

72. H. W. Bakhuis-Roozeboom: Löslichkeit und Schmelzpunkt als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inactive Conglomerate.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Unter den Kriterien für racemische Verbindungen ist bereits mehrmals die Aufmerksamkeit gerichtet worden auf die Löslichkeits- und auf die Schmelzungs-Erscheinungen, jedoch nicht in dem Maasse, dass die Sache principiell erledigt ist, zumal weil die dritte Kategorie, die pseudoracemischen Mischkrystalle, welche von den HHrn. Kipping und Pope ¹⁾ entdeckt wurden, dabei nicht in Betracht gezogen sind.

Ich möchte deshalb die Aufmerksamkeit der Herren, welche in diesem Gebiete arbeiten, auf folgende Betrachtungen lenken, die ich in Kurzem in ausgedehnterer Weise in der Zeitschrift für physikalische Chemie darlegen will.

1. Löslichkeit.

Mit den Gesetzen der Löslichkeitsbeeinflussung ist meistens nichts anzufangen, eben weil diese nur für verdünnte Lösungen gültig sind. Bessere Auskunft giebt die Bestimmung der Anzahl der Lösungscurven bei bestimmter Temperatur.

Die erste Untersuchung, welche hierauf hinweist, ist diejenige von Kenrick ²⁾ über das Ammoniumbimalat, jedoch sind dabei noch nicht die Lösungscurven bei constanter Temperatur bestimmt, welche geeignet sind, die Unterschiede am schärfsten zum Ausdruck zu bringen.

Aus der Phasenregel lässt sich Folgendes ableiten: Es sei *Oa* der Gehalt der Lösung gesättigt mit *D*-Körper, *Ob* der gleich grosse Gehalt der Lösung, gesättigt mit *L*-Körper bei der nämlichen Temperatur.

Durch Hinzufügung der Antipode zu der Lösung wird jede Löslichkeit geändert; man bekommt die beiden Curven *ac* und *bc*, wenn bei der betrachteten Temperatur keine racemische Verbindung sich ausscheiden kann. Die Richtung beider Curven wird bestimmt durch alle die Erscheinungen, welche in der Lösung stattfinden können, und ist daher nur insofern bestimmt,

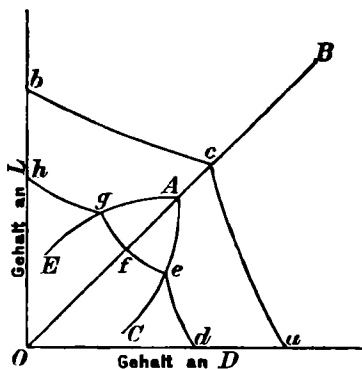


Fig. 1.

als wegen der vollkommenen Gleichwerthigkeit der beiden Antipoden die ganze Figur symmetrisch ist, sodass die Lösung *c*, welche sowohl

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 99.

²⁾ Diese Berichte 30, 1749.

mit *D*-Körper wie mit *L*-Körper gesättigt ist, gleich viel von beiden enthält, also auf der Linie *OB* liegt, die den Axenwinkel halbirt. Diese Lösung ist deshalb inactiv¹⁾, auch wenn der *D*-Körper und der *L*-Körper in ungleicher Menge am Boden liegen.

Ist bei einer anderen (in der Figur niedrigeren) Temperatur wohl eine racemische Verbindung möglich, so bekommen wir drei Löslichkeitscurven: *de*, *efg* und *gh*, von welchen die mittlere für die Verbindung gilt. Dabei stellt *f* die reine Löslichkeit der Verbindung dar, *e* und *g* diejenigen der Conglomerate von *R + D* oder *R + L*.

Ich wähle diesen Namen Conglomerat für alle Gemische zweier fester Körper, in denen sie getrennt nebeneinander bestehen, um Verwechselung mit Mischkrystallen vorzubeugen.

Bei der Umwandlungstemperatur verschwindet die mittlere Curve — Punkt *A*. Die Lösung ist hier also auch stets inactiv.

Liegt also ein inactives Conglomerat von *D + L* vor, so wird man nur eine Lösung, wie *c*, bekommen, auch bei Ueberschuss von *D* oder *L*. Liegt eine racemische Verbindung vor, so bekommt man drei Lösungen, *f*, *e* oder *g*, je nachdem man von der reinen Verbindung ausgeht oder Ueberschuss an *D* oder *L* zufügt.

Erscheinungen bei der Verdampfung.

Versuche hierüber wurden vor Kurzem durch Kipping und Pope ausgeführt²⁾. Sie hätten zu dem Ergebniss führen müssen, dass wenn keine racemische Verbindung existirt, die Verdampfung einer Lösung, die einen Ueberschuss an *D* oder *L* enthält, stets zum Punkte *c* führt. Abgesehen von einzelnen kleinen Abweichungen war dies auch der Fall bei den Natriumammoniumtartraten.

