

### Dritte Abteilung.

## III. Spezielles und Angewandtes.

Während in den beiden vorhergehenden Abteilungen die theoretischen Anschauungen und die Untersuchungsmethoden abgehandelt wurden, sollen in diesem Abschnitte die Resultate ausführlicher zusammengestellt werden, welche sich bei der Untersuchung einiger wegen ihrer Spaltungserscheinungen besonders wichtiger Doppelsalze ergaben. Um eine klare Übersicht zu gewinnen, ist es zweckmässig, das Beobachtungsmaterial in zwei Abschnitten zu betrachten, je nachdem die betreffenden Körper dem Gebiete der anorganischen oder organischen Chemie angehören. Einerseits entspricht diese Anordnung der grösseren Trägheit, mit der sich die Umwandlung an den organischen Verbindungen vollzieht, und anderseits der meistens grösseren Verschiedenartigkeit der Richtungen, nach welchen die Reaktion in diesem Falle verlaufen kann. Soweit die bisher untersuchten Fälle ein Urteil erlauben, scheinen im Bereich der anorganischen Chemie die Umwandlungen bedeutend schneller vor sich zu gehen, während das Studium der organischen Körper durch eine eigentümliche Trägheit oft ausserordentlich erschwert wurde. Ferner giebt es gewisse Umwandlungserscheinungen, die eben nur an den Kohlenstoffverbindungen beobachtet werden können, wie z. B. die Spaltung inaktiver racemischer Komplexe. Schliesslich passt sich diese Behandlungsweise auch ganz gut dem Entwicklungsgange an, den die auf physikalisch-chemischem Gebiete gewonnenen Anschauungen und Methoden durchlaufen. Während sich diese in der anorganischen Chemie bereits geltend gemacht haben und immer mehr an Bedeutung gewinnen, wird vielleicht auch die Zeit nicht mehr fern sein, in der das Studium der Umwandlungserscheinungen zur Erforschung der Kohlenstoffverbindungen etwas beitragen kann.

### A. Umwandlungserscheinungen auf anorganischem Gebiet.

Es sollen hier diejenigen Untersuchungen ausführlicher besprochen werden, welche sich nach Feststellung der Umwandlungserscheinung auch noch auf das ganze Verhalten und die Existenzbedingungen des Doppel-

salzes und seiner Spaltungsprodukte erstreckten und so unsere Kenntnisse von diesen Vorgängen wesentlich erweiterten. Eine Hauptrolle muss hierbei selbstverständlich die Bestimmung der Löslichkeit und der Maximaltension spielen, da mit Hilfe dieser Daten die umfassende Frage in weitgehender Weise beantwortet werden kann: Was entsteht, falls bei gegebener Temperatur die Bestandteile eines innerhalb des Untersuchungsgebietes sich umwandelnden Doppelsalzes, in willkürlich gewählten Verhältnissen, mit einer bekannten Wassermenge zusammengebracht werden? Bildet sich unter diesen Umständen eine Lösung, so lässt sich deren Konzentration und Dampfdruck ermitteln, und das Untersuchungsgebiet schliesst dann einerseits mit der Eisbildung im kryohydratischen Felde und andererseits mit der Siedegrenze ab. Man kann natürlich diese Grenze auch überschreiten, doch haben diese etwas abseits liegenden Zustände für die untersuchten Doppelsalze kaum ein neues fundamentales Interesse. An zwei speziell zu behandelnden Salzen, dem Kupferkaliumchlorid und dem Schönit, sollen diese Verhältnisse näher erläutert werden.

Da die Löslichkeitsbestimmungen im allgemeinen ziemlich zeitraubend sind, ist es angemessen, deren Zahl unter Berücksichtigung der betonten Gesetzmässigkeiten möglichst einzuschränken. In erster Linie wird man von dem Satz Gebrauch machen, dass sich bei der Umwandlungstemperatur die Kurven der bereits mehrfach erwähnten drei gesättigten Lösungen, des Doppelsalzes mit je einem der Einzelsalze einerseits und der beiden Einzelsalze andererseits, in einem Punkte schneiden, und dass daher eine bei dieser Temperatur ausgeführte Bestimmung einen dreifachen Wert hat (vergl. S. 52). Ferner liegt in Bezug auf den Kurvenverlauf bei der Umwandlungstemperatur ein nicht unwesentlicher Satz vor, der zum ersten Male in Meyerhoffers Abhandlung<sup>1)</sup> ausgesprochen wurde:

„Der Knick, d. h. die plötzliche Änderung in der Löslichkeitszunahme bei der Umwandlungstemperatur, zeigt sich nur an demjenigen Körper, der unter diesen Umständen zum Verschwinden kommt.“

Auf den bereits mehrfach zum Beispiel gewählten Zerfall des Doppelsalzes  $(Z)_2M_1M_2$  angewendet, besagt dieser Satz, dass sich beim Übergang der Kurve für Doppelsalz und das Einzelsalz  $ZM_1$  zu derjenigen der beiden Einzelsalze  $ZM_1$  und  $ZM_2$  der scharfe Knick im Gehalt an  $ZM_2$  und nicht an  $ZM_1$  zeigt, weil letzteres Salz auf dem Boden des Gefässes verbleibt. Dieses Verhalten ist insoweit selbstverständlich, als für ein

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 118.

Salz, welches keine sonstige Veränderung erfährt, ebensowenig ein direkter Grund vorliegt, bei einer Umwandlungstemperatur eine Abänderung in der Löslichkeitszunahme zu erleiden, wie für einen am Boden liegenden Fremdkörper. Experimentell hatte dieser Satz schon in den bereits vorliegenden Untersuchungen von van Deventer und Roozeboom (S. 52) über die Löslichkeit des Astrakanits seine Bestätigung erhalten. Geht man von der Kurve der an Magnesium- und Natriumsulfat gesättigten Lösung zu derjenigen des Astrakanits mit Natriumsulfat über, so steigt der Gehalt an Natriumsulfat mit der Temperatur ganz stetig an, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

Auf 100 Mol Wasser kommen:

Temp.	Mol. $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	2.16	
22°	(2.89)	0.21
22°	2.95	
24.5°	3.45	0.2

während der Gehalt an Magnesiumsulfat einen schroffen Knick zeigt:

Temp.	Mol. $\text{MgSO}_4$	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	4.57	
22°	(4.63)	+ 0.02
22°	4.7	
25.5°	3.62	- 0.43

Geht man hingegen von der Einzelsalzkurve zu derjenigen für Astrakanit mit Magnesiumsulfat über, dann steigt die Löslichkeit des Magnesiumsulfats gleichmässig an:

Temp.	Mol. $\text{MgSO}_4$	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	4.57	
22°	(4.63)	0.02
22°	4.63	
24.5°	4.76	0.05

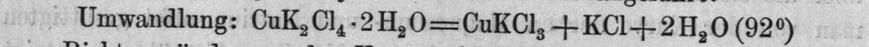
während sich jetzt beim Natriumsulfat der Knick zeigt:

Temp.	Mol. $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Löslichkeitszunahme für 1°
18.5°	2.16	
22°	(2.89)	+ 0.21
22°	2.85	
24.5°	2.68	- 0.07

Dieser Satz, der aus Meyerhoffers Arbeit wieder hervorging, findet auch in den theoretischen Erörterungen (S. 23) seine Bestätigung, doch mit dem Unterschied, dass die Löslichkeit eines Salzes, wenn es auf dem Boden des Gefässes verbleibt, bei der Umwandlungstemperatur eine kleine Richtungsänderung erleiden kann, die jedoch in einem der Hauptänderung

entgegengesetzten Sinne verläuft, welche ihrerseits immer in einer Abnahme des Löslichkeitszuwachses besteht. Diese feine Differenz drückt sich in obigen Daten nicht aus, ist aber in den Angaben Meyerhoffers<sup>1)</sup> enthalten. In der späteren Arbeit von van der Heide<sup>2)</sup> fällt sie wieder weg, sodass sie praktisch vorläufig kaum in Betracht kommt.

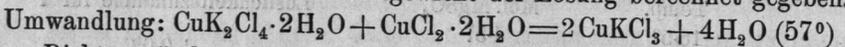
Die Beobachtungen Meyerhoffers seien hier angeführt:



Richtungsänderung der Kurven für die gesättigten Lösungen von  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit KCl (System I) und  $\text{CuKCl}_3$  mit KCl (System II).

	Temp.	KCl	Zunahme pro 1°	$\text{CuCl}_2$	Zunahme pro 1°
System I	79.1°	14.2	0.11	16.8	0.18
	90.5°	15.4		18.8	
System II	93.7°	15.6	0.12	19.4	0.06
	98.8°	16.2		19.7	

Da KCl am Boden verbleibt, findet sich der Hauptknick im Kupferchloridgehalt, während der Chlorkaliumzuwachs eine kleine Zunahme zeigt. Die Mengen der betreffenden Salze sind in Prozenten des an Metall gebundenen Chlors auf das Gesamtgewicht der Lösung berechnet gegeben.



Richtungsänderung der Kurven für die gesättigten Lösungen von  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (System III) und  $\text{CuCl}_3\text{K}$  mit  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (System IV).

	Temp.	KCl	Zunahme pro 1°	$\text{CuCl}_2$	Zunahme pro 1°
System III	39.6°	4.9	+ 0.1	23.2	0.068
	52.9°	6.2		24.1	
System IV	60.2°	6.6	- 0.025	24.6	0.073
	72.6°	6.3		25.5	

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  verbleibt am Boden. Der Hauptknick zeigt sich also im Kaliumchloridgehalt, während der Chlorkupferzuwachs eine kleine Zunahme erfährt.

Unter Berücksichtigung der eben besprochenen Gesetzmässigkeiten wollen wir uns nun ausführlich mit den Beobachtungen beschäftigen, die speziell am Kaliumkupferchlorid und Kaliumastrakanit resp. Schönit gemacht wurden.

### 1. Das Kaliumkupferchlorid ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>3)</sup>

Die Umwandlung. Die schönen blauen Krystalle des Kaliumkupferchlorids färben sich beim Erwärmen auf 100° braun und gleichzeitig werden sie feucht. Dieser Versuch wird am zweckmässigsten in einem

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 119.    <sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 428.

<sup>3)</sup> Meyerhoffer. Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 336; 5, 97. Vriens l. c. 7, 194.

zugeschmolzenen Rohre ausgeführt, um jedem Krystallwasserverlust vorzubeugen. Wird die Erscheinung in der auf S. 35 beschriebenen Weise unter dem Mikroskop beobachtet, so findet man, dass sich die ursprünglich gut ausgebildeten blaugrünen Tafeln (Fig. 41) in feine braune Nadeln verwandeln, denen bisweilen kleine Chlorkaliumwürfel beigemischt sind (Fig. 42). Beim Erkalten treten an mehreren Stellen wieder kleine Doppelsalzkrystalle auf, die auf Kosten der braunen Nadeln und Chlorkaliumwürfel schnell nach allen Richtungen hin wachsen.

Zunächst handelte es sich darum, die braunen Nadeln zu isolieren. Da der Zerfall des Doppelsalzes unter Wasserabscheidung vor sich geht, wurde die Anwendung wasserentziehender Mittel versucht, und zwar eignete sich für diesen Zweck der Eisessig am besten. Das Doppelsalz löst sich darin beim Erwärmen unter Braunfärbung auf, und beim Erkalten scheiden sich granatrote Nadeln ab, die heiss abfiltriert und zunächst im Dampftrichter und später im Luftbade bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurden. Die Analyse ergab die Formel  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$  und wurde diesem neuen Doppelsalz der Name Cuprikaliumchlorid im Gegensatz zum ursprünglichen Cupribikaliumchlorid beigelegt. Die Darstellungsweise dieses Salzes lässt sich übrigens bedeutend vereinfachen, wenn man Kupfer- und Kaliumchlorid im Verhältnis  $\text{CuCl}_2 : \text{KCl}$  entweder in Eisessig löst oder auch beide Salze einfach zusammenschmilzt.

