

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 Falle¹⁾ verlief der Vorgang zu träge, und im letzteren traten noch mehrere andere Verbindungen auf.

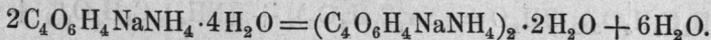
Die Durchführung der nachstehenden Untersuchungen nahm aus eben denselben Gründen mehrere Jahre in Anspruch, und zwar wurde die beim traubensauren Natriumammonium zu erwartende Spaltung in Links- und Rechtstartrat zum Ausgangspunkt gewählt. Daran schloss sich das Studium des entsprechenden Natriumkaliumsalzes,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

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

1. Das Natriumammoniumracemat von Scacchi¹⁾.

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 Städels²⁾ Versuchen aus derselben Lösung ein Doppelracemat auskrystallisierte. Dieser scheinbare Widerspruch wurde von Scacchi³⁾ 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 Doppelracemates förderlich ist, während bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich die beiden Tartrate $C_4O_6H_4NaNH_4 \cdot 4H_2O$ entstehen. Wyrouboff⁴⁾ 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 Doppelracemat 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.

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

²⁾ Berliner Ber. 11, 1752.

³⁾ Rendiconti dell' Accademia di Napoli 1865, 250.

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

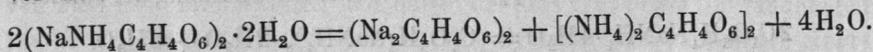
2. Die Mischung von Links- und Rechtsdoppeltartrat zeigt oberhalb 28° die erwartete Schmelzerscheinung.

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. H_2O	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

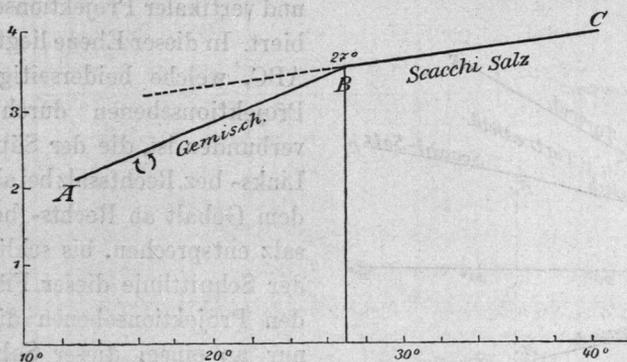


Fig. 50.

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. H_2O	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. 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.

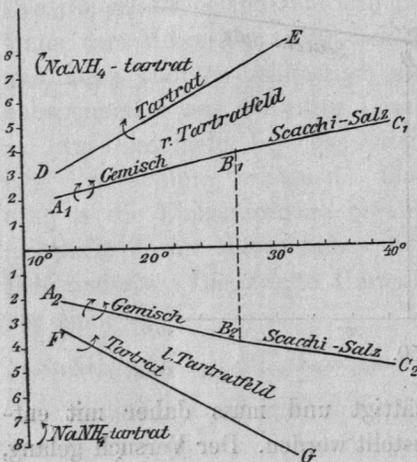


Fig. 51.

