

Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen;

von

Th. Thomsen.

II. Ueber die Existenz der sauren Salze und der Doppelsalze in wässriger Lösung.

In einer Untersuchung über das optische Drehungsvermögen der Weinsäure in gemischten Lösungen¹⁾ habe ich gezeigt, dass dasselbe, wo keine chemische Affinität auftritt, sich im voraus berechnen lässt. Freilich ist das spezifische Drehungsvermögen dieser Säure in höherem Grade, als es für die meisten übrigen Substanzen der Fall ist, von *der Concentration der Lösung abhängig, allein die Versuche mit Gemischen aus Weinsäure und resp. Citronensäure, Essigsäure und Schwefelsäure* haben gezeigt, dass die beiden gleichzeitig gelösten Substanzen gleich starke Lösungen bilden, sodass sich die Stärke der hier wirksamen Weinsäurelösung leicht ermitteln lässt. Unter der Annahme, dass dieses einfache Gesetz allgemein gültig ist, wird man auf diesem Wege die Existenz oder Nichtexistenz chemischer Affinität zwischen zwei in derselben Lösung befindlichen Substanzen darlegen können; im ersten Fall, wo sich in grösserem oder geringerem Umfang eine neue Verbindung bildet, wird nämlich der Theil der activen Substanz, welcher auf diese Weise verändert wird, ein neues Drehungsvermögen annehmen und dann auch von den Versuchsbedingungen (Wärme, Concentration u. s. w.) nach einem andern Gesetze beeinflusst werden, so dass jetzt Versuch und Berechnung nicht mehr zu demselben Resultat führen werden. In dem zweiten Fall dagegen, bei rein mechanischer Mischung, wird das Resultat sich voraus berechnen lassen, wenn man das Drehungsvermögen der einzelnen Substanzen und ihre Zu-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 211.

sammensetzung in wässriger Lösung (die Menge des chemisch gebundenen Wassers) kennt. Im Folgenden habe ich, von dieser Annahme ausgehend, die Frage nach der Existenz der sauren Salze und Doppelsalze in wässriger Lösung zu beleuchten gesucht, indem ich das optische Drehungsvermögen solcher Verbindungen bei verschiedener Concentration und Temperatur genauer untersucht habe.

A. Saure Salze.

Im Jahre 1873 hat Landolt¹⁾ eine Reihe Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen wässriger Lösungen der Weinsäure und der Alkalitartrate (sowohl der normalen und sauren Salze als auch der Doppelsalze) veröffentlicht und dadurch einige interessante Gesetzmässigkeiten dargelegt. Um die gefundenen Grössen vergleichen zu können hat Landolt das Drehungsvermögen nicht nur, wie es gewöhnlich geschieht, für die Einheit der activen Substanz, sondern auch pr. Mol. oder richtiger pr. $\frac{1}{100}$ Mol. berechnet, indem sämtliche Grössen aus praktischen Gründen durch 100 dividirt wurden. Das so gefundene „molekulare Drehungsvermögen“ („die Molekularrotation“):

$$(m)_D = \frac{m \cdot (\alpha)_D}{100}$$

bezeichnet somit die Ablenkung für Natriumlicht von einem Decimeter einer Lösung, welche im Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Mol. (in Grammen) der activen Substanz enthält. Auf diese Weise fand Landolt u. a. bei 20°:

Saures weinsaures Natron, $\text{NaH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \dots$	$(m)_D = \dots$	41,19
Norm. weinsaures Natron, $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$= 59,85$] Mittel 41,22
Weinsäure, $\text{H}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$= 22,59$	
Norm. weinsaures Ammon, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$= 63,04$] „ 42,81
Saures weinsaures Ammon, $\text{NH}_4\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$= \dots$	
		42,84

Für die beiden genannten sauren Salze war somit die Molekularrotation gleich dem Mittelwerth der Molekularrotationen der Säure und des normalen Salzes, ein Resultat, welches mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf deutet, dass 1 Mol. des sauren Salzes in wässriger Lösung in der That als ein Gemisch aus $\frac{1}{2}$ Mol. der Säure und $\frac{1}{2}$ Mol. des

¹⁾ Ber. 6, 1076.