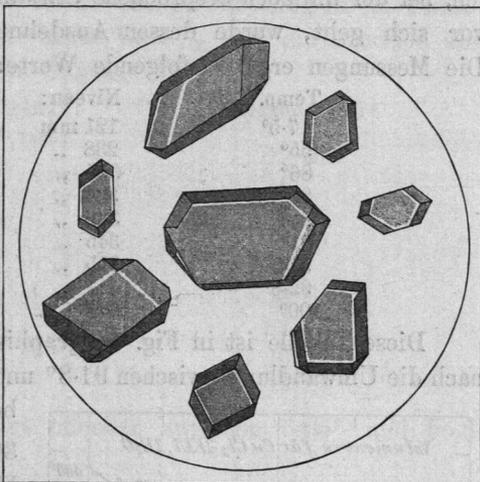


Fig. 41.

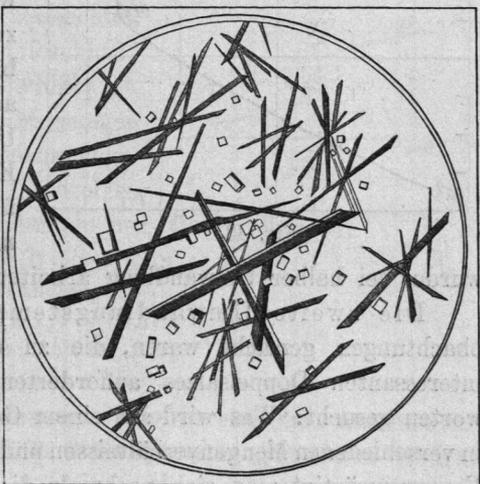
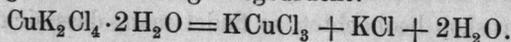


Fig. 42.

Diesen Beobachtungen entsprechend, wird die vorliegende Umwandlung durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung wird noch dadurch erhöht, dass ein Gemisch von  $\text{CuKCl}_3$ ,  $\text{KCl}$  und  $2\text{H}_2\text{O}$  zu einer festen blauen Masse erstarrt, aus deren Lösung bei  $100^\circ$  die beiden Salze  $\text{CuKCl}_3$  und  $\text{KCl}$  nebeneinander auskristallisieren.

Die Umwandlungstemperatur. Um die Temperatur festzustellen, bei der die eben besprochene Umwandlung des Cupribikaliumchlorids vor sich geht, wurde dessen Ausdehnung im Dilatometer beobachtet. Die Messungen ergaben folgende Werte:

Temp.	Niveau:	Steigerung pro $1^\circ$ :
$7.5^\circ$	121 mm	
$55^\circ$	238 "	3 mm
$86^\circ$	325 "	3 "
$89^\circ$	334 "	3 "
$90^\circ$	339 "	5 "
$91^\circ$	345 "	6 "
$91.8^\circ$	355 "	13 "
$92.8^\circ$	457 "	102 "
$100^\circ$	482 "	4 "

Diese Tabelle ist in Fig. 43 graphisch dargestellt, und findet demnach die Umwandlung zwischen  $91.8^\circ$  und  $92.8^\circ$ , rund bei  $92^\circ$  statt, d. h.

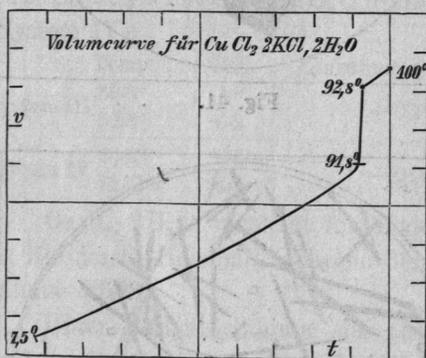


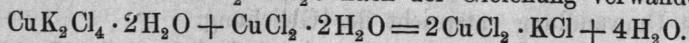
Fig. 43.

bei einer Temperatur, die mit einer ganz auffallenden Volumzunahme verbunden ist. Die sich bereits von  $89^\circ$  ab steigende Ausdehnung, welche etwas grösser als die normal zu erwartende ist (zwischen  $89^\circ$  bis  $90^\circ$  z. B. 5 statt 3 etc.), weist auf geringe Verunreinigungen des Untersuchungsobjektes hin. Der Einfluss solcher Fremdkörper tritt übrigens bedeutend zurück, wenn man, wie auf S. 38 beschrieben

wurde, bei halber Umwandlung arbeitet.

Die zweite Umwandlungstemperatur. Nachdem diese Beobachtungen gemacht waren, die zu einem weiteren Studium dieses interessanten Doppelsalzes aufforderten, wurde die Frage zu beantworten gesucht: Was wird aus einem Gemisch von  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen? Vergegenwärtigt man sich nochmals die oben erwähnten Erscheinungen, so liegt der Gedanke nahe, dass diese Umwandlung notwendiger Weise

noch eine zweite bedingt, da sie einer dem Schmelzen vergleichbaren teilweisen Verflüssigung entspricht, deren Temperatur, wie immer, durch Fremdkörper erniedrigt wird. Nun ist bei  $93^\circ$  von den hier in Betracht kommenden Verbindungen  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{KCl}$  vorhanden, während  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fehlt. Es kommt daher jetzt darauf an, die Temperatur zu bestimmen, bei der sich  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CuKCl}_3$  bei Anwesenheit von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nach der Gleichung verwandelt:



Zu diesem Zwecke wurde die entsprechende Mischung in ein Dilatometer gebracht unter Zusatz von etwas  $\text{CuKCl}_3$ , um die Reaction einzuleiten. Die Messungen ergaben folgende Werte:

Temp.	Niveau	Steigung pro $1^\circ$
$38,4^\circ$	40 mm	
51,8	200	12 mm
53,6	227	15
54,6	248	21
55,6	500	252
56,2	509	15
57,6	529	14
58,6	540	11
62,6	603	16
65,6	642	13

Die Umwandlungstemperatur liegt offenbar zwischen  $54,6^\circ$  und  $55,6^\circ$  also rund bei  $55^\circ$ .<sup>1)</sup>

Sowohl die bei  $92^\circ$  vor sich gehende, wie auch die zuletzt beschriebene Umwandlung werden nach einander beobachtet, wenn das Dilatometer mit Kupferchlorid und Doppelsalz im Überschuss beschickt ist. Die auf diese Weise ausgeführten Messungen sind in Figur 44 graphisch zusammengestellt und zwar entsprechen die einzelnen

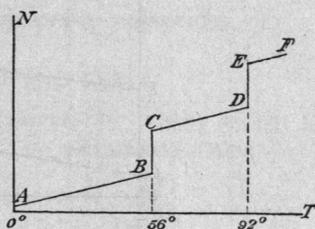


Fig. 44.

Kurvenabschnitte folgenden Mischungen bez. Umwandlungen:

- AB  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- BC Erste Umwandlung ( $56^\circ$ )
- CD  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CuKCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- DE Zweite Umwandlung ( $92^\circ$ )
- EF  $2\text{CuKCl}_3 + \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Die Löslichkeitsbestimmung. Wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, ist es zweckmässig für diese Bestimmung zunächst die Um-

<sup>1)</sup> Bei einer späteren thermometrischen Bestimmung stellte sich die Temperatur  $56^\circ$  als richtiger heraus.

wandlungstemperatur zu wählen, weil bei dieser mehrere Löslichkeiten zusammenstossen.

Diese Bestimmung bei 56° ergab:

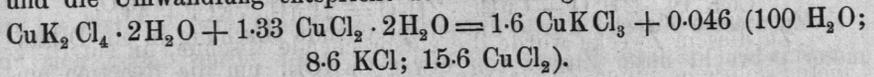
24.5 % der Lösung: Chlor an Kupfer gebunden,

6.7 % „ „ „ „ Kalium „

Die Lösung hat demnach dort die Zusammensetzung:

100 H<sub>2</sub>O; 8.6 KCl; 15.6 CuCl<sub>2</sub>,

und die Umwandlung entspricht der Gleichung:



Die Bestimmung bei 92° ergab:

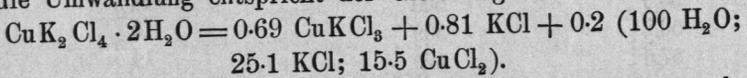
19.2 % der Lösung: Chlor an Kupfer gebunden,

15.5 % „ „ „ „ Kalium „

Die Lösung hat demnach dort die Zusammensetzung:

100 H<sub>2</sub>O; 25.1 KCl; 15.5 CuCl<sub>2</sub>.

und die Umwandlung entspricht der Gleichung:



Um ein anschauliches Bild von diesen Verhältnissen zu erhalten, wollen wir, nach den auf Seite 14 gemachten Angaben, das an Kalium

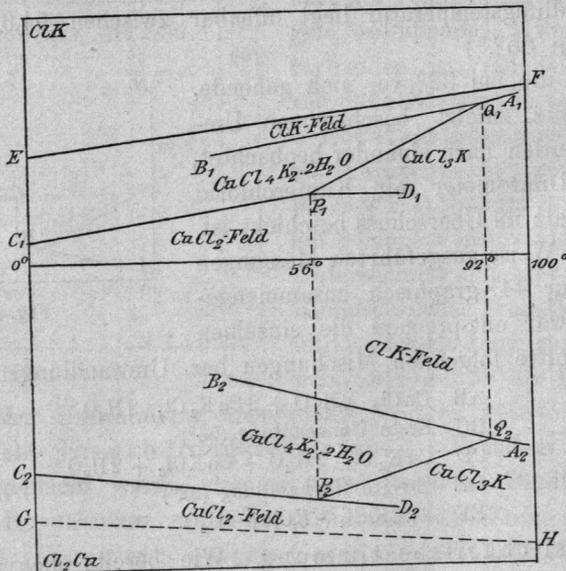


Fig. 45.

gebundene Chlor als vertikale Projektion in die Figur 45 oberhalb der Temperaturaxe eintragen, während die untere Hälfte für die an Kupfer

gebundene Chlormenge in horizontaler Projektion bestimmt ist. Die auf solche Weise für die Temperaturen  $56^{\circ}$  und  $92^{\circ}$  gefundenen Punkte P und Q werden in der Figur durch die Projektionen  $P_1 P_2$  und  $Q_1 Q_2$  dargestellt. Der räumlichen Lage dieser beiden Punkte entspricht dann die Zusammensetzung der bei  $56^{\circ}$  an  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuKCl}_3$  resp. bei  $92^{\circ}$  an  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{CuKCl}_3$  gesättigten Lösung. Ferner bilden diese beiden Punkte P und Q die Schnittpunkte je dreier Löslichkeitskurven, deren Richtung einzeln bestimmt werden muss.

Fangen wir mit Q an, so treffen hier einerseits die beiden Kurven für die an  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuKCl}_3$  resp.  $\text{KCl}$  gesättigten Lösungen und andererseits diejenige für die gemeinschaftliche Lösung der Einzelsalze  $\text{CuKCl}_3$  und  $\text{KCl}$  zusammen. Letztere Linie steigt mit zunehmender Temperatur an und ist durch eine bei  $98,8^{\circ}$  ausgeführte Bestimmung (Punkt A in der Zeichnung) festgelegt, welche folgende Resultate ergab:

#### Löslichkeit von $\text{CuKCl}_3$ und $\text{KCl}$ :

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
$98,8^{\circ}$	19,7	16,7

Von der Kurve für die Salze  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl}$  wurden eine Anzahl Punkte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, deren erster bei  $39^{\circ}$  gelegener Punkt B in der Zeichnung entspricht.

