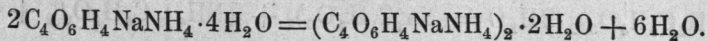


1. Das Natriumammoniumracemat von Scacchi<sup>1)</sup>.

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 Doppelracemat 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 Doppelracemates 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 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.

<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.

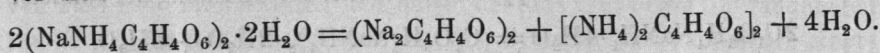
2. Die Mischung von Links- und Rechtsdoppeltartrat zeigt oberhalb 28° die erwartete Schmelzerscheinung.

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 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$<br>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

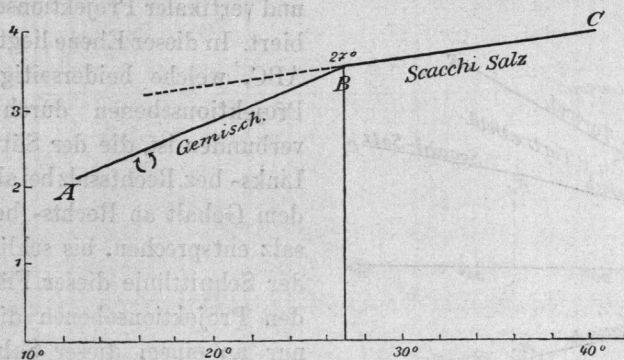


Fig. 50.

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 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$<br>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.

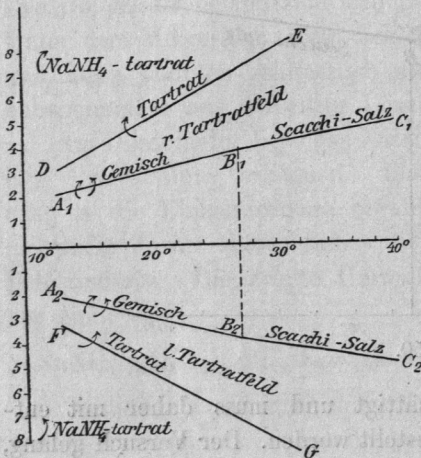


Fig. 51.

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-

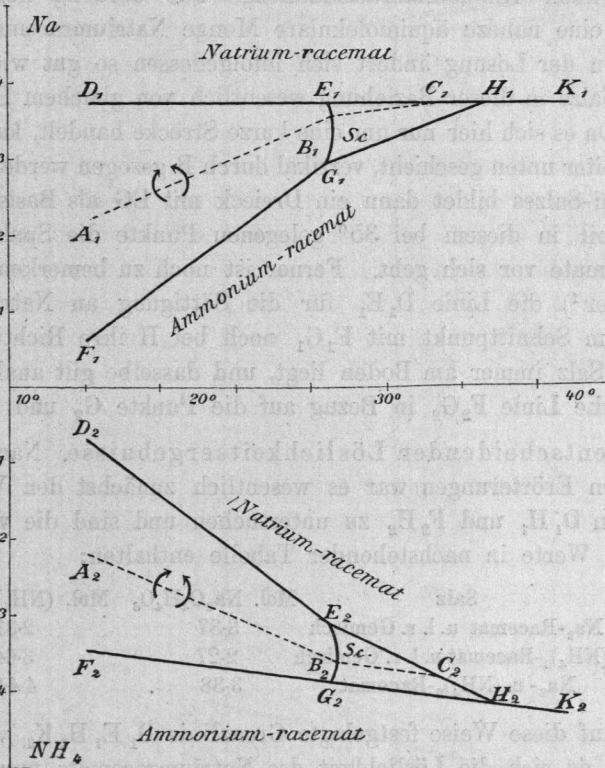


Fig. 52.

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

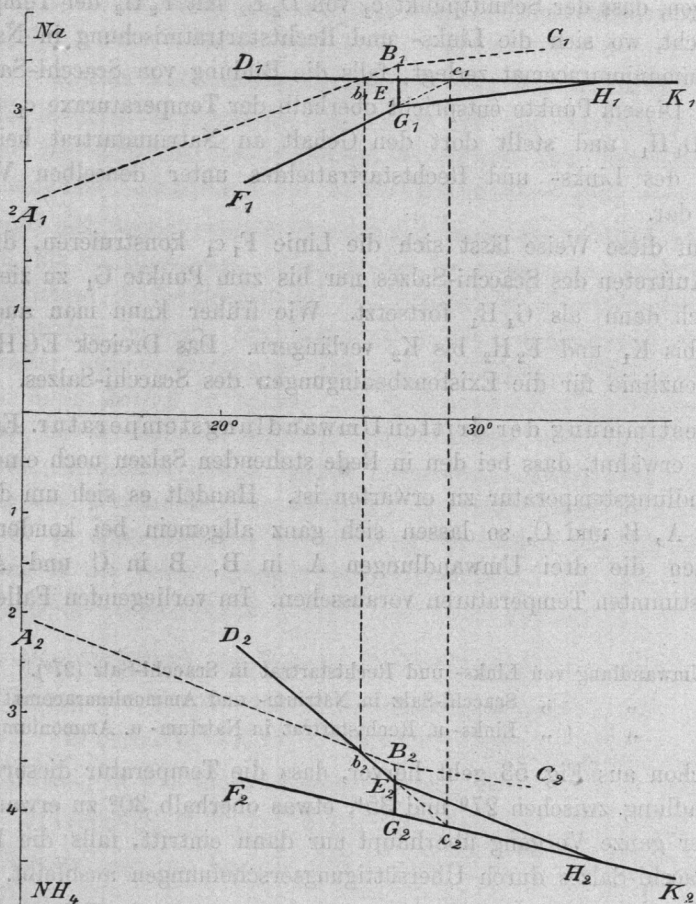


Fig. 53.

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>.

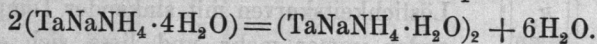
Die ziemlich ausführliche Darlegung der am Natriumammoniumracemat beobachteten Erscheinungen erleichtert den Einblick in die eigentümlichen Verhältnisse des Natriumkaliumsalzes ganz wesentlich.

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 Umwandlungerscheinung, die in einer direkten Verwandlung der Links- und Rechtstartratmischung in die beiden Einzelracemate besteht.

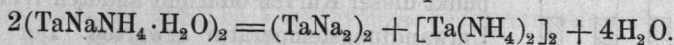
Folgende vergleichende Tabelle legt diese Analogie dar:

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

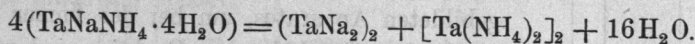
A. Bildung aus Rechts- und Linkstartrat: Temp. 27°



B. Spaltung in die Einzelracemate: Temp. 35°

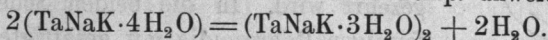


C. Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in die Einzelracemate. Temp. 30°



### 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.