normalen Salzes zugegen ist. Es ist aber hier zu erinnern, dass das Drehungsvermögen der Säure und dasjenige des normalen Salzes von den Versuchsbedingungen nicht in derselben Weise beeinflusst werden, weshalb eine Uebereinstimmung, welche für eine gewisse Temperatur und eine gewisse Concentration stattfindet, für andere Versuchsbedingungen nicht mit derselben Genauigkeit eintreffen wird — und ferner, dass eine ganz genaue Berechnung gleich starke Lösungen voraussetzen müsste; denn sonst würden die beiden Lösungen durch die Mischung ihre Zusammensetzung ändern um eine mittlere Concentration anzunehmen. Die besprochenen Versuche waren aber mit Lösungen angestellt worden, welche 1 Mol. der Säure oder des Salzes gegen 100 Mol. Wasser enthielten; die Salzlösungen waren also in der That stärker als die Lösungen der freien Säure und angenommen dass sich keine neue Verbindung bei dem Vermischen der Lösungen bilde, muss die Säurelösung hierdurch stärker, die Salzlösung schwächer werden, und da diese Aenderung das Drehungsvermögen der beiden Verbindungen in verschiedener Weise beeinflusst, so wird ein Resultat, welches die oben besprochene grosse Uebereinstimmung zeigt, grössere Abweichungen darbieten, wenn die Lösungen mit ihrer wirklichen Wassermenge berechnet werden.

Wegen des Interesses, welches die Frage nach der Existenz saurer Salze in wässriger Lösung darbietet, habe ich das Drehungsvermögen des sauren weinsauren Natrons bei verschiedener Concentration und Temperatur genauer untersucht, nachdem das normale Salz einer ähnlichen Prüfung unterworfen und die in der Lösung chemisch gebundene Wassermenge annähernd bestimmt worden war.

Das optische Drehungsvermögen des weinsauren Natron.

Ueber das Drehungsvermögen des weinsauren Natron für Natriumlicht liegen, so weit mir bekannt, nur die folgenden Angaben vor¹⁾:

Landolt, Optisches Drehungsvermögen 1879. S. 220. Ber. 6, 1076. (1873.)

Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen. 77

1. Landolt findet für einen Gehalt von 9,95 Grm. wasserfreiem Salz in 100 Ccm. ($c = 9,95$) bei 20° die Molekularrotation $(m)_D = 59,85$ und giebt an, dass die Concentration für dieses Salz wie auch für die übrigen hier besprochenen Tartrate auf das Drehungsvermögen nur einen sehr geringen Einfluss ausübe.

2. Krecke hat das Drehungsvermögen für eine Lösung mit 20 Grm. krystallisirtem Tartrat in 100 Ccm. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und findet, dass die Temperatur fast ohne Einfluss ist. Bei 25° war $(m)_D = 59,32$.

3. Hesse giebt für 15° und Lösungen von einem Gehalt von 5—15 Grm. krystallisirtem Tartrat in 100 Ccm. die Formel:

$$(\alpha)_D = 27,85 \div 0,17^\circ,$$

also eine bedeutende Abnahme des Drehungsvermögens mit wachsender Concentration. Für eine Lösung von derselben Concentration, wie die von Landolt benutzte, berechnet sich hieraus $(m)_D = 59,34$.

Die hier angegebenen Grössen sind also zwar ungefähr gleich gross, sind aber doch für die vorliegende Aufgabe ganz ungenügend, u. a. weil die Angaben über den Einfluss der Concentration einander widersprechen, und der Einfluss der Temperatur auch nicht genau untersucht worden ist; denn die von Krecke verwendete Methode gestattet nur beiläufige Bestimmungen. Ich habe deshalb das Drehungsvermögen des weinsäuren Natrons in wässriger Lösung von neuem untersucht und für diesen Zweck das krystallisirte Salz, dessen Zusammensetzung bekanntlich der Formel $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, dargestellt.

Aus Weinsäure und Natronlauge wurde eine Lösung dargestellt, welche 15% — 16% an wasserfreiem Tartrat enthielt; durch Zusatz von 2 Gewichtstheilen Alkohol schied die Flüssigkeit eine grosse Menge feiner Krystalle aus, welche, grösstentheils von der Flüssigkeit durch Absaugen befreit, mit 90procentigem Alkohol gewaschen und nach wiederholtem Absaugen zum Trocknen an der Luft hingestellt wurden. Nach ein Paar Tagen war das Gewicht constant, und eine Bestimmung der Natriummenge durch Ein-