#### Löslichkeit von $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KCl}$ :

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
$39,4^{\circ}$	12	10,7
$49,9^{\circ}$	12,9	11,5
$60,4^{\circ}$	14,2	12,5
$79,1^{\circ}$	16,8	14,2

Wie schliesslich aus der Betrachtung der bei  $56^{\circ}$  gefundenen zweiten Umwandlung hervorgeht, haben wir von der dritten Kurve für die an  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuKCl}_3$  gesättigte Lösung bereits ein zweites Datum im Punkte P, bei welchem die Lösung an  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuKCl}_3$  gesättigt ist. Unterhalb  $56^{\circ}$  lässt sich für die beiden ersten der letztgenannten drei Salze eine Löslichkeitskurve aufstellen, die mit sinkender Temperatur beständig fällt und aus folgenden Beobachtungen erhalten wurde. Der bei  $0^{\circ}$  gefundene Wert entspricht dem Punkt C in der Zeichnung.

Löslichkeit von  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
0°	21.4	2.1
39.6°	23.2	4.9
50.1°	23.3	5.9
52.9°	24.1	6.2

Bei höheren Temperaturen steigen von P aus zwei Kurven auf, die der Sättigung an  $\text{CuKCl}_3$  mit  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  resp.  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Letztere verbindet, wie erwähnt, P mit Q, was andererseits von einer dazwischen bei 64.2° ausgeführten Bestimmung bestätigt wurde.

Löslichkeit von  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuKCl}_3$ .

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
64.2°	22.6	8.8

Die zweite von P aus aufsteigende Kurve für die Salze  $\text{CuKCl}_3$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde durch folgende Versuche erhalten, die bei 72.6° im Punkte D abgeschlossen:

Löslichkeit von  $\text{CuKCl}_3$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Temperatur	Prozente der Lösung an mit Cu gebundenem Chlor	Prozente der Lösung an mit K gebundenem Chlor
60.2	24.6	6.6
72.6	25.5	6.3

Auf diese Weise erhält man das Kurvensystem CP, PD, PQ, BQ, QA, in dem jede Linie die Löslichkeit eines Salzpaares bezeichnet, während in den Schnittpunkten P und Q je drei Salze zusammentreffen. Ausserdem werden durch diese Kurven eine Anzahl Felder abgegrenzt, die der Sättigung an je einem Salze entsprechen, und zwar gilt das links liegende Feld CPQB für  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und das rechts liegende DPQA für  $\text{CuKCl}_3$ . Die Verbindungslinie PQ ist also die Existenzgrenze der beiden untersuchten Salze in Berührung mit sämtlichen möglichen Lösungen.

Bei weiterer Überlegung kommen dann noch zwei andere Felder hinzu. Oberhalb BQA liegt das Gebiet für KCl, das unter beständiger Verminderung des Chlorkupfergehaltes die vertikale Projektionsebene in EF erreicht, wo nur noch eine an KCl gesättigte Lösung vorliegt. Ganz analog erstreckt sich unterhalb CPD das Feld für  $\text{CuCl}_2$ , welches in der Linie GH die horizontale Projektionsebene trifft, und hier ist es der Gehalt an Kaliumchlorid, der beständig abnimmt<sup>1)</sup>.

Da ein vollständiger Abschluss nach links und rechts bis zur

<sup>1)</sup> Diese Linie ist punktiert, weil die Löslichkeitsangaben zum Teil fehlen. (Siehe Reicher und van Deventer. Zeitschr. f. physik. Ch. 5, 561.)

Eis- resp. Kochgrenze nicht erreicht wurde, so stellt das von den eben erwähnten Sättigungsfeldern, Linien und Punkten begrenzte Gebilde nur ein Stück eines grösseren Ganzen dar. Innerhalb desselben liegen die ungesättigten Zustände, die in der Temperaturaxe in reines Wasser übergehen, während ausserhalb die übersättigten Lösungen auftreten.

Die Tensionen. Wie bereits auf Seite 25 entwickelt wurde, lässt sich eine der eben besprochenen Figur ganz ähnliche Zeichnung entwerfen, die sich auf die Maximaltension der betreffenden Lösungen bezieht und mit einer Rotationsfläche für die Maximaltension des Wassers abschliesst.

Damit man ein der Figur 45 ganz analoges Bild erhält, ist es wesentlich, die diesem Kurvensystem zu Grunde liegenden Lösungen auch hier zu benutzen. Die betreffenden Tensionen wurden daher gleichzeitig in dem in Figur 46 abgebildeten Apparat gemessen, dessen vier untere cylindrische Abteilungen zur Aufnahme der in geeigneter Weise zubereiteten und angefeuchteten Salzmischungen bestimmt sind.

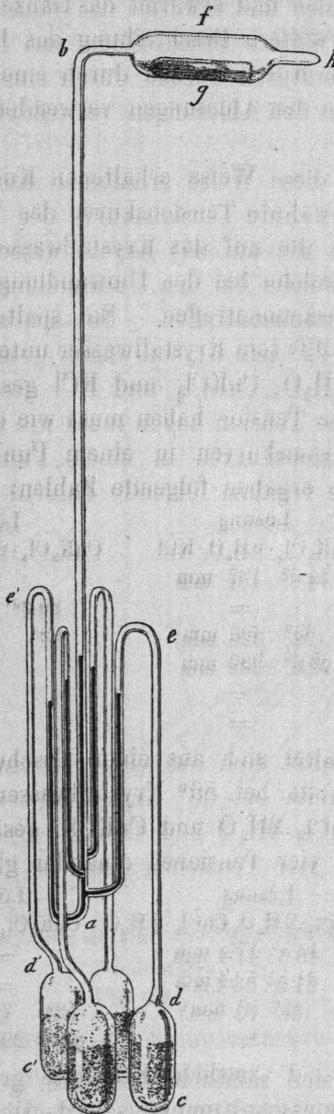


Fig. 46.

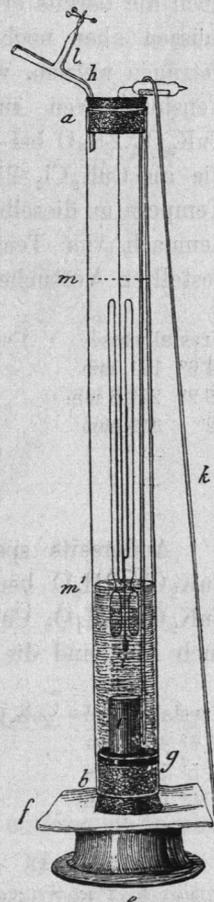


Fig. 47.

Das horizontale Glasrohr *f* enthält ein mit Zinkchlorid beschicktes Röhrchen *g* und zu Anfang des Versuches auch eine genügende Menge Quecksilber.

Zunächst verbindet man das Rohr h mit der Luftpumpe, macht den Apparat möglichst luftleer und schmilzt bei h ab. Dann lässt man durch eine passende Bewegung das in f befindliche Quecksilber in das Röhrensystem bei a einlaufen und erwärmt das Ganze in einem Apparat, dessen Einrichtung ohne weitere Beschreibung aus Figur 47 hervorgeht. Die betreffenden Temperaturen werden durch eine siedende Flüssigkeit hervorgebracht, und zu den Ablesungen verwendet man am zweckmässigsten das Kathetometer.

Zu dem auf diese Weise erhaltenen Kurvensystem kommt einmal noch die bereits erwähnte Tensionskurve des Wassers hinzu, ausserdem müssen aber noch die auf das Krystallwasser bezüglichen Linien eingetragen werden, welche bei den Umwandlungstemperaturen mit obigen Tensionskurven zusammentreffen. So spaltet z. B. das Doppelsalz  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei  $92^\circ$  sein Krystallwasser unter Bildung einer Lösung ab, die an  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuKCl}_3$  und  $\text{KCl}$  gesättigt ist und bei dieser Temperatur dieselbe Tension haben muss wie das Doppelsalz. Es treffen demnach vier Tensionskurven in einem Punkte zusammen. Die angestellten Versuche ergaben folgende Zahlen:

	Lösung		Lösung		Lösung	
Krystallwasser	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{KCl}$		$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuKCl}_3$		$\text{CuKCl}_3$ , $\text{KCl}$	
$74.6^\circ$ 131 mm	$74.6^\circ$	187 mm	—	—	—	—
$89.2^\circ$ 278.5 mm	—	—	$89.2^\circ$	292 mm	—	—
$92^\circ$ 319 mm	( $92^\circ$ )	326 mm)	$92^\circ$	322 mm	( $92^\circ$ )	325 mm)
—	$92.6^\circ$	332 mm	—	—	—	—
—	—	—	—	—	$95^\circ$	369.7 mm
—	—	—	—	—	$97^\circ$	402.6 mm

Andererseits spaltet sich aus einer Mischung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bereits bei  $56^\circ$  Krystallwasser unter Bildung einer an  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuKCl}_3$  gesättigten Lösung ab, und auch hier sind die vier Tensionen einander gleich:

	Lösung		Lösung		Lösung	
Krystallwasser	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CuK}_2\text{Cl}_4$ , $\text{CuKCl}_3$		$\text{CuKCl}_3$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$46.6^\circ$ 42.2 mm	$46.6^\circ$	47.4 mm	—	—	—	—
$51.5^\circ$ 57.6 mm	$51.5^\circ$	58.4 mm	—	—	—	—
( $56^\circ$ 75.9 mm)	( $56^\circ$ )	70 mm)	$56^\circ$	73 mm	$56^\circ$	73.4 mm
—	—	—	$89.2^\circ$	292 mm	$89.2^\circ$	268 mm

In Figur 48 sind sämtliche Resultate graphisch eingetragen, und treten dort die Tensionsschnittpunkte sehr deutlich hervor. Diese Zeichnung lässt sich, um auch die Tensionen anderer nur an einem Salze gesättigter oder ungesättigter Lösungen zum Ausdruck zu bringen, mit Figur 45 in der Weise kombinieren, dass durch einen Punkt, z. B. durch P, senkrecht zur Temperaturaxe eine Linie gezogen wird, deren Länge proportional



temperatur kaum  $0.01^\circ$  pro Atmosphäre ändert, so würden nur bei höchster Genauigkeit der Messungen die bei der Maximaltension bestimmten Löslichkeitskurven einen etwas abweichenden Schnittpunkt aufweisen, der dann streng mit dem Tensionsschnittpunkt zusammenfiel. Bakhuis Roozeboom<sup>1)</sup> hat deshalb vorgeschlagen, die der Maximaltension entsprechende Umwandlungstemperatur als Multipelpunkt zu bezeichnen, da hier ein Maximum von folgenden fünf neben einander bestehenden Stoffzuständen (Phasen nach Gibbs) vorliegt:

bei P	$\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,	$\text{CuKCl}_3$ ,	Lösung	und	Dampf
bei Q	„	„	KCl	„	„	„

In den Linien vereinigen sich dann vier derartige Zustände, wie z. B. in PQ:  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuKCl}_3$ , Lösung und Dampf. Die Tensionskurven für das Krystallwasser entsprechen ebenfalls vier Phasen. So entsteht bei der Kurve für  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  neben dem gebildeten Dampf  $\text{CuKCl}_3$  und KCl, während bei derjenigen des Gemisches von  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  neben dem Dampf noch  $\text{CuKCl}_3$  auftritt.

Die Felder entsprechen dem gleichzeitigen Auftreten von drei Zuständen. In dem zwischen PQ, CP und BQ gelegenen Gebiete ist z. B.  $\text{CuK}_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  neben Lösung und Dampf anwesend.

