

V. *Zur Thermochemie der Rechts- und Linksweinsäure; von Hans Jahn.*

Schon Pasteur hat darauf hingewiesen, dass die Weinsäure sich vorzugsweise mit Basen von entgegengesetzter optischer Activität zu schön krystallisirenden Verbindungen vereinigt. So gibt das Asparagin ein gut krystallisirendes Linkstartrat, während das Rechtstartrat zu einem Gummi eintrocknet.

Bremer hat auf dieses Verhalten eine Methode zur Spaltung der Traubensäure in ihre beiden Componenten begründet, die leichter und sicherer zum Ziele führt, als die bis dahin fast ausschliesslich gebräuchliche, welche auf der Krystallisation des traubensauren Ammoniaknatriumsalzes beruht.

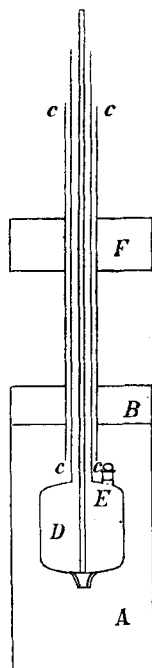
Löst man moleculare Mengen von Traubensäure und krystallisirtem Cinchonin in heissem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten vorzugsweise das Linkstartrat des Cinchonin in schönen concentrisch gruppirten Nadeln heraus. Man krystallisirt dieses Salz ein oder zwei Mal aus siedendem Alkohol um, in welchem das Linkstartrat schwer, das Rechtstartrat dagegen sehr leicht löslich ist, um das erstere im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten. Um daraus die Weinsäure abzuscheiden, zerlegt man das Salz mit Bleiacetat, filtrirt das ausgeschiedene Bleitartrat ab, wäscht es sorgfältig aus und zersetzt es mit Schwefelwasserstoff.

Die Spaltung der Traubensäure in die beiden Weinsäuren geht schon beim Auflösen der ersteren in Wasser vor sich. Mischt man innerhalb eines Calorimeters die gelösten Weinsäuren in molecularen Mengen, so beobachtet man keinerlei Wärmetönung.

Ich habe diese schon vor längerer Zeit von Berthelot und Jungfleisch beobachtete Thatsache vollständig bestätigt gefunden.

Ich bediente mich bei meinen Wärmemessungen des Bunsen'schen Eiscalorimeters. Zur Mischung der beiden

Lösungen benützte ich sowohl bei diesen als bei den später zu besprechenden Neutralisationsversuchen einen kleinen Apparat, der sich sehr gut bewährt hat, und dessen Beschreibung daher hier ihren Platz finden möge. *A* (s. Fig.) ist ein unten zugeschmolzenes Glasrohr, welches durch den durchbohrten Gummistopfen *B* verschlossen ist. Durch die Bohrung des Stopfens ist das weite Glasrohr *c* geführt, in welchem der lange Stiel des Gefässes *D* sich auf und ab bewegen lässt. Dieses Gefäss hat einen konischen, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbaren Ansatz. An dem Glasstöpsel ist ein langer Glasstab angelöthet, der wie der Stiel des Gefässes *D* aus dem Glasrohr *c* hervorragt. Der Gummistopfen *F* verschliesst das Aufnahmegefäss des Calorimeters.



Um den Apparat für den Versuch herzurichten, füllt man in die Röhre *A* die eine Flüssigkeit, in das Gefäss *D* die zweite und taucht die ganze Vorrichtung, während man das Gefäss *D* über dem Flüssigkeitsniveau in *A* schwebend erhält, in das Calorimeter. Nachdem die Temperaturunterschiede sich ausgeglichen haben, lüftet man den konischen Ansatz des Gefässes *D* verschliessenden Glasstöpsel und senkt dann das Gefäss in die Flüssigkeit ein. Behufs vollständiger Mischung der beiden Flüssigkeiten rührt man durch Drehen des Gefässes *D* oder man hebt und senkt das letztere einige Male, sodass durch das wiederholte Ausfliessen der Flüssigkeit die Mischung beschleunigt wird.

Man erhält auf diese Weise mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen sehr brauchbare Resultate.