dampfen mit Schwefelsäure und Glühen zeigte genau die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $2\text{H}_2\text{O}$, indem 2,300 Grm. = 0,01 Mol. 1,420 Grm. schwefelsaures Natron ergaben. Nach dieser Darstellungsweise ist das Salz sehr rein und so locker, dass es sich nicht nur sehr leicht an der Luft trocknen lässt, sondern sich auch sehr schnell in kaltem Wasser löst. Die Krystalle ändern ihr Gewicht nicht an gewöhnlicher Luft; im Exsiccator über Schwefelsäure gaben sie in 28 Stunden nur $1\frac{1}{2}$ —2 pro Mille Wasser ab, welches sehr bald wieder aus der Luft aufgenommen wurde. Bei 100° verlor das Salz in 4 Stunden 3,4% oder weniger als $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, und dieses wurde wieder aus der Luft aufgenommen, so dass das Salz bei einer neuen Wägung am folgenden Tage das frühere Gewicht zeigte. Die zwei Wassermoleküle werden also mit grosser Kraft festgehalten, allein hier scheint auch die Wasseranziehung ihre Grenze erreicht zu haben.

Die Molekularrotation einer Lösung, welche 12,0% Weinsäure = 18,4% krystallisiertes Salz enthielt, war bei

15°	20°	25°
(m) _D = 58,62	58,81	59,11

Das so untersuchte Salz wurde durch neue Fällung mit Alkohol u. s. w., wie oben angegeben, umkrystallisiert. Zwei Bestimmungen der Natriummenge ergaben dasselbe Resultat wie oben gefunden, indem 2,300 Grm. resp. 1,421 und 1,419 Grm. Na_2SO_4 gaben. Die Molekularrotation war

15°	20°	25°
(m) _D = 58,74	58,95	59,25

Das Drehungsvermögen war somit ein wenig grösser als oben, und ein Theil des Salzes wurde deshalb wieder umkrystallisiert; die Molekularrotation war jetzt:

15°	20°	25°
(m) _D = 58,70	59,01	59,22

d. h. unverändert, und in den meisten unten besprochenen Versuchen ist deshalb weinsaures Natron verwendet, welches nur einmal umkrystallisiert wurde.

Das Drehungsvermögen wurde in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen mit Weinsäure bestimmt, und es wird deshalb, was den allgemeinen Vorgang betrifft, genügen,

Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen. 79

auf meine erste Mittheilung zu verweisen. Es wurden sieben Lösungen verwendet, deren Procentgehalt an krystallisirtem weinsauren Natron nebst den hieraus berechneten Mengen von wasserfreiem Salz und von Weinsäure aus der folgenden Tabelle, welche auch die Wassermenge $q = 100 \div P$ angiebt, ersichtlich ist.

Lös.-Nr.	P $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ $+ 2\text{H}_2\text{O}$	P_0 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	p $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	q Wasser
1	36,77	31,02	23,98	63,23
2	32,25	27,19	21,03	67,75
3	22,69	19,14	14,80	77,31
4	18,40	15,53	12,00	81,60
5	13,60	11,47	8,87	86,40
6	9,20	7,76	6,00	90,80
7	3,07	2,59	2,00	96,93

Vier Lösungen wurden bei 15° , 20° und 25° , die übrigen nur bei 20° untersucht. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo d das spec. Gewicht der Lösung gegen Wasser von 4° angiebt, $C = P \cdot d$ die „Concentration“ für krystallisirtes Salz, d. h. die Anzahl von Grammen in 100 Ccm. der Flüssigkeit, α_D die abgelesene Drehung (für die Röhrenlänge 200 Mm.), $(\alpha)_D$ das spec. Drehungsvermögen für das krystallisirte Salz $= \frac{\alpha_D \cdot 100}{2C} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{2P \cdot d}$ und $(m)_D$ die Molekularrotation $= \frac{(\alpha)_D \cdot m}{100}$.

Weinsaures Natron, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $2\text{H}_2\text{O}$.