Für die Lösungen wird diese Betrachtung wesentlich vereinfacht, wenn man an Stelle der Stoffzustände (Phasen) von Bodenkörpern<sup>2)</sup> spricht, d. h. solchen Körpern, an denen die Lösung gesättigt ist. Mit Rücksicht auf diese Ausdrucksweise haben wir:

In den Punkten (P, Q)	drei	Bodenkörper.
In den Linien (PQ u. s. w.)	zwei	„
In den Feldern (CPQB u. s. w.)	einen	„
In dem Körpergebilde	keinen	„

## 2. Der Schönit: $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3)</sup>

Während die Versuche mit dem Kupferbikaliumchlorid nur soweit durchgeführt wurden, bis das Doppelsalz bei der oberen Existenzgrenze unter Chlorkaliumabspaltung zerfiel, hat die Untersuchung des Schönit insofern ein besonderes Interesse, als die Existenzfähigkeit dieses Salzes in Berührung mit Lösung durch zwei Umwandlungen nach höheren und niederen Temperaturen, also allseitig abgegrenzt wurde. Ferner

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 513.

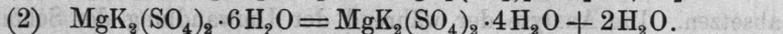
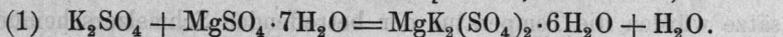
<sup>2)</sup> Meyerhoffer, Sitzungsber. d. k. Akademie in Wien. Mathem. naturwissensch. Classe, Bd. 12, Abt. 2, März 1893.

<sup>3)</sup> van der Heide, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 416.

war es leicht, die Beobachtungen durch das Studium des kryohydratischen Feldes und der Kochgrenze zu vervollständigen.

Die zwei Umwandlungen des Schönits. Die beiden Umwandlungen, welche die Existenzfähigkeit des Schönits beiderseitig abschliessen, sind nicht von derselben Natur. Beim Abkühlen in Berührung mit Wasser zerfällt das Doppelsalz bei bestimmter Temperatur unter Wasseraufnahme in die Einzelsalze, während es in der Wärme bei ebenfalls bestimmter Temperatur Krystallwasser abgibt, und ohne weiteren Zerfall das wasserärmere Hydrat  $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bildet. Da dieses Hydrat eine dem Astrakanit  $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entsprechende Zusammensetzung hat, ist ihm auch der Name Kaliastrakanit beigelegt worden<sup>1)</sup>. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich in Bezug auf ihr Entstehen aus den Einzelsalzen dadurch, dass beim Natriumsalz die Astrakanitbildung sofort bei  $22^\circ$  nach der Gleichung vor sich geht:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$ ,  
während beim Kaliumsalz noch ein Zwischenprodukt, der Schönit, auftritt:



Die erste Umwandlung beobachtete man, als sich eine Lösung beider Sulfate im Winter über Nacht in eine feste zum Teil aus Eis bestehende Masse verwandelt hatte; nach dem Auftauen lagen in der Lösung die beiden Salze zunächst ohne eine Spur von Schönit nebeneinander, während bei Zimmertemperatur dieses Salz unter Aufzehrung der Einzelsulfate gebildet wurde. Zur Ermittlung der betreffenden Temperaturgrenze benutzte man statt des Dilatometers die bei niederen Temperaturen bequemere thermometrische Methode. Etwa 80 g Schönit wurden mit 4 g Wasser gemischt und unter Umrühren mit einem Thermometer durch Eintauchen des Gefässes in ein Gemenge von Schnee und Kochsalz abgekühlt. Die pro Minute aufgezeichnete Temperaturabnahme (siehe S. 56) zeigte bei  $-3^\circ$  ein Minimum. Man überliess dann die vollkommen fest gewordene Masse in Baumwolle eingehüllt sich selbst und beobachtete die Temperatursteigung. Bei  $-3^\circ$  zeigte das Thermometer wiederum längere Zeit dieselbe Temperatur an, sodass die erste Umwandlung hauptsächlich bei  $-3^\circ$  liegt.

Auf die zweite Umwandlung wurde man aufmerksam, als aus einer Lösung von Kalium- und Magnesiumsulfat in höherer Temperatur statt des sonst auftretenden Schönits  $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ein wasserärmeres Salz  $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Kaliastrakanit auskrystallisierte. Mit Hilfe des

<sup>1)</sup> van der Heide, Berl. Ber. 26, 414. A. Naupert u. W. Wense l. c. 26, 873.

Dilatometers wurde diese zweite Umwandlungstemperatur bei  $92^{\circ}$  liegend gefunden. In Berührung mit Wasser sind demnach die Temperaturen  $-3^{\circ}$  und  $+92^{\circ}$  die äussersten Existenzgrenzen des Schönits.

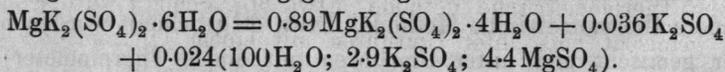
Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser. Nachdem diese beiden Umwandlungstemperaturen bestimmt waren, trat wiederum die allgemeinere Frage in den Vordergrund: Was entsteht, falls die beiden Sulfate in wechselnden Verhältnissen mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht werden? Es lässt sich dann noch eine weitere Umwandlungstemperatur voraussehen, wenn man die bei  $92^{\circ}$  vor sich gehende Spaltung einer genaueren Betrachtung unterwirft. War die bei  $92^{\circ}$  eintretende Spaltung einfach Wasserabgabe unter gleichzeitiger Lösung eines Teils des Doppelsalzes, so würden, falls man mit Kalium- und Magnesiumsulfat in wechselnden Verhältnissen arbeitete, noch ein paar neue Umwandlungstemperaturen hinzutreten, je nachdem das eine oder andere dieser Salze im Überschuss vorhanden ist. Mit anderen Worten, beide Zusätze würden die Temperatur der betreffenden Schmelzerscheinung herabsetzen. Die Analyse der während der Umwandlung des Schönits bei  $92^{\circ}$  auftretenden gesättigten Lösung ergab jedoch auf 100 Teile derselben berechnet:

17.6 Teile  $K_2SO_4$  und 18.7 Teile  $MgSO_4$ ,

was in molekularen Verhältnissen ausgedrückt für die Lösung die Zusammensetzung ergibt:

$100H_2O$ ;  $2.9K_2SO_4$ ;  $4.4MgSO_4$ .

Die genaue Umwandlungsgleichung würde demnach sein:



Es findet also eine Kaliumsulfatausscheidung statt oder mit anderen Worten: das Doppelsalz befindet sich noch in seinem sogen. Umwandlungsintervall (S. 10), das sich der bei  $-3^{\circ}$  liegenden Umwandlungstemperatur anschliesst.

Damit ist aber gleichzeitig angedeutet, dass der Schönit noch eine zweite Umwandlungstemperatur haben muss, bei der sich das Magnesiumsulfat im Überschuss befinden wird. Das mit beiden Salzen beschickte Dilatometer zeigte thatsächlich die gesuchte Umwandlung bei  $72^{\circ}$  an, und ausserdem wurde mit demselben Instrumente bereits bei  $47.3^{\circ}$  eine weitere Umwandlung beobachtet, die davon herrührte, dass sich das heptahydratische Sulfat  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  in das hexahydratische  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  verwandelte. Damit sind die wesentlichsten Umwandlungserscheinungen des Schönits klargestellt, und lassen sich seine Existenzbedingungen durch



H	entspricht	Sättigung an	$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,	$MgK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,	$K_2SO_4$
HJ	"	"	"	"	"
J	"	"	"	"	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
JK	"	"	"	"	"
K	"	"	"	"	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
KL	"	"	"	"	"
L	"	"	"	"	$K_2SO_4$
LH	"	"	"	"	"
HJKL	"	"	"	"	"

Die Begrenzungslinien der Figur HJKL verlaufen nach Étard<sup>1)</sup> im allgemeinen ziemlich gerade, falls die Löslichkeit, wie es hier geschehen ist, auf 100 Teile der Lösung bezogen wird. Für die Kurve LH, welche sich von — 3° bis 92° erstreckt und einer Sättigung an Schönit und Kaliumsulfat entspricht, haben Precht und Wittgen<sup>2)</sup> folgende Daten (vergl. Fig. 49b) bestimmt:

Temp.	$K_2SO_4$	$MgSO_4$	Temp.	$K_2SO_4$	$MgSO_4$
10°	9.4	9.8	60°	15.2	16.3
20°	10.9	10.8	70°	15.6	16.8
30°	12.4	11.8	80°	16	17.1
40°	13.8	13.1	80°	16.6	18.1
50°	14.7	14.8	90°	17.2	18.2

Die Umgebung des Schönitfeldes. Nachdem nun das Schönitfeld allseitig abgegrenzt ist, handelt es sich um das Studium der benachbarten Gebiete.

Unterhalb der Linie LH, die sich auf die gesättigte Lösung von Schönit und Kaliumsulfat bezieht, liegt das Feld für das Kaliumsulfat, welches bei steigender Abnahme des Magnesiumsulfatgehalts mit der in die horizontale Projektionsebene fallenden Löslichkeitslinie GF für reines Kaliumsulfat abschliesst.

Oberhalb LKJ liegt ganz analog das Feld für das Magnesiumsulfat, welches bei steigender Abnahme von  $K_2SO_4$  von der Löslichkeitslinie für reines Magnesiumsulfat in der vertikalen Projektionsebene begrenzt wird. Hier ist aber noch die Umwandlung von Heptahydrat in das Hexahydrat zu berücksichtigen, welche für das reine Salz bei 48.3° liegt und dem Punkte C entspricht. Die Verbindungslinie CK teilt das gesamte Magnesiumsulfatfeld in zwei Abschnitte, deren jeder einem dieser Hydrate entspricht, während in der Schnittlinie selbst die Lösung an beiden Salzen gesättigt ist.

Die graphische Darstellung erhält links ihren Abschluss im Eisfeld und rechts in der Kochgrenze.

Das Eisfeld ist durch folgende drei Bestimmungen gegeben:

1. Kryohydratische Temperatur des Magnesiumsulfats bei — 6°, in der Figur Punkt B.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 98, 993, 1276, 1432.

<sup>2)</sup> Bericht. d. Deutsch. chem. Ges. XV, 1671.

2. Kryohydratische Temperatur des Kaliumsulfats bei  $-1.2^{\circ}$ , in der Figur Punkt G.
3. Kryohydratische Temperatur der Mischung beider Sulfate bei  $-4.5^{\circ}$ , in der Figur Punkt M.