Dagegen hätten sie beim Kaliumnatriumtartrat, das bei 15° racemische Verbindung liefert, bei Ueberschuss von *D*-Salz die Lösung zum Punkte *e*, bei Ueberschuss von *L*-Salz zum Punkte *g* fortschreiten sehen müssen. Dass dies nicht der Fall war, muss nothwendig erklärt werden durch Ausbleiben des Racemats.

Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle können je nach der Grösse des Ueberschusses an *D*- oder *L*-Körper, entweder dieser oder das Racemat sein, weshalb die für diesen Unterschied von den genannten Autoren gegebene Erklärung nicht gültig ist.

Partiell-racemische Verbindungen.

Ladenburg hat zuerst eine derartige Verbindung aufgefunden und damit Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt³⁾.

D- und *L*-weinsaures Strychnin sind nun nicht mehr in Bezug auf die Löslichkeit gleichwerthig. Deshalb ist die Symmetrie der Fig. 1 aufgehoben und der Punkt *A* liegt im Allgemeinen nicht mehr auf

¹⁾ Siehe auch van t'Hoff, diese Berichte 31, 533.

²⁾ Journ. Chem. Soc. Januar 1899, 36. ³⁾ Diese Berichte 32, 50.

der Linie OB , die den Axenwinkel halbiert; es besteht daher ein Umwandlungsintervall noch unterhalb der Temperatur, bei welcher sich die partiell-racemische Verbindung in ihre Componenten zerlegt.

Es ist also ganz irrig, wenn der Autor meint, dass bei der Umwandlungstemperatur die gesättigte Lösung wieder gleichviel L - wie D -Tartrat enthalten müsste. Auch hier würde genaue Untersuchung der Lösungscurven völlige Einsicht geben.

Bei einer Temperatur, bei welcher keine Verbindung besteht, muss man nur eine Lösung erhalten bei Ueberschuss an D - und L -Salz; bei einer Temperatur, wobei das Racemat sich im Umwandlungsintervall befindet, würde man deren zwei bekommen; ausserhalb dieses drei.

Pseudoracemische Mischkrystalle.

Mischkrystalle müssen, wie ich früher gezeigt habe, nur als eine feste Phase aufgefasst werden¹⁾.

Mischkrystalle aus optischen Antipoden sind, wenn sie existiren, wohl meist in allen Verhältnissen möglich. In solchem Falle würde man nur eine Lösungskurve bekommen, in Fig. 1 die Punkte a und b oder d und h verbindend und vollkommen symmetrisch.

Besteht bei niedrigeren Temperaturen eine racemische Verbindung, dann wird dadurch die continuirliche Curve stets nur theilweise unterbrochen. Das Schema der Lösungscurven von Fig. 1 ändert sich u. A. derart, dass EA und AC in eine continuirliche Curve übergehen. Auf diesen Punkt und auf die Erscheinungen bei der Verdampfung der Lösungen kann ich hier aber nicht näher eingehen, wiewohl die Sache Interesse bietet für das Ammoniumbimalat, wobei dergleiche Mischkrystalle²⁾ von van 't Hoff beobachtet sind.

II. Schmelzpunkte.

Bis jetzt besteht die Meinung, dass, wenn ein inactiver Körper höheren Schmelzpunkt aufweist, als der D - und L -Körper, dies ein Beweis ist für die racemische Natur. Dagegen besteht Unsicherheit, wenn sein Schmelzpunkt gleich hoch oder niedriger gelegen ist.

Die vollständige Bestimmung der Schmelzcurven kann wieder vollkommene Sicherheit geben.

Besteht weder eine Verbindung noch Mischkrystalle, so muss nach den Ergebnissen, welche aus der Phasenregel abgeleitet sind, folgender Schmelztypus auftreten, siehe Fig. 2.

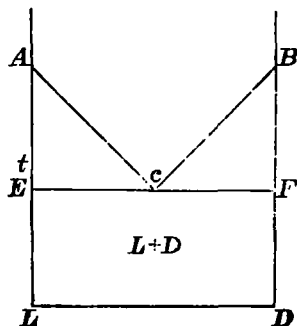


Fig. 2.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 504.

²⁾ Diese Berichte 31, 529.

Auf der horizontalen Axe sind die Mischungsverhältnisse von L und D aufgetragen, auf der verticalen die Temperatur.

A und B sind dann die gleich hoch liegenden Schmelzpunkte von L und D . AC ist die Erstarrungcurve von flüssigen Mischungen, welche L absetzen; BC diejenige für Mischungen, welche D absetzen. Jede Mischung erstarrt zuletzt in C zu einem inactiven Conglomerat von L und D , weil die Figur symmetrisch ist.

Giebt es dagegen eine racemische Verbindung, so sind die zwei Typen Figur 3 und 4 möglich.