Nr.	d	$C = P \cdot d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ ber.	Diff.
15°	1	1,2395	45,59	22,10°	24,25°	55,77°	—
	4	1,1135	20,50	10,47°	25,54°	58,74°	—
	6	1,0550	9,71	5,05°	26,01°	59,83°	—
	7	1,0170	3,11	1,63°	26,19°	60,23°	—
20°	1	1,2375	45,51	22,10°	24,28°	55,84°	55,85°
	2	1,2065	38,90	19,18°	24,66°	56,71°	56,76°
	3	1,1400	25,87	13,11°	25,34°	58,29°	58,37°
	4	1,1115	20,46	10,49°	25,63°	58,95°	58,95°
	5	1,0805	14,69	7,59°	25,82°	59,59°	59,52°
	6	1,0535	9,69	5,05°	26,06°	59,94°	59,94°
	7	1,0160	3,11	1,64°	26,35°	60,60°	60,40°
25°	1	1,2355	45,43	22,15°	24,38°	56,07°	—
	4	1,1095	20,42	10,52°	25,76°	59,25°	—
	6	1,0520	9,68	5,09°	26,28°	60,44°	—
	7	1,0150	3,11	1,64°	26,31°	60,52°	—

Die Lösung Nr. 7, welche der Uebersicht wegen mitgenommen wurde, aber bei der kleinen Ablenkung nur beiläufige Werthe giebt, wurde nicht zur Formelberechnung verwendet. Die Versuche mit den Lösungen Nr. 1, 4 und 6 führen zu den folgenden Formeln, welche also für einen Gehalt von 9⁰/₀—37⁰/₀ krystallisirtem Tartrat gültig sind:

$$15^{\circ} \quad (m)_D = 60,75 \div 0,08314 \, P \div 0,001418 \, P^2$$

$$20^{\circ} \quad (m)_D = 60,56 \div 0,04647 \, P \div 0,002216 \, P^2$$

$$25^{\circ} \quad (m)_D = 61,35 \div 0,08478 \, P \div 0,001594 \, P^2.$$

Die Uebereinstimmung zwischen den übrigen Versuchen bei 20⁰ und den aus diesen Formeln berechneten Werthen ist aus den zwei letzten Vertikalreihen der Tabelle ersichtlich.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Drehungsvermögen des Natriumtartrats mit der Verdünnung so stark wachsend ist, dass eine Verdünnung von der stärksten bis zu der schwächsten der in den Versuchen benutzten Lösungen eine Steigerung des Drehungsvermögens von 8⁰/₀ bewirkt. Gegen die Angabe Landolt's ist also hervorzuheben, dass die Concentration von bedeutendem Einfluss auf das Drehungsvermögen dieses Salzes ist, obgleich die Variation nicht so gross ist, wie von Hesse angegeben. Die von diesem Forscher aufgestellte Formel führt nämlich zum Grenzwert $(m)_D = 64,06^{\circ}$, welcher um 5⁰/₀ höher als der von mir gefundene, 60,75⁰, ist.

Auch mit wachsender Temperatur wurde eine Zunahme des specifischen Drehungsvermögens beobachtet, allein die Aenderung betrug hier höchstens 1⁰/₀, und es liess sich kein allgemeines Gesetz für die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Temperatur aus den Versuchen ableiten. Werthe für höhere Temperaturen liessen sich somit nicht im voraus berechnen; da es aber bei der Untersuchung des Drehungsvermögens des sauren weinsauren Natrons erwünscht war, die Werthe für das normale Salz auch bei 30⁰ zu kennen, habe ich in einer neuen Versuchsreihe diese für Lösungen mittlerer Concentration bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen. 81

Weinsaures Natron, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $2\text{H}_2\text{O}$ bei 30° .

P	d	$C = P \cdot d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
18,40	1,1075	20,37	10,55°	25,90°	59,56°
13,80	1,0785	14,88	7,77	26,11	60,05
9,20	1,0500	9,66	5,07	26,22	60,32

Es berechnet sich hieraus die folgende Formel, welche für einen Gehalt von 9% — 18% krystallisiertem Tartrat gültig ist:

$$30^\circ \quad (m)_D = 60,20 + 0,06087 P + 0,005198 P^2.$$

Eine Lösung von weinsaurem Natron, direkt aus Weinsäure und der äquivalenten Menge Natronlauge dargestellt, ergab Werthe, welche etwas niedriger als die oben angegebenen ausfielen, und erst bei einem gewissen Ueberschuss an Alkali wurde das normale Drehungsvermögen erreicht. So wurde bei einem Gehalt von $12,0\%$ Weinsäure bei 20° gefunden:

Mit Anwendung von 2,00 NaOH	$(m)_D = 58,65^\circ$
„ „ „ 2,02 „	„ = $58,83^\circ$
„ „ „ 2,06 „	„ = $59,01^\circ$