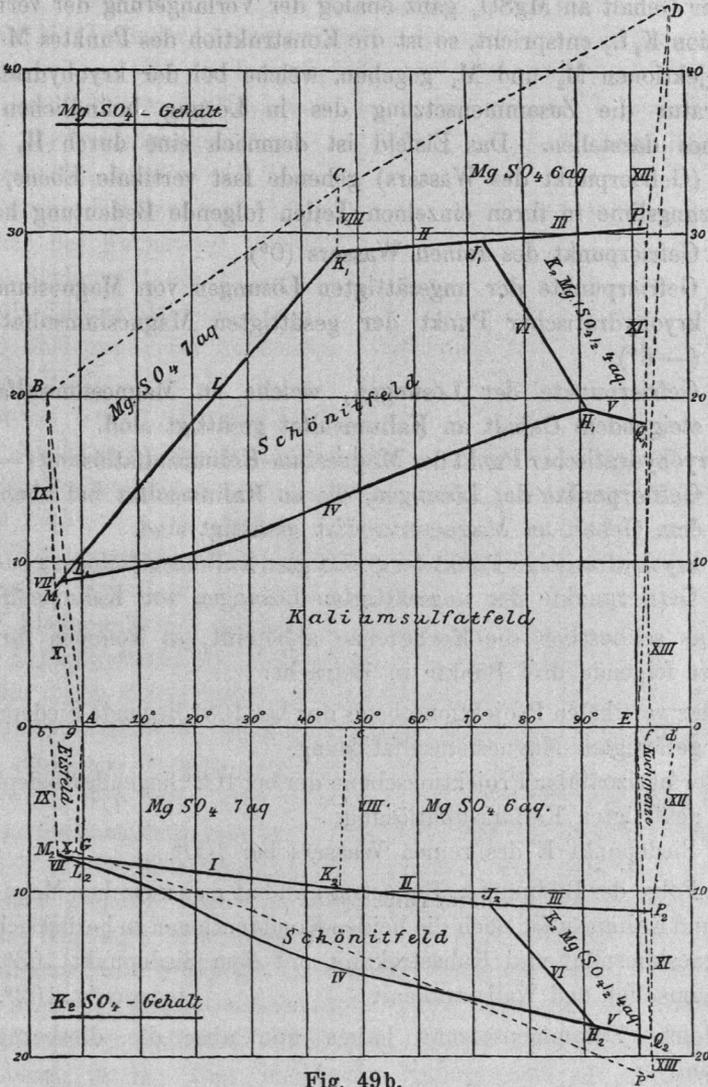


Fig. 49b.

Die Zusammensetzung der beiden Lösungen bei  $-4.5^{\circ}$  ergibt sich aus Meyerhoffers Regel, dass bei einer Umwandlung die Löslichkeitskurve für das am Boden verbleibende Salz keine wesentliche Richtungsänderung

erleidet. Der Kaliumsulfatgehalt dieser Lösung bei  $-4.5^{\circ}$  wird daher gefunden, wenn man die horizontale Projektion  $H_2L_2$ , die sich auf den  $K_2SO_4$ -Gehalt bei gleichzeitiger Sättigung an  $K_2SO_4$  und  $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  bezieht, nach links bis  $-4.5^{\circ}$  durchzieht. Berücksichtigt man ferner, dass der Gehalt an  $MgSO_4$  ganz analog der Verlängerung der vertikalen Projektion  $K_1L_1$  entspricht, so ist die Konstruktion des Punktes M durch die Projektionen  $M_2$  und  $M_1$  gegeben, welche bei der kryohydratischen Temperatur die Zusammensetzung des in Lösung befindlichen Salzgemisches darstellen. Das Eisfeld ist demnach eine durch B, M, G und A (Gefrierpunkt des Wassers) gehende fast vertikale Ebene, deren Begrenzungslinie in ihren einzelnen Teilen folgende Bedeutung hat:

- A — Gefrierpunkt des reinen Wassers ( $0^{\circ}$ ).
- AB — Gefrierpunkte der ungesättigten Lösungen von Magnesiumsulfat.
- B — kryohydratischer Punkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung ( $-6^{\circ}$ ).
- BM — Gefrierpunkte der Lösungen, welche an Magnesiumsulfat bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat gesättigt sind.
- M — kryohydratischer Punkt der Magnesium-Kaliumsulfatlösung ( $-4.5^{\circ}$ ).
- MG — Gefrierpunkte der Lösungen, die an Kaliumsulfat bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat gesättigt sind.
- G — kryohydratischer Punkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung ( $-1.2^{\circ}$ ).
- GA — Gefrierpunkte der ungesättigten Lösungen von Kaliumsulfat.

Was schliesslich die Kochgrenze anbetrifft, so kommen für diese zunächst folgende drei Punkte in Betracht:

1. In der vertikalen Projektionsebene der bei  $108^{\circ}$  liegende Siedepunkt D der gesättigten Magnesiumsulfatlösung.
2. In der horizontalen Projektionsebene der bei  $102^{\circ}$  liegende Siedepunkt F der gesättigten Kaliumsulfatlösung.
3. Der Siedepunkt E des reinen Wassers bei  $100^{\circ}$ .

In Folge der Bildung von Kaliastrakanit hat man zwischen Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat noch die beiden Kombinationen zu berücksichtigen:

4. Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit mit dem Siedepunkt  $103^{\circ}$ .
5. Kaliumsulfat und Kaliastrakanit „ „ Siedepunkt  $102^{\circ}$ .

Welche Zusammensetzung haben nun aber die diesbezüglichen Lösungen?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen zwei Löslichkeitsbestimmungen herangezogen werden, aus denen einerseits der Verlauf der Kurve KJ und andererseits von LH rechts von der Grenzlinie HJ zwischen Schönit und Kaliastrakanit hervorgeht. Diese Verlängerungen beziehen sich nach

obigen Auseinandersetzungen auf die gesättigten Lösungen von Kaliastrakanit mit Magnesium- resp. Kaliumsulfat.

Auf 100 Teile der Lösung von Kaliumastrakanit mit Magnesiumsulfat kommen:

bei  $85^{\circ}$  10.8 Teile  $K_2SO_4$ , 20.4 Teile  $MgSO_4$ .

Auf 100 Teile der Lösung von Kaliumastrakanit mit Magnesiumsulfat bei  $98^{\circ}$  18 Teile  $K_2SO_4$ , 18.5 Teile  $MgSO_4$ .

Hierdurch war die Richtung der beiden Linien JP und HQ festgelegt, deren Endpunkte P und Q durch Verlängerung bis  $103^{\circ}$  resp.  $102^{\circ}$  erhalten wurden.

Damit sind uns nun folgende wesentliche Stücke für die Konstruktion der Kochgrenze gegeben:

E Siedepunkt des Wassers ( $100^{\circ}$ ).

ED Siedepunkte der ungesättigten Magnesiumsulfatlösungen.

D Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung ( $108^{\circ}$ ).

DP Siedepunkte der an Magnesiumsulfat gesättigten Lösungen bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat.

P Siedepunkt von Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit ( $103^{\circ}$ ).

PQ Siedepunkte der an Kaliastrakanit gesättigten Lösungen.

Q Siedepunkt von Kaliastrakanit und Kaliumsulfat ( $102^{\circ}$ ).

QF Siedepunkte der an Kaliumsulfat gesättigten Lösungen bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat.

F Siedepunkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung ( $102^{\circ}$ ).

FE Siedepunkte der ungesättigten Kaliumsulfatlösungen.

Die durch diese Punkte und Linien gehende Ebene bildet dann die Kochgrenze sämtlicher nicht gesättigten Lösungen und schliesst das ganze räumliche Gebilde nach rechts ab.

In Fig. 49b finden sich einige sehr hübsche Bestätigungen für den Meyerhofferschen Satz, dass bei der Umwandlung die Löslichkeitskurve für den sich am Boden verwandelnden Bestandteil den scharfen Knick zeigt und nicht diejenige des dort anwesend bleibenden Salzes. In K z. B. geht das Heptahydrat des Magnesiumsulfats in Hexahydrat über, während das Kaliumsulfat als Schönit unverändert bestehen bleibt. Dementsprechend zeigt die Magnesiumsulfatlinie  $L_1K_1J_1$  den scharfen Knick, während man an der Kaliumsulfatlinie  $L_2K_2J_2$  kaum etwas davon wahrnimmt.

Ebenso in H. Hier bleibt das Kaliumsulfat als solches liegen, während Magnesiumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht. Infolgedessen tritt der Knick an der Linie  $L_1H_1Q_1$  und nicht an  $L_2H_2Q_2$  auf.

Weniger auffallend liegen die Verhältnisse in J, wo das Kaliumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht. Der zu erwartende grössere

Knick liegt thatsächlich im Kaliumsulfatfeld, tritt aber nur wenig hervor, so dass sich erst aus einem Vergleich der Zahlenwerte der zu erwartende Thatbestand herausstellt:

Temp.	$K_2SO_4$	Zunahme pro 1°	$MgSO_4$	Zunahme pro 1°
47.2°	9.9		27.9	
72°	10.7	0.03	29	0.04
85°	10.8	0.007	29.4	0.03

## B. Umwandlungserscheinungen auf organischem Gebiet.

Obgleich zwischen Umwandlungen auf anorganischem und organischem Gebiet kein prinzipieller Unterschied nachzuweisen ist, begegneten wir doch bei den Untersuchungen organischer Körper einigen Eigentümlichkeiten, die auffallend genug sind, um diesen Erscheinungen einen spezifischen Charakter aufzuprägen und gleichzeitig deren Studium nicht unwesentlich erschweren. Zunächst fiel es schon bei der Umwandlung des Kupfercalciumacetats auf, dass besonders die Bildung des Doppelsalzes aus seinen Bestandteilen sehr langsam verlief. Zwar mögen von Fall zu Fall Differenzen in dieser Beziehung nachzuweisen sein, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass für sämtliche derartigen Erscheinungen auf organischem Gebiet im Grossen und Ganzen ein derartiger träger Verlauf charakteristisch ist.

Ferner verwickeln sich — und das wird sich auch an den nachfolgenden Beispielen zeigen — bei den Kohlenstoffverbindungen die Verhältnisse dadurch ganz wesentlich, dass sehr oft mehrere Umwandlungsmöglichkeiten vorliegen.

Aus diesen beiden Gründen scheiterten z. B. die Untersuchungen von zwei sehr interessanten und dabei ziemlich einfachen Umwandlungen zum Teil oder gänzlich: derjenigen von Cyamelid in Cyanursäure einerseits und von Sulfoharnstoff in Rhodanammonium andererseits. In ersterem Falle<sup>1)</sup> verlief der Vorgang zu träge, und im letzteren traten noch mehrere andere Verbindungen auf.

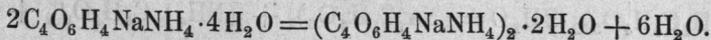
Die Durchführung der nachstehenden Untersuchungen nahm aus eben denselben Gründen mehrere Jahre in Anspruch, und zwar wurde die beim traubensauren Natriumammonium zu erwartende Spaltung in Links- und Rechtstartrat zum Ausgangspunkt gewählt. Daran schloss sich das Studium des entsprechenden Natriumkaliumsalzes, und damit wurde eine Spaltungserscheinung in den Seignettesalzen selbst aufgedeckt, die den Abschluss dieser Arbeiten gebildet hat.

<sup>1)</sup> Studien zur chemischen Dynamik von van't Hoff-Cohen. 1896. S. 178.

1. Das Natriumammoniumracemat von Scacchi<sup>1)</sup>.

Ältere Angaben. Schon früher beim Studium von Litteraturangaben für die neuen Auflagen der Stereochemie wurde die Aufmerksamkeit auf die Beobachtungen gelenkt, die an trauben- und weinsaurem Natriumammonium gemacht worden waren und die Existenz von Umwandlungserscheinungen anzudeuten schienen. Hatte doch bekanntlich Pasteur aus einer Lösung von Traubensäure nach der Sättigung mit gleichen Teilen Natron und Ammoniak nebeneinander rechts- und linksweinsaures Natriumammonium erhalten, während bei Städels<sup>2)</sup> Versuchen aus derselben Lösung ein Doppelryacemat auskrystallisierte. Dieser scheinbare Widerspruch wurde von Scacchi<sup>3)</sup> durch eine eingehende Untersuchung des betreffenden Racemates  $(C_4O_6H_4NaNH_4)_2 \cdot 2H_2O$  gehoben, aus der hervorging, dass eine erhöhte Krystallisationstemperatur der Bildung des Doppelryacemates förderlich ist, während bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich die beiden Tartrate  $C_4O_6H_4NaNH_4 \cdot 4H_2O$  entstehen. Wyrouboff<sup>4)</sup> gelang es nachzuweisen, dass die betreffende Erscheinung am besten eintritt, wenn jede Übersättigung vermieden wird, und er giebt sogar eine ganz bestimmte bei ca. 28° gelegene Grenztemperatur an, oberhalb welcher das traubensaure Salz auskrystallisiert, während unterhalb derselben die beiden Tartrate auftreten.

