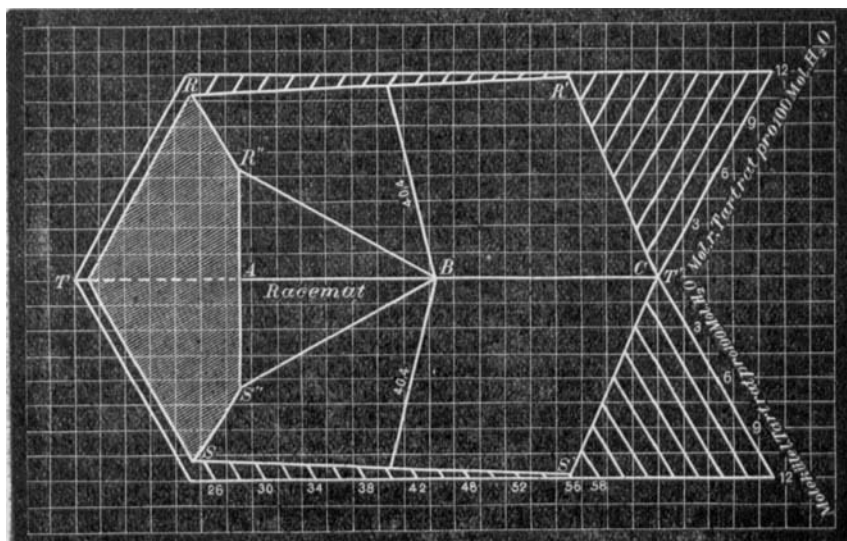


Fig. 2.

die xy und xz -Ebene einen Winkel von je 45° mit der Bildebene bilden und machen nun eine Parallelprojection so, dass wir in einem Winkel von etwa 60° in Richtung der steigenden Temperatur blicken. Wir gewinnen dadurch ein Bild, wie es etwa Figur 2 darstellt. TT' ist die Temperaturaxe, mit welcher hier AB , die Löslichkeit des

Racemats und $B'C$, die Löslichkeit des Tartratgemisches zusammenfallen. Oberhalb und unterhalb davon haben wir die Löslichkeiten von r und l -Tartrat aufgetragen und zwar sind RR' und SS' die Löslichkeiten der Tartrate. Die Linien $R'B$ und $S'B$ stellen die Löslichkeiten der Tartrate in Gegenwart von Racemat dar. Sämmtliche Linien umranden drei Flächen $RR'CBR'$, $SS'CBS'$ und $R'BS'$, welche Sättigung an resp. r -, l -Tartrat und Racemat darstellen bei wechselnder Zusammensetzung der Lösung. Machen wir einen Schnitt durch die Temperaturaxe und B , so erhalten wir die vorher besprochene Figur 1, welche die Löslichkeit des reinen Racemats und des Tartratgemisches darstellt. Wie man sieht, fallen bei der Projection des Modelles die Punkte A und A' , welche hier erheblich divergiren, zusammen.

Es zeigt sich also durch diese Arbeit einerseits, dass das Thermometer unter Umständen ein geeignetes Instrument zur Bestimmung racemischer Umwandlungspunkte ist. Andererseits zeigten sich die von Kenrick und Dawson bei der racemischen Umwandlung des Ammoniumbimalats beobachteten Löslichkeitsverhältnisse auch bei dem Fall des Rubidiumracemats vollständig bestätigt; nur waren die hierbei obwaltende Temperatur und die untersuchten Verbindungen viel leichter zugänglich, während das Bild des ganz eigenthümlichen Verhaltens durch den scharfen Knick, den die Löslichkeitscurven des Racemats und des Tartratgemisches bilden, ein viel prägnanteres war.

380. K. A. Hofmann: Reaction von Acetaldehyd und Acetessigester mit Merkurinitrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Kutscherow¹⁾ hat gezeigt, dass Acetylen beim Erwärmen mit Wasser und Quecksilberbromid den Acetaldehyd liefert. Diese Fähigkeit eines Merkurisalzes, an das Acetylen Wasser anzulagern, haben auch Travers und Plimpton²⁾ beobachtet, als sie das explosive Product aus ammoniakalischer Quecksilberoxyd-Ammoncarbonatlösung $3(C_2Hg) \cdot 1H_2O$ mit Salzsäure zersetzten. Dabei wurden ca. $\frac{2}{3}$ des Kohlenstoffes als Acetylen frei, der Rest war in Aldehyd übergegangen. Kürzlich fand ich nun, dass aus einer mit Salpetersäure angesäuerten

¹⁾ Diese Berichte 14, 1540.

²⁾ Journ. chem. soc. (1894) 65, 265.