Für eine Lösung von krystallisiertem Tartrat mit einem entsprechenden Ueberschuss des Alkali erhielt man aber:

$$2,06 \text{ NaOH} \quad (m)_D = 58,87^\circ,$$

d. h. es tritt eine Verminderung des Drehungsvermögens bei Ueberschuss von Alkali ein.¹⁾ Mit freier Weinsäure wurde somit dasselbe Maximum des Drehungsvermögens erreicht, wie mit dem krystallisirten Tartrat, und die Differenz war also nicht einer Unreinheit der verwendeten freien Weinsäure (einem Gehalt an inactiver Säure) zuzuschreiben. Hier- von habe ich mich auch auf eine andere Weise überzeugt, indem ich reine Weinsäure aus dreimal umkrystallisiertem Tartrat dargestellt habe. Die Molekularrotation des verwendeten Tartrats war bei einem Gehalt von 12% Weinsäure $(m)_D = 59,01$ für 20° ; aus diesem Salze wurde die freie Säure auf gewöhnliche Weise durch Fällung mit Bleizuckerlösung und Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasser-

¹⁾ Vergl. eine später folgende Abhandlung.

stoff dargestellt. In seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst, ergab diese Weinsäure denselben Werth von $(\alpha)_D$, welcher für die ursprünglich verwendete Säure gefunden wurde.¹⁾ Man fand nämlich:

	20°	25°	30°
$(\alpha)_D$	= 7,34°	8,00°	8,63°

Früher wurde gefunden:

	7,36°	8,00°	8,63°.
--	-------	-------	--------

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 211 ff. — Es ist interessant, dass das Drehungsvermögen der Weinsäure in einer 50 procentigen Lösung sich fast unabhängig von einem gewissen Gehalt an Feuchtigkeit bestimmen lässt. Für diese Zusammensetzung der Lösung bleibt nämlich der Drehungswinkel bei einer geringen Verdünnung constant, weil das Drehungsvermögen hier fast genau im umgekehrten Verhältniss des Procentgehalts der Lösung wächst. Wenn man z. B. annehmen würde, dass die hier verwendete reine Weinsäure 1% Wasser enthält, dann würde der Procentgehalt 49,5 statt 50,0 sein, und $(\alpha)_D$ wäre 1% höher zu berechnen, also:

	20°	25°	30°
$p = 49,5$	$(\alpha)_D = 7,41°$	8,08°	8,72°

allein durch Interpolation berechnet man hieraus für eine 50procentige Lösung:

$p = 50,0$	$(\alpha)_D = 7,33°$	8,00°	8,65°
------------	----------------------	-------	-------

d. h. fast genau dieselben Grössen, wovon wir ausgegangen sind.

Das oben erwähnte Verhalten der Weinsäure bei der Neutralisation ist möglicher Weise zu einer Erscheinung hinzuführen, welche anderswo beobachtet wurde, dass nämlich in gemischten Lösungen gleicher Zusammensetzung Gleichgewichtsverhältnisse eintreten können, welche mit der Darstellung der Lösung variiren; die Neutralisation ist nämlich nicht die einzige chemische Wirkung, welche die Natronlauge auf die Weinsäure in wässriger Lösung ausüben kann.¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt die Weinsäure gegen die Lackmusfarbe. Mohr erwähnt²⁾, dass zum Titiren der Weinsäure ein Ueberschuss an Natron erforderlich ist, ohne dass er die Ursache dieser Erscheinung angeben kann, und das angeführte Beispiel zeigt einen Ueberschuss von 0,82%. In zwei Versuchen mit sehr verdünnter Weinsäurelösung habe ich bei Anwendung von empfindlicher Lackmustinktur 2,02 Mol. Natron benutzt oder 1% höher als die berechnete Menge; bei Titrirung einer starken Lösung sogar einen Ueberschuss von 1,8%, während eine wässrige Lösung des krystallisirten Tartrats die blaue Lackmusfarbe nicht änderte und, nachdem sie durch Lackmus und Kohlensäure roth gefärbt worden, durch Kochen wieder blau wurde.

¹⁾ Vergl. die später folgende Abhandlung.

²⁾ Titrimethode, 2. Aufl. S. 155.

Weinsaures Natron und salpetersaures Natron.