Die zwei Umwandlungen des Natriumammoniumracemates. Die eben erwähnten Angaben wiesen darauf hin, dass der Zerfall des Natriumammoniumracemates in ein Gemisch von Links- und Rechtsdoppeltartrat durch eine unterhalb 28° vor sich gehende Wasseraufnahme bedingt ist, während sich oberhalb dieser Temperatur das Tartratgemisch unter Wasserverlust in das Doppelryacemat nach der Gleichung verwandelt:



Thatsächlich traten auch bei 28° folgende für eine Umwandlungstemperatur charakteristischen Erscheinungen auf:

1. Verreibt man unterhalb dieser Temperatur feingepulvertes Natriumammoniumracemat mit Wasser in dem durch obige Gleichung bedingten Verhältnis, so erstarrt der anfangs dünne Brei zu einer vollkommen trocknen festen Masse.

<sup>1)</sup> van't Hoff und van Deventer. Ztschr. f. physik. Chem. 1, 173; van't Hoff, H. Goldschmidt und Jorissen l. c. 17, 49.

<sup>2)</sup> Berliner Ber. 11, 1752.

<sup>3)</sup> Rendiconti dell' Accademia di Napoli 1865, 250.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. 41, 210; 45, 52. Compt. rend. 102, 627.

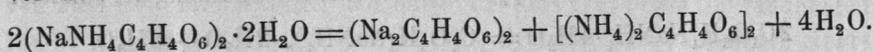
2. Die Mischung von Links- und Rechtsdoppeltartrat zeigt oberhalb 28° die erwartete Schmelzerscheinung.

3. Das Dilatometer zeigt durch eine zwischen 26.7° und 27.7° eintretende sehr bedeutende Ausdehnung die Umwandlung bei der erwarteten Temperatur an.

Demnach ist die Existenzgrenze des Natriumammoniumracemats in Berührung mit Wasser bei sinkender Temperatur durch die Spaltung in die Tartratmischung bedingt.

Bei der weiteren Untersuchung zeigt sich ferner, dass die Existenzfähigkeit dieses Salzes ähnlich wie beim Schönit auch nach oben begrenzt wird, und zwar zerfällt es bei 36° in die Einzelsalze: Natrium- und Ammoniumracemat. Eine Andeutung dieses Zerfalles wurde bei wiederholter Darstellung des Doppelracemates beobachtet. Da diese oberhalb 28° stattfinden muss, bildet sich öfters durch Ammoniakverlust Ammoniumbiracemat, aber auch bei Ammoniaküberschuss traten zuweilen schön ausgebildete Nadeln auf, die sich als Ammoniumracemat herausstellten. Das Doppelsalz befand sich also in seinem Umwandlungsintervall (S. 10). Unter dem Mikroskop zeigte sich dann alsbald der Zerfall in zwei Salze, und diese konnten schliesslich auch durch systematisches Eindampfen nebeneinander aus derselben Lösung erhalten werden.

Im Dilatometer liess das Natriumammoniumracemat bei 36° deutlich eine Umwandlung erkennen. Dass diese thatsächlich auf einer Spaltung in die Einzelracemate beruht, ging daraus hervor, dass der absichtliche Zusatz dieser Salze die gefundene Temperatur nicht wesentlich änderte. Die zweite Umwandlung geht also nach der Gleichung vor sich:



Schliesslich soll noch bemerkt werden, dass damit die auf Wasserverlust beruhenden Umwandlungen zum Abschluss gekommen sind, da sämtliches Krystallwasser frei geworden ist.

Überblick über das Verhalten des Natriumammoniumracemates. Hätte sich die Umwandlung auf die Bildung des Natriumammoniumracemates aus dem Gemisch des Links- und Rechtstartrates beschränkt, so würden die Verhältnisse sehr einfach liegen und in vieler Hinsicht mit einer Krystallwasserabscheidung aus einem einfachen Salze, z. B. Glaubersalz, zu vergleichen sein.

Folgende Löslichkeitsbestimmungen genügen dann, um die vorliegenden Verhältnisse klar zu legen.

## a) Beobachtungen am Links- und Rechtsgemisch.

Temp.	Mol. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ auf 100 Mol. $\text{H}_2\text{O}$	Beobachter:
12.8°	2.105	Scacchi
16.2°	2.43	Jorissen
26.2°	3.44	Scacchi
27°	3.86	Jorissen.

Diesen Daten entspricht in Figur 50 die Linie AB.

## b) Beobachtungen am Doppelracemat.

Die eben erwähnte bei 27° ausgeführte Bestimmung ist auch für das Doppelracemat gültig, da hier die Umwandlung eintritt. Einige Schwierigkeit bieten die oberhalb 27° fallenden Bestimmungen, da dann die Spaltung in die Einzelsalze vor sich geht. Dieser Übelstand lässt sich jedoch umgehen, wenn man die Verlängerung der Linie BC nach links verfolgt und eine Löslichkeitsbestimmung an einer unterhalb 27° gesättigten Doppelracematlösung ausführt. Eine solche Lösung ist offenbar

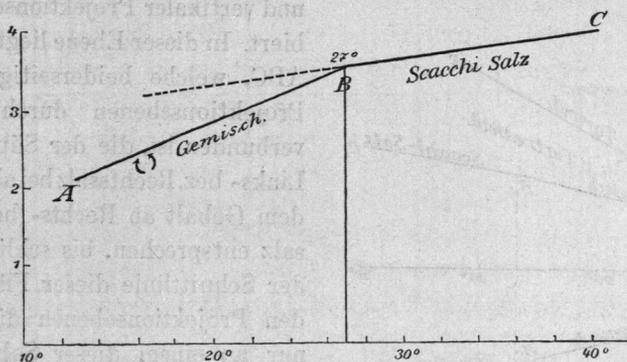


Fig. 50.

an Links- und Rechtsgemisch übersättigt und muss daher mit entsprechenden Vorsichtsmassregeln dargestellt werden. Der Versuch gelang, als man oberhalb 27° in eine genügend konzentrierte Lösung einen Doppelracematkristall eintrug, worauf die kleine Krystallisierschale verschlossen und längere Zeit bei 16.7° im Kellergeschoss sich selbst überlassen wurde.

Das Resultat der Analyse war:

Temp.	Mol. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ auf 100 Mol. $\text{H}_2\text{O}$	Beobachter:
16.7°	3.19	Jorissen.

Damit ist die Richtung von BC gegeben.

Will man das Bild vervollständigen, indem man auch die aktiven, also mehr oder weniger Rechts- oder Linkstartrat enthaltenden Lösungen berücksichtigt, ist obige Figur in der Weise zu vervollständigen, dass der Gehalt an Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat in horizontaler resp. vertikaler Projektion eingetragen werden kann. Die Linie ABC wird dann (Figur 51) durch zwei Projektionen  $A_1B_1C_1$  und  $A_2B_2C_2$  dargestellt, die symmetrisch zur Temperaturaxe liegen. Es treten ferner die Löslichkeitskurven FG und DE für das Links- und Rechtsdoppeltartrat hinzu, welche bekanntlich gleich sind und ebenfalls symmetrisch zur Temperaturaxe verlaufen. Zur Konstruktion dienten folgende Angaben:

Temp.	Mol. $\text{NaNH}_4$ Tartrat auf 100 Mol. Wasser
12.8°	2.79
16.2°	3.35
26.2°	6.87

Das ganze Gebilde ist somit symmetrisch zu einer Ebene gelegen, welche durch die Temperaturaxe gehend den Winkel zwischen horizontaler und vertikaler Projektionsebene halbiert. In dieser Ebene liegt die Linie ABC, welche beiderseitig mit den Projektionsebenen durch Flächen verbunden ist, die der Sättigung an Links- bez. Rechtssalz bei abnehmendem Gehalt an Rechts- bez. Linkssalz entsprechen, bis schliesslich in der Schnittlinie dieser Flächen mit den Projektionsebenen die Lösung nur an einem dieser Salze gesättigt ist.

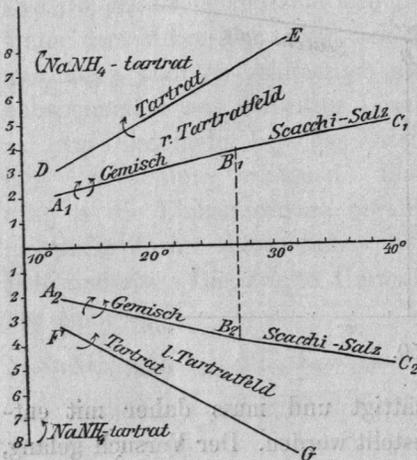


Fig. 51.

Überblick über die Verhältnisse beim Auftreten der zweiten Spaltung. Die Lösung der verwickelteren Aufgabe, zwei so nahe beieinanderliegende Umwandlungen abzuhandeln, wird indessen gerade wieder durch diesen geringen Temperaturunterschied erleichtert, da die Löslichkeitskurven ohne weiteres durch gerade Linien dargestellt werden können, deren Verlauf in vieler Hinsicht schon durch die bis jetzt bekannten Gesetzmässigkeiten festgelegt ist. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, das Bild unter Benutzung aller Hilfsmittel zu entwickeln und die Zahl der auszuführenden Bestimmungen möglichst zu beschränken. Zunächst wurde die in Figur 52 abgebildete Skizze als Voraufgabe entworfen. Der Gehalt

an Natrium- resp. Ammoniumracemat ist ober- und unterhalb der Temperaturaxe aufgetragen. Die Lage der symmetrischen Hauptlinien, AB für die Mischung von Links- und Rechtstartrat und BC für das Scacchi-Salz, die bei 27° unter einem Winkel zusammenstossen, ist schon oben ermittelt worden.

Wird nun mit Rücksicht auf die zweite Spaltung das Auftreten von Natrium- resp. Ammoniumracemat in Rechnung gezogen, so ent-

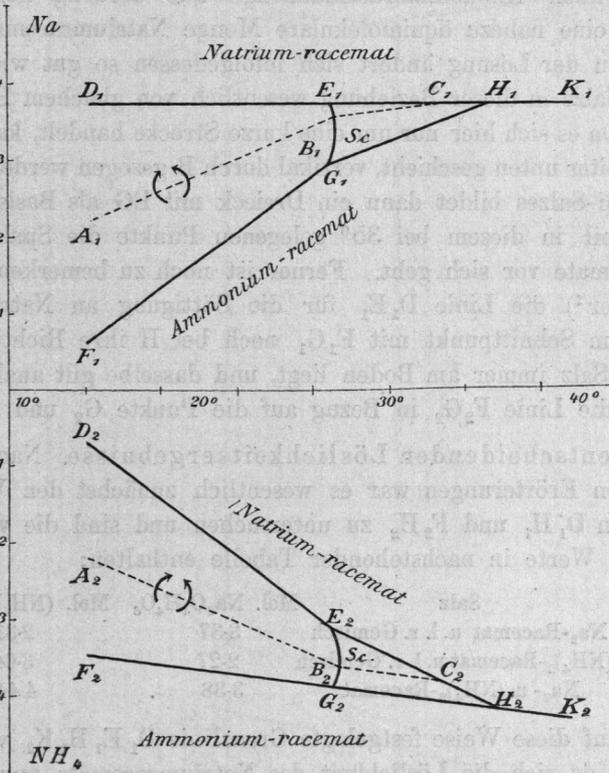


Fig. 52.

wickelt sich für das Links- und Rechtsgemisch ein Existenzfeld, das oben und unten bei DE und FG mit der Sättigung an den Einzelracematen abschliesst, und der Grenzpunkt B geht in die Grenzlinie EG über, deren Verlauf sich schon von vornherein feststellen lässt. Diese Linie entspricht ja der Reihe von Umwandlungstemperaturen, bei denen das Links- und Rechtsgemisch unter Umwandlung in Scacchi-Salz in Gegenwart eines mehr oder weniger grossen Überschusses an Einzelracematen schmilzt.