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-

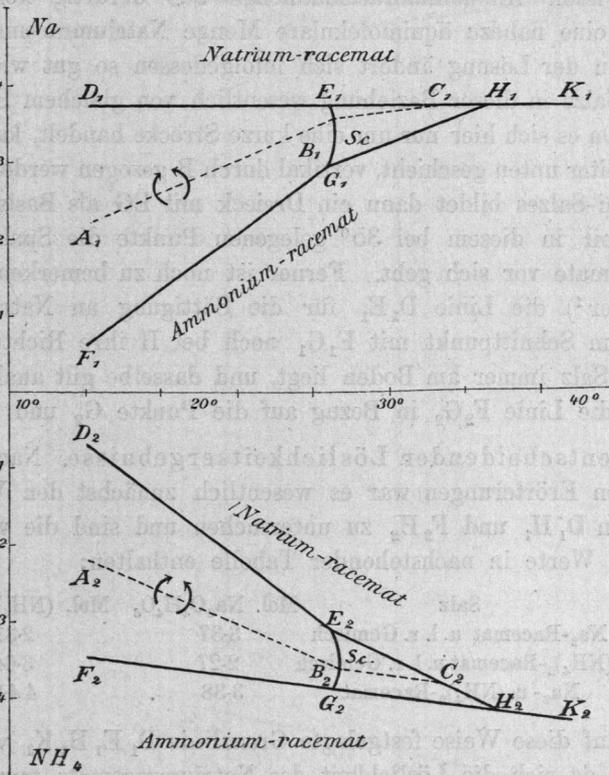


Fig. 52.

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° gelegenen Punkte die Spaltung in die Einzelracemate vor sich geht. Ferner ist noch zu bemerken, dass nach Meyerhoffer¹⁾ 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°	Na_2 -Racemat u. l. r. Gemisch	3.37	2.31
21°	$(NH_4)_2$ -Racemat u. l. r. Gemisch	2.27	3.64
35°	Na_2 - u. $(NH_4)_2$ -Racemat	3.38	4.44 ²⁾

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° schon Übersättigung an Natriumracemat besteht.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 118.

²⁾ 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° 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

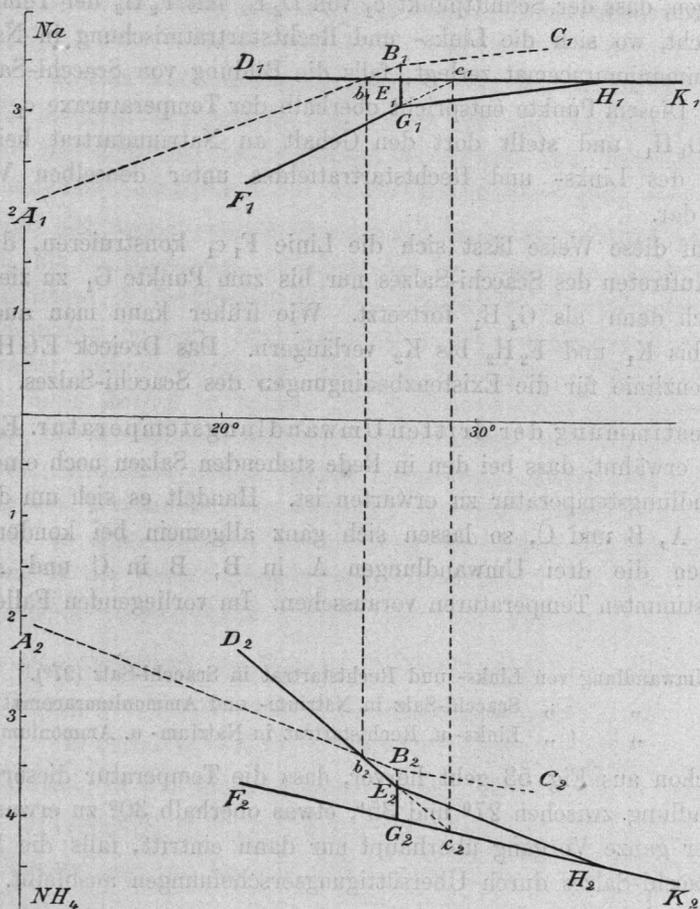


Fig. 53.

3.38 Mol. enthält. Jorissen führte eine Bestimmung mit Links- und Rechtstartrat bei 27° 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°).¹
- „ „ Scacchi-Salz in Natrium- und Ammoniumracemat (35°).
- „ „ Links- u. Rechtstartrat in Natrium- u. Ammoniumracemat.