Das Drehungsvermögen des weinsauren Natrons ändert sich zufolge der oben stehenden Untersuchung so stark mit der Concentration, dass dieses Salz in ähnlicher Weise wie die freie Weinsäure bei Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen sich verwenden lässt, obgleich das Resultat hier mit geringerer Schärfe hervortritt. So habe ich denn durch Bestimmung des Drehungsvermögens des Tartrats in Lösungen, welche ausser diesem Salze noch salpetersaures Natron enthielten (eins der wenigen Natriumsalze, welche wasserfrei krystallisiren) untersucht, wiefern es anzunehmen ist, dass das Tartrat, welches das Krystallwasser sehr fest bindet, auch in wässriger Lösung chemisch gebundenes Wasser enthält. Das specifische Drehungsvermögen wurde bei 20° für vier verschiedene Lösungen bestimmt, und das Resultat ist aus der folgenden Tabelle, wo das Krystallwasser nicht zur Wassermenge q der dritten Verticalreihe gerechnet ist, ersichtlich.

Weinsaures Natron und salpetersaures Natron. 20°.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5$ + $2\text{H}_2\text{O}$	P	P'	q Wasser	d	C = $P \cdot d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	q' ber.	$q' \div q$
19,83	17,31	62,86	1,2635	25,05	12,06°	24,07°	55,36°	60,92	÷ 1,94	
15,62	13,63	70,75	1,2010	18,75	9,33	24,89	57,24	70,36	÷ 0,39	
10,27	8,97	80,76	1,1270	11,58	5,93	25,60	58,87	80,95	+ 0,19	
7,23	6,31	86,46	1,0855	7,85	4,07	25,92	59,61	87,26	+ 0,80	

Die vorletzte Verticalreihe giebt die Wassermenge q' für die in der gemischten Lösung enthaltene Tartratlösung, durch Anwendung der Interpolationsformel S. 80 berechnet. Diese Werthe von q' stimmen mit der bekannten Wassermenge gut überein, und das Tartrat lässt sich somit auch in wässriger Lösung als $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ berechnen.

Saures weinsaures Natron.

Unter den sauren Alkalisalzen der Weinsäure ist das Natriumsalz für polarimetrische Untersuchungen am besten geeignet, weil es leichter löslich ist als resp. das Kalium-

und das Ammoniumsalz. Doch gehört es nicht zu den sehr leicht löslichen Verbindungen und wird deshalb auch theilweise ausgeschieden, wenn Natron und Weinsäure zu gleichen Molekülen in Lösungen mittlerer Concentration vermischt werden; da ferner dieses Salz in der Wärme weit löslicher ist als bei gewöhnlicher Temperatur, lässt es sich leicht aus Wasser umkrystallisiren. Für die Versuche wurde eine 13%—14% Hydrotartrat enthaltende Lösung aus Natronlauge und Weinsäurelösung direkt dargestellt. Aus dem Gemisch schieden sich in der Kälte ungefähr die Hälfte des gelösten Salzes in feinen Krystallen aus, welche durch Absaugen vom grössten Theil der Mutterlauge befreit, dann mit Alkohol hingesezt, durch neues Absaugen so weit möglich von der Flüssigkeit befreit und endlich an der Luft getrocknet wurden. Das Gewicht war bald constant, und die Zusammensetzung entsprach dann genau der Formel $\text{NaH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, H_2O . Es verloren nämlich die Krystalle bei 100° 9,50% Wasser (Berechn. 9,47), und die Lösung in Natronlauge zeigte das für das normale Salz berechnete Drehungsvermögen. — Ein Theil des so dargestellten sauren Salzes wurde in fünf Theilen warmen Wassers gelöst und die nach Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle auf die oben angegebene Weise behandelt. Bei 100° getrocknet, verloren sie 9,58% Wasser, und das Drehungsvermögen des neutralisirten Salzes war auch dasselbe wie vorher; das Hydrotartrat war also nach dem Umkrystallisiren unverändert, und eine Umkrystallisation des direkt dargestellten Salzes somit unnöthig.

Unter der Annahme, dass das saure weinsaure Natron in wässriger Lösung ein Gemisch aus dem normalen Salze und der freien Säure ist, wird die Menge gelöster Substanz eben der Menge des gelösten krystallisirten Hydrotartrats gleich sein, indem:

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NaH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, \text{H}_2\text{O})$,
und die Molekularrotation gleich der halben Summe der Molekularrotation der Weinsäure und derjenigen des normalen Salzes in Lösungen, deren Procentgehalte dem Gehalt an krystallisirtem Hydrotartrat gleich sind. Die folgende

Tabelle zeigt aber beim ersten Anblick, dass eine derartige vollständige Zersetzung des sauren Salzes nicht stattfindet; während nämlich das spec. Drehungsvermögen sowohl für die Säure, als für das normale Salz mit wachsender Temperatur und Verdünnung zunimmt, zeigen die Werthe für das saure Salz eher eine kleine Abnahme des Drehungsvermögens mit steigender Verdünnung.

