

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>.

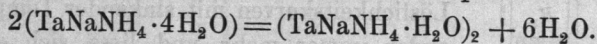
Die ziemlich ausführliche Darlegung der am Natriumammoniumracemat beobachteten Erscheinungen erleichtert den Einblick in die eigentümlichen Verhältnisse des Natriumkaliumsalzes ganz wesentlich.

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 Rechtstartratmischung in die beiden Einzelracemate besteht.

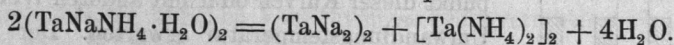
Folgende vergleichende Tabelle legt diese Analogie dar:

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

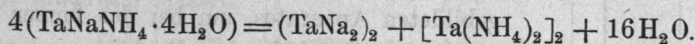
A. Bildung aus Rechts- und Linkstartrat: Temp. 27°



B. Spaltung in die Einzelracemate: Temp. 35°

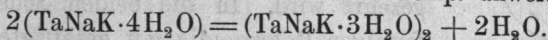


C. Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in die Einzelracemate. Temp. 30°



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

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

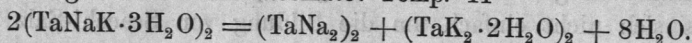


<sup>1)</sup> J. H. van't Hoff und H. Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 505.

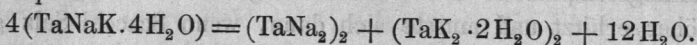
<sup>2)</sup> Ann. de chim. et de phys. (6) 9, 224.

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

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

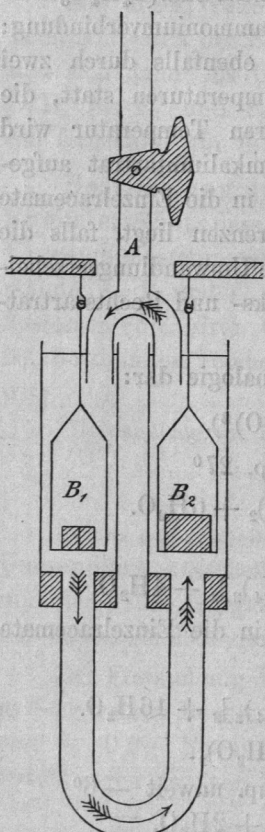


Fig. 54.

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.