Schon aus Fig. 53 geht hervor, dass die Temperatur dieser letzten Umwandlung zwischen 27° und 35° , etwas oberhalb 30° 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° Ausdehnung; das Niveau steigt 19.5 mm in 30 Minuten
- 31° „ „ „ „ 14.5 „ „ 47 „
- 30° „ „ „ „ 3.5 „ „ 30 „
- 29° keine Änderung während 30 Minuten
- 28° 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 Wyruboff¹⁾.

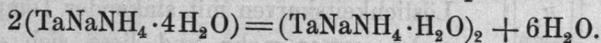
Die ziemlich ausführliche Darlegung der am Natriumammoniumracemat beobachteten Erscheinungen erleichtert den Einblick in die eigentümlichen Verhältnisse des Natriumkaliumsalzes ganz wesentlich.

Zeigte sich doch dieses von Wyruboff²⁾ 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 Rechtstartratmischung in die beiden Einzelracemate besteht.

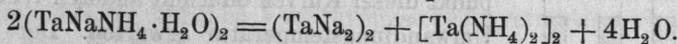
Folgende vergleichende Tabelle legt diese Analogie dar:

1. Doppelracemat von Scacchi $(TaNaNH_4 \cdot H_2O)_2$ ³⁾.

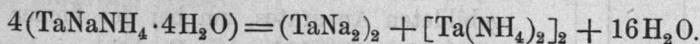
A. Bildung aus Rechts- und Linkstartrat: Temp. 27°



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°

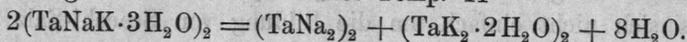


¹⁾ J. H. van't Hoff und H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 505.

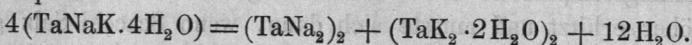
²⁾ Ann. de chim. et de phys. (6) 9, 224.

³⁾ 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. H_2O	
	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

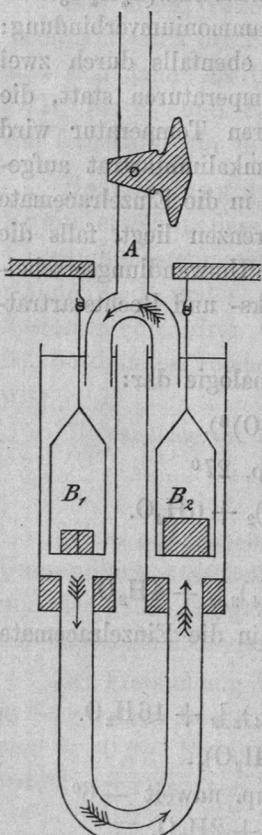


Fig. 54.

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° 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°

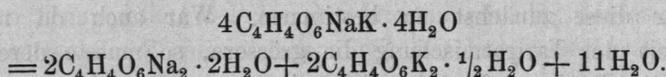
Dass dementsprechend die erstere Lösung eine instabile, an Doppelracemat übersättigte, war, ergab sich aus der während des Versuchs öfters eintretenden Umwandlung, die ein jedesmaliges Ansteigen der Temperatur um 0.1° zur Folge hatte. In diesen Fällen fand man auch unter dem Mikroskope an Stelle der 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:



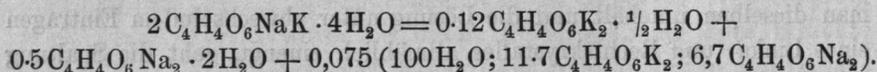
Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:
100 Mol. H_2O enthalten:

	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:

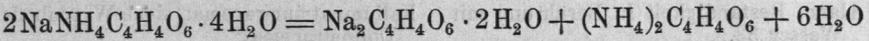


Aus diesen Beobachtungen lässt sich ebenfalls der Umfang des Umwandlungsintervalls bestimmen, das bekanntlich mit der teilweisen Zersetzung durch Wasser anfängt und in der vollständigen Umwandlung sein Ende erreicht. Schon wenig oberhalb 38° enthält die an Seignettesatz und Natriumtartrat gesättigte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