Da das Hydrotartrat in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, habe ich die Versuche bis auf 30° ausgedehnt und somit Lösungen bis zu einem Gehalt von ca. 13% des krystallisirten Salzes untersuchen können.

Saures weinsaures Natron, $\text{NaH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, H_2O .

P	d	$\frac{C}{=P \cdot d}$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m')_D$ mol. Rot. f. <i>PP</i> Proc. Wein- säure	$(m'')_D$ mol. Rot. f. <i>PP</i> Proc. kryst. Tartrat	$\frac{(m')_D + (m'')_D}{2}$	
15°	7,62	1,0400	7,93	3,46°	21,85°	41,52°	20,11°	60,03°	40,07°
	6,35	1,0325	6,55	2,82	21,56	40,96	20,41	60,16	40,28
20°	8,89	1,0450	9,28	4,06°	21,84°	41,51°	20,53°	59,97°	40,25°
	7,62	1,0390	7,92	3,46	21,88	41,57	20,82	60,08	40,45
	6,35	1,0310	6,55	2,86	21,84	41,51	21,13	60,18	40,65
25°	10,16	1,0510	10,68	4,73°	22,12°	42,03°	20,89°	60,33°	40,61°
	8,89	1,0435	9,27	4,05	21,85	41,52	21,17	60,47	40,82
	7,62	1,0375	7,90	3,49	22,10	41,98	21,45	60,61	41,03
	6,35	1,0300	6,54	2,85	21,77	41,37	21,73	60,75	41,24
30°	12,70	1,0630	13,50	6,06°	22,47°	42,69°	20,95°	60,13°	40,54°
	10,16	1,0490	10,65	4,73	22,19	42,16	21,50	60,28	40,89
	8,89	1,0420	9,26	4,09	22,07	41,94	21,77	60,33	41,05
	7,62	1,0360	7,89	3,52	22,29	42,34	22,04	60,36	41,20
	6,35	1,0290	6,54	2,86	21,88	41,58	22,32	60,38	41,35

Die drei letzten Verticalreihen enthalten die Berechnung der Molekularrotation unter Annahme der vollständigen Zersetzung des Salzes in wässriger Lösung. Die Werthe für das normale Salz sind aus den oben stehenden Untersuchungen (S. 80—81) berechnet, und die Molekularrotation der Weinsäure ist aus den für das spezifische Drehungsvermögen dieser Säure früher gefundenen Formeln¹⁾ durch Extrapolation ermittelt. (Da diese Formeln alle linear sind, ist eine Berech-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 216—218.

nung der angegebenen Art für den vorliegenden Zweck hinlänglich genau.) Die berechneten Werthe (letzte Verticalreihe) sind alle kleiner als die gefundenen, allein die Differenz ist verschiedener Grösse und variirt mit Concentration und Temperatur ziemlich regelmässig, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

$$(m)_D \div \frac{1}{2} [(m')_D + (m'')_D].$$

<i>P</i>	15 °	20 °	25 °	30 °
12,70	—	—	—	2,15 °
10,16	—	—	1,42 °	1,27
8,89	—	1,26 °	0,70	0,89
7,62	1,45 °	1,12	0,95	1,14
6,35	0,68	0,86	0,13	0,23

Die Abweichungen sind für dieselbe Temperatur bei der concentrirtesten Lösung am grössten (bis 2,15° oder mehr als 5% des Drehungsvermögens), convergiren aber gegen 0 mit steigender Verdünnung, oder mit anderen Worten: Das saure weinsaure Natron ist nur bei unendlicher Verdünnung in normales Salz und freie Säure völlig zersetzt, während die Lösung mit steigender Concentration immer grössere Mengen des sauren Salzes enthält, welchem ein eigenes Drehungsvermögen entspricht. Ferner zeigen die Versuche, obgleich weniger ausgeprägt, dass Erwärmung und Verdünnung das Drehungsvermögen in derselben Richtung ändern.