So bestimmte ich die Neutralisationswärme der verdünnten Essigsäure mit verdünnter Natronlauge zu:

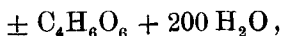
I)	13,608	} Cal.
II)	13,637	
Mittel	13,623	

während Thomsen

13,395 Cal.

gefunden hatte. Die kleine Differenz rührt offenbar daher, dass sich meine Zahl auf 0° C., Thomsen's dagegen auf 18° C. bezieht.

Für die Bestimmung der Mischungswärme der beiden Weinsäuren benützte ich Lösungen von der Zusammensetzung:



und zwar wurden bei jedem Versuche je 10 ccm dieser Lösungen mit einander gemischt. Die Resultate der beiden Versuche waren:

$$(+ \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \text{ aq}, - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \text{ aq}) = \left. \begin{array}{l} - 0,10 \\ - 0,09 \end{array} \right\} \text{Cal.}$$

Die beobachteten Wärmetönungen sind so gering, dass sie vernachlässigt werden können, die Beobachtung von Berthelot und Jungfleisch ist daher vollständig bestätigt. Die Traubensäure verhält sich mithin wie gewisse Doppelsalze, die auch nur im festen Zustande existiren, sich aber in ihre Componenten zerlegen, sowie sie in Lösung gebracht werden.

Die eingangs erwähnten Beobachtungen über das Verhalten der beiden Weinsäuren gegenüber optisch activen Basen legten den Gedanken nahe, ob nicht mit Hülfe des Calorimeters Energieunterschiede nachzuweisen wären, je nachdem die betreffende Basis mit der gleich oder entgegengesetzt drehenden Basis neutralisirt wird.

Ich habe zunächst Versuche mit dem stark linksdrehenden Morphin ausgeführt. Bei der Unlöslichkeit des Morphin in Wasser musste der Umweg gewählt werden, dass man das gelöste Tartrat mit Natronlauge im Calorimeter zerlegte, und zwar wurde ein Ueberschuss von Natronlauge angewendet, sodass sich das ursprünglich ausgeschiedene Morphin wieder vollständig löste. Hatte das Morphin, wie man vermuthen konnte, für die Rechtsweinsäure eine grössere Neutralisationswärme, wie für die Linksweinsäure, so musste bei der Zersetzung des Rechtstartrates eine kleinere Wärmemenge entwickelt werden, wie bei der des Linkstartrates.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Rechtstartrat			Linkstartrat		
I)	32,78	} Cal.	I)	33,39	} Cal.
II)	32,74		II)	33,62	
Mittel	32,76		Mittel	33,51	

Diese Versuche schienen in der That zu Gunsten der früher erörterten Voraussetzung zu sprechen. Allein die Energiedifferenz, die an und für sich schon gering ist, war umsoweniger beweisend, als die Reindarstellung des Linkstartrates wegen der grossen Löslichkeit des Salzes nicht leicht ist. Eine geringe Verunreinigung des Salzes mit Weinsäure könnte die Verschiedenheit der Zersetzungswärme herbeigeführt haben.

In Anbetracht dieser Umstände hielt ich es sogar für wahrscheinlicher, dass die Neutralisationswärmen der beiden Säuren gleich gross seien. Versuche mit Nicotin, die um so beweisender waren, als die Neutralisationswärmen direct gemessen werden konnten, haben diese Annahme bestätigt. Die Resultate dieser Versuche waren folgende:

Rechtswinsäure			Linkswinsäure		
I)	5,23	} Cal.	I)	5,07	} Cal.
II)	5,15		II)	5,12	
Mittel	5,19		Mittel	5,10	

Das stark linksdrehende Nicotin hat also für die beiden Weinsäuren dieselbe Neutralisationswärme. Die vermutheten Energiedifferenzen bestehen mithin nicht, sodass die Möglichkeit der Trennung der beiden Weinsäuren mit Hülfe der optisch activen Basen nur auf die verschiedene Löslichkeit der beiden Tartrate zurückzuführen ist. Dadurch wird auch die merkwürdige Beobachtung von Bremer verständlich, dass bei der Spaltung der inactiven Aepfelsäure durch Cinchonin immer das rechtsäpfelsaure Cinchonin zuerst auskrystallisirt.

Berlin, März 1891.