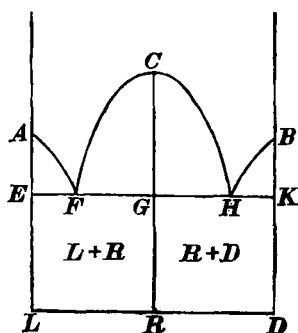


Fig. 3.

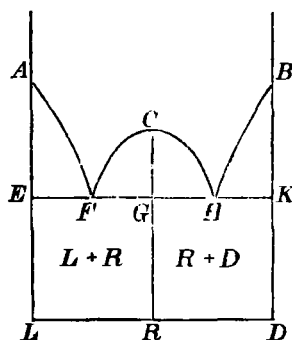


Fig. 4.

Hierin ist C der Schmelzpunkt der racemischen Verbindung, welcher in Fig. 3 höher, in Fig. 4 niedriger gelegen ist als die Schmelzpunkte A und B .

Die Erstarrung führt aber jetzt, dessen ungeachtet, stets zu drei Curven, deren mittlere zwei Aeste aufweist. Dadurch wird die Existenz der racemischen Verbindung völlig sichergestellt.

Giebt es endlich eine continuirliche Reihe Mischkrystalle, so wird man nur eine Erstarrungcurve bekommen, welche nicht — wie Kipping und Pope meinen — in der hier gegebenen Darstellung eine horizontale Linie bildet zwischen A und B , aber sehr wohl ein Maximum oder Minimum aufweisen kann, welches dann wieder bei 50 pCt. liegt. Ich glaube sogar aus ihren schönen Untersuchungen schliessen zu können, dass dieser Fall beim Camphersulfonsäurechlorid vorliegt. Ebenso vielleicht beim Carvontribromid von Wallach.

Nach diesen Betrachtungen liefert entweder höherer oder niedriger Schmelzpunkt keine Entscheidung über die Natur eines inactiven Körpers, sondern nur das Studium der ganzen Erstarrungcurve.

Eine Curve gilt für Mischkrystalle, zwei für ein inactives Conglomerat, drei für racemische Verbindung.

Wie diese Erstarrungserscheinungen sich ändern, wenn racemische Verbindung, Conglomerat und Mischkrystalle sich in einander

umwandeln, hierfür muss ich auf die oben angedeutete ausführliche Abhandlung verweisen.

Ich beschäftige mich eben mit Versuchen, um diese Gesetze an geeigneten Beispielen zu verificiren, und möchte die Herren Collegen, die über geeignetes Versuchsmaterial verfügen, bitten, die angedeuteten Versuche anzustellen oder mir dazu das Material zu überlassen.

Amsterdam; 12. Februar.

73. O. Emmerling: Zur Kenntniss des Sorbosebacteriums.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. März.)

G. Bertrand¹⁾ hat die interessante Beobachtung gemacht, dass ein Spaltpilz den im Saft der Vogelbeere (*Sorbus aucuparia*) vorkommenden Sorbit zu Sorbose oxydirt. Derselbe Mikrobe, den er »Sorbosebacterium« genannt hat, verwandelt auch Glycerin in Dioxyaceton, worauf Bertrand eine praktische Darstellung des letzteren gegründet hat. Er sprach dabei die Vermuthung aus, dieser Pilz sei vielleicht identisch mit dem von Brown²⁾ beschriebenen, in der Essig-fabrication auftretenden Bacterium xylinum. Letzteres ist leicht zugänglich, und da Hr. Bertrand mir eine Cultur seiner Mikroben freundlichst überliess, konnte ich eine Vergleichung vornehmen und bin in der Lage, Bertrand's Vermuthung zu bestätigen. Morphologisch wie biologisch stimmen beide überein.

Bei dieser Gelegenheit habe ich die Pilze noch nach einer andern Richtung untersucht. Auf geeigneten Nährflüssigkeiten, z. B. Bier, wachsen sie sehr üppig und bedecken in Folge ihrer ganz ausgesprochenen Neigung, Zoogloen zu bilden, die Oberfläche mit einer zähen, lederartigen Haut, welche nicht selten mehrere Centimeter stark wird.

Brown hat nun s. Z. angegeben, diese Zoogloämasse bestehe aus einer celluloseartigen Substanz. Wenn man dieselbe gründlich mit Alkali, Säure, Alkohol und Aether reinigt, so schrumpft sie zu einer dünnen pergamentähnlichen Membran von bedeutender Festigkeit zusammen. Sie ist jedoch in Kupferoxydammoniak nur wenig löslich und enthält noch zwischen 2 und 3 pCt. Stickstoff. Es lag nahe, an die Winterstein'schen³⁾ Beobachtungen zu denken, nach welchen die höheren Pilze ausser Cellulose eine chitinartige oder mit Chitin identische Substanz enthalten.

¹⁾ Compt. rend. 126, 842, 984.

²⁾ Chem. Soc. 20, I, 638.

³⁾ Diese Berichte 27, 3113; 28, 167.