Da nun im allgemeinen ein Zusatz von Fremdkörpern den Schmelzpunkt erniedrigt, wird die Grenzlinie EG im Punkt B der höchsten Temperatur entsprechen und von dort aus nach links zurückgehen. Bedenken wir aber anderseits, dass diese Grenze auch der Temperatur entspricht, wo die Links- und Rechtsmischung dieselbe Krystallwassertension wie die durch diese Linie dargestellte Lösung hat, so ist es wahrscheinlich, dass EG fast vertikal verläuft; nach Engel fällt nämlich durch Zusatz z. B. einer gewissen Ammoniumracematmenge aus derartig konzentrierten Lösungen eine nahezu äquimolekulare Menge Natriumracemat aus, und die Tension der Lösung ändert sich infolgedessen so gut wie gar nicht, da beide Salze in dieser Beziehung wesentlich von gleichem Einfluss sein werden. Da es sich hier nur um eine kurze Strecke handelt, kann EG, wie es auch weiter unten geschieht, vertikal durch B gezogen werden. Das Feld des Scacchi-Salzes bildet dann ein Dreieck mit EG als Basis und H als Spitze, weil in diesem bei  $35^{\circ}$  gelegenen Punkte die Spaltung in die Einzelracemate vor sich geht. Ferner ist noch zu bemerken, dass nach Meyerhoffer<sup>1)</sup> die Linie  $D_1E_1$  für die Sättigung an Natriumracemat weder beim Schnittpunkt mit  $E_1G_1$  noch bei H ihre Richtung ändert, da dieses Salz immer am Boden liegt, und dasselbe gilt analoger Weise auch für die Linie  $F_2G_2$  in Bezug auf die Punkte  $G_2$  und  $H_2$ .

Die entscheidenden Löslichkeitsergebnisse. Nach den eben angestellten Erörterungen war es wesentlich zunächst den Verlauf der Grenzlinien  $D_1H_1$  und  $F_2H_2$  zu untersuchen und sind die von Jorissen erhaltenen Werte in nachstehender Tabelle enthalten:

Temp.	Salz	Mol. $Na_2O_4H_4O_6$	Mol. $(NH_4)_2C_4H_4O_6$
$21^{\circ}$	$Na_2$ -Racemat u. l. r. Gemisch	3.37	2.31
$21^{\circ}$	$(NH_4)_2$ -Racemat u. l. r. Gemisch	2.27	3.64
$35^{\circ}$	$Na_2$ - u. $(NH_4)_2$ -Racemat	3.38	4.44 <sup>2)</sup>

Die auf diese Weise festgelegte Grenzlinie  $D_1E_1H_1K_1$  verläuft fast horizontal, da sich die Löslichkeit des Natriumracemats nur wenig mit der Temperatur ändert. In analoger Weise erhält man die Grenzlinie  $F_2G_2H_2K_2$  (Fig. 53).

Nun stellt sich aber heraus, dass bei dieser Umwandlungstemperatur von  $27^{\circ}$  schon Übersättigung an Natriumracemat besteht.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 118.

<sup>2)</sup> Durch diese Zahlen wird nochmals bewiesen, dass bei der Spaltung von Scacchi-Salz beide Racemate auftreten; nach der Löslichkeitsbestimmung ist ja die eine freiwerdende Wassermolekel ungenügend, um auch nur eins dieser beiden Salze zu lösen.

Dies zeigt sich einmal daran, dass  $A_1B_1$  noch unterhalb  $27^\circ D_1K_1$  schneidet und andererseits lehrte es der Versuch von Scacchi, welcher, wie erwähnt, bei  $26.2^\circ$  in der Lösung von Links- und Rechtstartrat auf 100 Mol.  $H_2O$  3.44 Mol. Natriumracemat nachwies, während die gesättigte Lösung dieses Salzes bei Anwesenheit von Natriumracemat nur

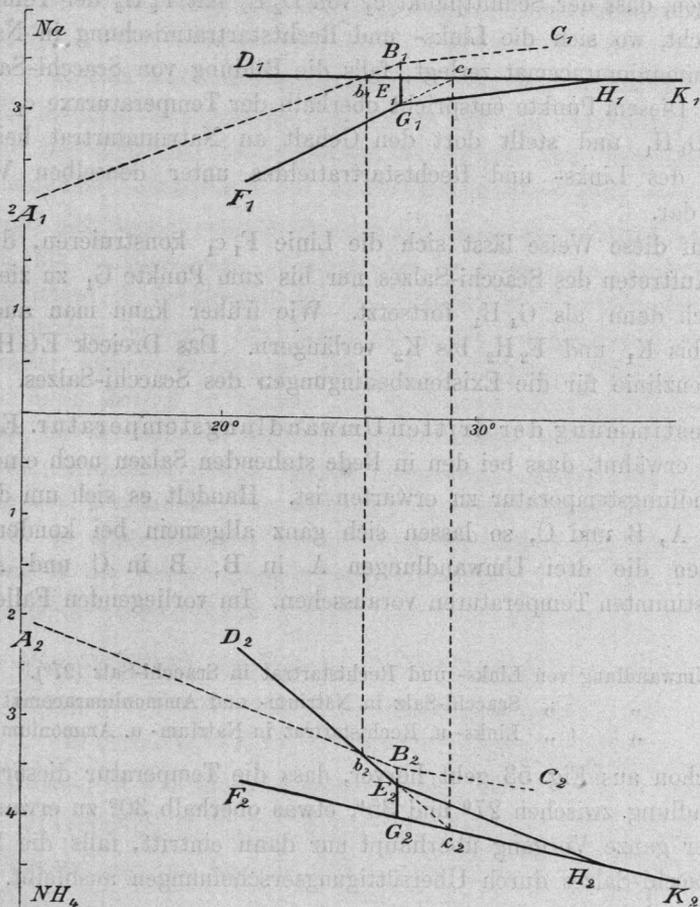


Fig. 53.

3.38 Mol. enthält. Jorissen führte eine Bestimmung mit Links- und Rechtstartrat bei  $27^\circ$  aus, die nicht weniger als 3.86 Mol. ergab.

Die hiermit gegebenen Punkte ermöglichen die Konstruktion der gebrochenen Linien  $F_1H_1$  und  $D_2H_2$  auf Grund folgender Betrachtungen.

Der Schnittpunkt  $b_1$  der Linien  $A_1B_1$  und  $D_1K_1$  entspricht der Temperatur, bei welcher die Lösung der Links- und Rechtsmischung

gerade an Natriumracemat gesättigt ist, und somit gehört der entsprechende Punkt  $b_2$  der Linie  $D_2H_2$  an, die bis  $E_2$  durchgezogen werden kann und so die Gestalt  $D_2E_2H_2$  erhält.

Damit ist die Zeichnung im unteren (Ammoniumracemat-) Feld vollendet. Das obere Feld lässt sich durch die Überlegung vervollständigen, dass der Schnittpunkt  $c_2$  von  $D_2E_2$  mit  $F_2H_2$  der Temperatur entspricht, wo sich die Links- und Rechtstartratsmischung in Natrium- und Ammoniumracemat zerlegt, falls die Bildung von Scacchi-Salz ausbleibt. Diesem Punkte entspricht oberhalb der Temperaturaxe  $c_1$  auf der Linie  $D_1H_1$  und stellt dort den Gehalt an Natriumtartrat beim Abschluss des Links- und Rechtstartratfeldes unter denselben Verhältnissen dar.

Auf diese Weise lässt sich die Linie  $F_1c_1$  konstruieren, die aber beim Auftreten des Scacchi-Salzes nur bis zum Punkte  $G_1$  zu ziehen ist und sich dann als  $G_1H_1$  fortsetzt. Wie früher kann man auch hier  $D_1H_1$  bis  $K_1$  und  $F_2H_2$  bis  $K_2$  verlängern. Das Dreieck EGH bildet die Grenzlinie für die Existenzbedingungen des Scacchi-Salzes.

Bestimmung der dritten Umwandlungstemperatur. Es wurde bereits erwähnt, dass bei den in Rede stehenden Salzen noch eine dritte Umwandlungstemperatur zu erwarten ist. Handelt es sich um drei Zustände A, B und C, so lassen sich ganz allgemein bei kondensierten Systemen die drei Umwandlungen A in B, B in C und A in C bei bestimmten Temperaturen voraussehen. Im vorliegenden Falle haben wir:

- Umwandlung von Links- und Rechtstartrat in Scacchi-Salz ( $27^\circ$ ).<sup>1</sup>
- „ „ Scacchi-Salz in Natrium- und Ammoniumracemat ( $35^\circ$ ).
- „ „ Links- u. Rechtstartrat in Natrium- u. Ammoniumracemat.

Schon aus Fig. 53 geht hervor, dass die Temperatur dieser letzten Umwandlung zwischen  $27^\circ$  und  $35^\circ$ , etwas oberhalb  $30^\circ$  zu erwarten ist, und der ganze Vorgang überhaupt nur dann eintritt, falls die Bildung des Scacchi-Salzes durch Übersättigungserscheinungen ausbleibt.

Zur Feststellung dieser Schlussfolgerungen wurde das Dilatometer mit je 1.4 g reinen Rechts- und Linksnatriumammoniumtartrats unter Zusatz von je 0.1 g Natrium- und Ammoniumracemats beschickt. Die Beobachtungen ergaben bei:

- $32^\circ$  Ausdehnung; das Niveau steigt 19.5 mm in 30 Minuten
- $31^\circ$  „ „ „ „ 14.5 „ „ 47 „
- $30^\circ$  „ „ „ „ 3.5 „ „ 30 „
- $29^\circ$  keine Änderung während 30 Minuten
- $28^\circ$  Kontraktion; das Niveau sinkt 5 mm in 40 Minuten.

Demnach liegt die Umwandlungstemperatur etwas oberhalb 29° Dass es sich nicht einfach um die Bildung von Scacchi-Salz handelt, beweist schon die 2° betragende Differenz von der bei 27° gelegenen Umwandlungstemperatur. Zur Sicherstellung wurde aber das Dilatometer noch höher erhitzt und musste sich dann, wenn Scacchi-Salz gebildet war, bei 35° eine zweite Umwandlung zeigen. Diese blieb aber aus.

## 2. Das Kaliumnatriumracemat von Wyruboff<sup>1)</sup>.

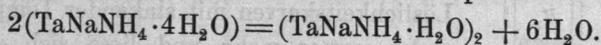
Die ziemlich ausführliche Darlegung der am Natriumammoniumracemat beobachteten Erscheinungen erleichtert den Einblick in die eigentümlichen Verhältnisse des Natriumkaliumsalzes ganz wesentlich.

Zeigte sich doch dieses von Wyruboff<sup>2)</sup> beschriebene Salz  $(C_4H_4O_6NaK \cdot 3H_2O)_2$  als vollkommenes Analogon der Natriumammoniumverbindung: seine Existenz in Berührung mit der Lösung ist ebenfalls durch zwei Umwandlungen bedingt, nur finden diese bei Temperaturen statt, die viel weiter auseinanderliegen. Bei der niedrigeren Temperatur wird Wasser unter Zerfall in Links- und Rechtsnatriumkaliumtartrat aufgenommen, bei der höheren wird das Doppelracemat in die Einzelracemate gespalten. Zwischen diesen beiden äussersten Grenzen liegt, falls die Bildung von Wyruboffs Salz ausbleibt, eine dritte Umwandlungsercheinung, die in einer direkten Verwandlung der Links- und Rechtstartramischung in die beiden Einzelracemate besteht.

