

Aufsaugen ebenfalls mit Lösung angefüllt und so ein durch Krystallaufzehrung und Bildung veranlasster Strom ermöglicht. Die auf diese Weise ausserordentlich beschleunigte Umwandlung liess sich sehr scharf an zwei Mohrschen Wagen verfolgen, an deren Balken die Eimerchen hingen. Die bis unterhalb 0° fortgesetzten Beobachtungen ergaben immer, dass sich das Racemat auf Kosten des Gemisches entwickelt. Um schliesslich die Frage beantworten zu können, ob die gesuchte Umwandlung unterhalb oder oberhalb der kryohydratischen Temperatur lag, war diese zunächst zu bestimmen. War auch da noch die Löslichkeit der Tartratmischung die grössere, so musste deren kryohydratischer Punkt auch tiefer als derjenige des Doppelracemats liegen. Die Messungen in einem kleinen Beckmannschen Apparat brachten in diese Frage volle Klarheit.

Der kryohydratische Punkt der Tartratmischung liegt bei -6.42°

„ „ „ des Doppelracemats „ „ -6.33°

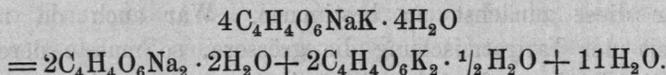
Dass dementsprechend die erstere Lösung eine instabile, an Doppelracemat übersättigte, war, ergab sich aus der während des Versuchs öfters eintretenden Umwandlung, die ein jedesmaliges Ansteigen der Temperatur um 0.1° zur Folge hatte. In diesen Fällen fand man auch unter dem Mikroskope an Stelle der rechtwinkligen Seignettekristalle die Formen des Racemats. Aus der äusserst geringen Differenz der beiden kryohydratischen Punkte geht übrigens hervor, dass die Umwandlungstemperatur nicht weit unter -6° liegen kann.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass durch das verschiedene Verhalten des Natriumammonium- und Natriumkaliumtartrates die Frage klargelegt wird, weshalb sich zur Spaltung der Traubensäure speziell das erstere Salz eignet. Im letzteren Falle ist die Zerlegung nur möglich, falls die Bildung von Doppelracemat unter Beobachtung der für übersättigte Lösung üblichen Vorsichtsmassregeln vermieden wird. Wenn man dieselben innehält und die Lösung unter abwechselndem Eintragen eines Links- und Rechtskrystalles allmählich einengt, geht die Spaltung ebenfalls glatt von statten.

3. Die Seignettesalze.

Dasselbe analoge Verhalten, welches Natriumammonium- und Natriumkaliumracemat zeigen, finden wir auch bei den Seignettesalzen, doch beschränken sich hier die Umwandlungserscheinungen auf den Zerfall in die Einzeltartrate, da von einer Spaltung in entgegengesetzt aktive Verbindungen nicht die Rede sein kann. Die Hauptergebnisse der Untersuchungen sind kurz folgende.

Das Natriumkaliumtartrat ($C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$) führt schon beim Krystallisieren in etwas erhöhter Temperatur zur Ausscheidung des prismatischen Natriumtartrats ($C_4H_4O_6Na_2 \cdot 2H_2O$) und zeigt dem entsprechend bei 55° im Dilatometer unter teilweiser Schmelzung eine Umwandlung, welche auch nach absichtlichem Zusatz von Natrium- und Kaliumtartrat bei derselben Temperatur stattfindet. Diese Umwandlung beruht demnach auf einem Zerfall in die beiden Einzelsalze und geht nach der Gleichung vor sich:



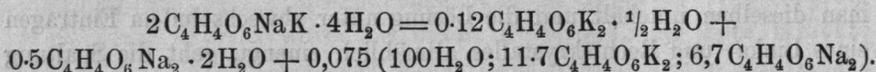
Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:
100 Mol. H_2O enthalten:

	I.		II.			III.		IV.	
	18°	38°	20.9°	38°	50°	26.6°	48.3°	59.7°	80°
Mol. $Na_2C_4H_4O_6$	2.38	4.2	4.3	4.63	5.61	1	3.48	7.77	12.57
Mol. $K_2C_4H_4O_6$	2.38	4.2	1.57	4.15	7.41	11.23	11.7	11.71	12.33

Es beziehen sich:

- I. Auf die Löslichkeit des Seignettesalzes allein;
- II. „ „ „ dessen Mischung mit Natriumtartrat;
- III. „ „ „ „ „ „ Kaliumtartrat;
- IV. „ „ „ der beiden Tartrate.

Die Löslichkeit bei 55° lässt sich durch eine kleine Extrapolation ermitteln, und zwar für den Gehalt an Kaliumtartrat am besten aus III oder IV, welche 11.7 $K_2C_4H_4O_6$ auf 100 H_2O als wahrscheinlichen Wert ergeben. Ganz analog erhält man aus II und IV den Natriumtartratgehalt zu 6.7 $Na_2C_4H_4O_6$ auf 100 H_2O . Die Umwandlungsgleichung gestaltet sich also unter Berücksichtigung dieser Daten folgendermassen:

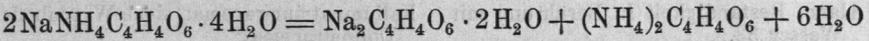


Aus diesen Beobachtungen lässt sich ebenfalls der Umfang des Umwandlungsintervalls bestimmen, das bekanntlich mit der teilweisen Zersetzung durch Wasser anfängt und in der vollständigen Umwandlung sein Ende erreicht. Schon wenig oberhalb 38° enthält die an Seignettesatz und Natriumtartrat gesättigte Lösung beide Tartrate im Verhältnis ihrer Molekulargewichte:

$$\text{Bei } 38^\circ \text{ verhält sich } K_2C_4H_4O_6 : Na_2C_4H_4O_6 = 4.15 : 4.63 = 0.896. \\ \text{„ } 50^\circ \text{ „ „ „ „ „ „ } = 7.41 : 5.61 = 1.321.$$

Das gesuchte Verhältnis 1:1 wird also bei etwa 41° liegen und oberhalb dieser Temperatur ist die an Seignettesalz allein gesättigte Lösung in Bezug auf das Natriumtartrat bereits übersättigt, das Seignettesalz löst sich demnach unter teilweiser Abspaltung von Natriumtartrat.

Schliesslich sei noch hinzugefügt, dass die analoge Umwandlung des Ammoniumseignettesalzes nach der Gleichung:



bei 59° stattfindet.