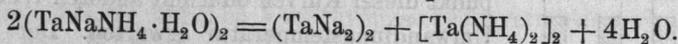
Folgende vergleichende Tabelle legt diese Analogie dar:

### 1. Doppelracemat von Scacchi $(TaNaNH_4 \cdot H_2O)_2$ <sup>3)</sup>.

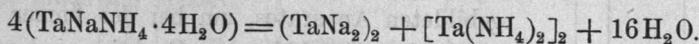
A. Bildung aus Rechts- und Linkstartrat: Temp. 27°



B. Spaltung in die Einzelracemate: Temp. 35°



C. Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in die Einzelracemate. Temp. 30°



### 2. Doppelracemat von Wyruboff $(TaNaK \cdot 3H_2O)_2$ .

A. Bildung aus Rechts- und Linkstartrat: Temp. unweit — 6°

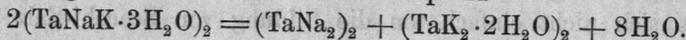


<sup>1)</sup> J. H. van't Hoff und H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 505.

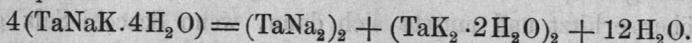
<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. (6) 9, 224.

<sup>3)</sup> Das Zeichen Ta ist zur Abkürzung statt der Formel  $C_4H_4O_6$  benutzt.

B. Spaltung in die Einzelracemate: Temp. 41°



C. Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in die Einzelracemate:  
Temp. 33°



Um Wiederholungen zu vermeiden, soll hier auf die Einzelheiten der Untersuchungen des Wyruboff-Salzes nicht weiter eingegangen werden. Sie wurden in der bekannten Weise ausgeführt, und da nur das Auffinden der Temperatur, bei der das Racemat in die beiden Tartrate zerfällt, wegen des Zusammenfallens mit der kryohydratischen Temperatur eigentümliche Schwierigkeiten bot, so seien die diesbezüglichen Daten hier angeführt.

Bei Zimmertemperatur liegen die Verhältnisse sehr einfach. In Berührung mit Lösung werden die beiden Tartrate (Links- und Rechts-Seignettesalz) unter Bildung von Wyruboffs Doppelracemat aufgezehrt, wie aus folgenden Löslichkeitsangaben hervorgeht:

Temp.	Mol. $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ auf 100 Mol. $\text{H}_2\text{O}$	
	Rechts-Linksgemisch	Wyruboff-Salz
9.7°	5.52	4.96
29.5°	12.05	7.9

Im Gegensatz zum Natriumammoniumsalz kommt hier dem Tartratgemisch eine grössere Löslichkeit zu als dem Racemat, doch nähern sich die Löslichkeitskurven mit sinkender Temperatur einander immer mehr und liess sich ein Schnittpunkt dieser Kurven oder mit anderen Worten eine Umwandlungstemperatur erwarten. Der Vorgang wurde bis unter 0° verfolgt, und zwar bediente man sich mit grossem Vorteil des in Fig. 54 abgebildeten Apparates, um bei der immer grösser werdenden Trägheit des Reaktionsverlaufes das Salz zu ermitteln, welches von den andern aufgezehrt wird. In die beiden Schenkel des U-förmigen Rohres, die mit gesättigter Lösung beschickt waren, tauchten die beiden unten durchlöcherten Eimerchen  $B_1$  und  $B_2$  mit dem Rechts-Linksgemisch einerseits und dem Doppelsalz andererseits ein. Das Verbindungsrohr A wurde durch

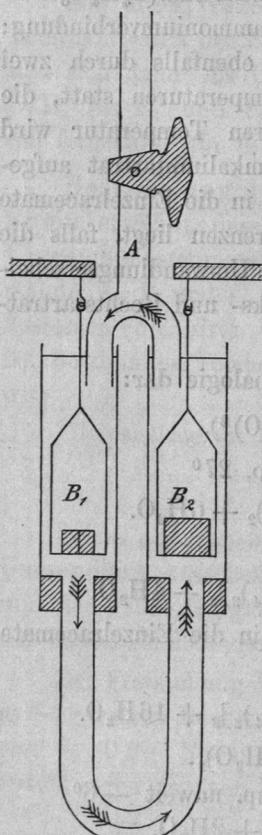


Fig. 54.

und dem Doppelsalz andererseits ein. Das Verbindungsrohr A wurde durch

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  $0^{\circ}$  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  $-6.42^{\circ}$

„ „ „ des Doppelracemats „ „  $-6.33^{\circ}$

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  $0.1^{\circ}$  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  $-6^{\circ}$  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.

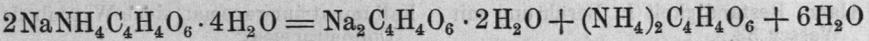
### 3. Die Seignettesalze.

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 gesuchte Verhältniß 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.

## Sach-Register.

- Alaun**, Beständigkeit in Berührung mit Wasser 33.
- Ammoniumracemat**, Spaltprodukt von Scacchis Doppelracemat 82.
- Ammoniumtartrat**, Spaltprodukt von Ammoniumseignettesalz 93.
- Astrakanit**, Bildung bei steigender Temperatur 19, 20, 42 — Darstellung 41 — elektrische Bestimmung der Bildungstemperatur 49-51 — Löslichkeitsverhältnisse bei der Bildungstemperatur 52, 53 — Bildungstemperatur nach verschiedenen Methoden 58 — Anwendung von Meyerhoffers Regel 61 — Vergleichung mit Kaliastrakanit 73.
- Bodenkörper**, Vereinfachung der Phasenregel für gesättigte Lösungen 72.
- Calciumkupferacetat**, siehe Kupfercalciumacetat.
- Cyamelid**, Umwandlung in Cyanursäure 80.
- Cyanursäure**, Umwandlung in Cyamelid 80.
- Differentialtensimeter**, Handhabung 23.
- Dilatometer**, Handhabung 33.
- Druck**, Einfluss auf die Umwandlungstemperatur des Kupfercalciumacetats 57.
- Eisfeld** (Eisfläche), theoretisch 17 — bei Kaliummagnesiumsulfat 75-77.
- Gefrierpunkt**, siehe Eisfeld.
- Gleichionige Salze** 4.
- Heizvorrichtung für das Mikroskop** 34 — für das Dilatometer 39 — für die Krystallbildung 40 — für das Tensimeter 47, 69 — für das Umwandlungselement 50.
- Kaliumastrakanit** (Kaliummagnesiumsulfat) 73.
- Kaliumbleijodid** 34.
- Kaliumkupferchlorid**, siehe Kupferkaliumchlorid.
- Kaliummagnesiumsulfat**, siehe Kaliumastrakanit und Schönit.
- Kaliumnatriumracemat**, siehe Wyruboffs Doppelracemat.
- Kaliumnatriumtartrat**, siehe Seignettesalz.
- Kaliumracemat**, Spaltprodukt von Wyruboffs Doppeltartrat 89.
- Kaliumsulfat**, Spaltprodukt von Schönit und Kaliumastrakanit, Gefrierpunkt und Siedepunkt der gesättigten Lösung 78.
- Kaliumtartrat**, Spaltprodukt von Seignettesalz 92.
- Kryohydratische Temperatur**, siehe Eisfeld.
- Krystallbildung**, bei konstanter und sinkender Temperatur, theoretisch 24 — mikroskopisch verfolgt 35 — makroskopisch verfolgt 40 — auf Kosten anderer Körper 90.
- Kochgrenze**, siehe Siedegrenze.
- Kupfercalciumacetat**, Zerfall bei steigender Temperatur 19, 20, 42 — Zerfall beim Umkrystallisieren 34 — mikroskopische Beobachtung 35 — Spaltung durch Druck 57 — Zeitdauer der Bildung 80.
- Kupferkaliumchlorid**, Zerfall in Berührung mit Wasser 33, 34 — Darstellung des Monokaliumsalzes  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{K}$  41 — Tensionsverhältnisse bei der Umwandlungstemperatur 44 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 62.
- Löslichkeit**, Änderung bei der Umwandlung, theoretisch 21-25 — Meyerhoffers Regel, siehe dort — Einfluss bei der Umwandlung 41 — Bestimmung 51 — Details, siehe bei den betreffenden Salzen.
- Magnesiumsulfat**, Umwandlung von 75 — Spaltprodukt von Schönit und Kaliumastrakanit, Gefrier- und Siedepunkt der gesättigten Lösung 78, 79.
- Maximaltension**, theoretisch 25 — Bestimmung, siehe Differentialtensimeter. — Details, siehe bei den betreffenden Salzen — bei der Umwandlung 26,

43, 71 — bei Anfang des Umwandlungsintervalls 26.  
Meyerhoffers Regel 60, 77-79, 86.  
Multipler Punkt 72.

Natriumammoniumracemat, siehe Scacchis Doppelracemat.

Natriumammoniumtartrat, siehe Seignettesalz.

Natriumkaliumracemat, siehe Wyruboffs Doppelracemat.

Natriumkaliumtartrat, siehe Seignettesalz.

Natriumracemat, als Spaltprodukt von Scacchis und Wyruboffs Doppelracemat, siehe dort.

Natriumsulfat, als Spaltprodukt von Astrakanit, siehe dort.

Natriumtartrat, als Spaltprodukt des Seignettesalzes.

Okularmikrometer, Benutzung beim Verfolgen der Umwandlung 36.

Phasen und Bodenkörper 72.

Rhodanammium in Sulfoharnstoff 80.

Scacchis Doppelracemat (Natriumammoniumracemat), Zerfall in die Einzelsalze beim Umkrystallisieren 34 — Zerfall in die Einzelsalze dilatometrisch verfolgt 37 — Zerfall in die Einzelsalze tensimetrisch verfolgt 47 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 81.

Schönit (Kaliummagnesiumsulfat), Zerfall in die Einzelsalze thermometrisch verfolgt 56 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 72.

Seignettesalz (Natriumkaliumtartrat) Trennung der Einzelsalze aus der

Lösung 41 — Zerfall in die Einzelsalze dilatometrisch verfolgt 43 — eingehende Untersuchung der Umwandlung 91.

Seignettesalz (Natriumammoniumtartrat) 91.

Siedegrenze, theoretisch 25, 28. — Details, siehe bei den betreffenden Salzen.  
Silberacetat, Löslichkeitsbeeinflussung durch Natriumacetat 5.

Tension, siehe Maximaltension.

Übersättigungsgebiet 7, 9.

Umwandlungselement 29, 48.

Umwandlungsintervall, theoretisch 12 — Mögliche Lösungen im Umwandlungsintervall 18 — Tensionsverhältnisse bei Anfang des 26 — bei Scacchis Doppelracemat 82 — Seignettesalz 92.

Umwandlungstemperatur, theoretisch 10. Mögliche Lösungen bei der 18 — Löslichkeitsveränderung bei der 21. — Tensionsbild der 28 — dilatometrische Bestimmung 33 — tensimetrische Bestimmung 43 — elektrische Bestimmung 48 — Bestimmung durch Löslichkeit 51 — thermometrische Bestimmung 55 — Vergleich der Methoden 58.

Wärmephänomen bei Doppelsalzbildung 19, 21.

Wyruboffs Doppelracemat (Natriumkaliumracemat), Zerfall beim Umkrystallisieren 36 — Zerfall dilatometrisch verfolgt 38 — Zerfall tensimetrisch verfolgt 40 — eingehende Untersuchung der Umwandlungs- und Bildungsverhältnisse 89.