Die Aepfelsäure, deren saure Alkalisalze leicht löslich sind, zeigt das oben besprochene Verhalten noch deutlicher. Es erhellt dieses aus den Werthen, welche G. H. Schneider¹⁾ zu einem anderen Zweck für die Molekularrotation der Aepfelsäure und deren Alkalisalze bei den Grenzen $p = 100$ und $p = 0$ (d. h. für die wasserfreie Substanz und für die unendlich verdünnte Lösung), sowie für eine mittelstarke Lösung ($p = 20$) berechnet hat. Alle diese Zahlen gelten für 20°; die Werthe für die Aepfelsäure und ihre normalen Salze waren:

¹⁾ Ann. Chem. **207**, 257.

Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen. 87

(*m*)_D bei 20°. (Schneider.)

<i>p</i>	H ₂	K ₂	Na ₂	Li ₂	(NH ₄) ₂
100	+7,89	+ 6,34	+27,06	+39,01	÷ 5,58
20	÷1,71	÷12,87	÷10,93	÷13,77	÷11,74
0	÷4,11	÷15,35	÷17,52	÷18,56	÷15,00

In der folgenden Tabelle sind die hieraus berechneten Werthe für das saure Salz mit den aus den Schneider'schen Versuchen direct hervorgehenden Werthen zusammengestellt.

<i>p</i>	KH. C ₄ H ₄ O ₅		NaH. C ₄ H ₄ O ₅		LiH. C ₄ H ₄ O ₅		NH ₄ H. C ₄ H ₄ O ₅	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
100	÷ 1,08	+7,11	+14,62	+17,47	+12,00	+23,45	÷ 5,98	+1,15
20	÷ 8,74	÷7,29	÷ 8,72	÷ 6,32	÷11,28	÷ 7,74	÷ 9,45	÷6,72
0	÷10,65	÷9,73	÷10,95	÷10,82	÷11,87	÷11,33	÷10,33	÷9,56

Wie die Abweichungen, welche alle in dieselbe Richtung gehen, mit der Concentration der Lösung variiren, ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

<i>p</i>	KH	NaH	LiH	NH ₄ . H
100	8,19°	2,85°	11,45°	7,13°
20	1,45	2,40	3,54	2,73
0	0,92	0,13	0,54	0,77

Die Abweichungen wachsen so schnell mit der Concentration, und die Analogie mit dem oben dargelegten Verhalten des sauren weinsauren Natrons ist hier so augenfällig, dass eine genauere Berechnung der Versuche unnöthig ist. Es geht nämlich auch ohne eine solche deutlich hervor, dass die sauren Alkalimalate zwar vom Wasser zersetzt werden, allein nur theilweise, indem eine vollständige Zersetzung erst bei unendlicher Verdünnung stattfindet.

B. Doppelsalze.

In seinen Versuchen über das Drehungsvermögen der Tartrate hat Landolt auch die Molekularrotation für drei Doppelsalze bestimmt und in allen drei Fällen Werthe ge-

funden, welche der halben Summe der Molekularrotation der einzelnen Salze gleich sind:

$(m)_D$ bei 20°. (Landolt.)				
		Mittel-	Doppelsalz	
		werth		
Weinsaures Kali . . .	64,42	62,13	62,34	
„ Natron . .	59,85	61,45	61,71	
„ Ammon .	63,04	63,73	63,81	
„ Kali . . .	64,42			

Unter diesen Doppelsalzen schien es mir vom grössten Interesse zu sein, das weinsaure Kali-Natron zu untersuchen, weil Kalium- und Natriumtartrat beide eine Molekularrotation besitzen, welche mit der Concentration der Lösung stark variiert, doch in entgegengesetzten Richtungen, so dass sich die Werthe für die beiden Salze mit wachsender Concentration immer mehr von einander entfernen. Für diesen Zweck war aber eine genauere Untersuchung des Drehungsvermögens des normalen Kaliumtartrats nothwendig.

Das optische Drehungsvermögen des weinsauren Kalis.

So weit mir bekannt, existirt keine Untersuchung über den Einfluss der Concentration auf das Drehungsvermögen des Kaliumtartrats, und ich habe deshalb dieses für Lösungen mit 9%—54% Tartrat bestimmt. Da dieses Salz sich in verdünntem Alkohol verhältnissmässig leicht löst, liess es sich ähnlicher Weise wie das Natriumsalz nicht darstellen, und ich habe mich deshalb darauf beschränkt, Weinsäure in der berechneten Menge reiner Kalilauge¹⁾ zu lösen und die Salzlösung nach und nach für die Versuche zu verdünnen.

Wie die folgende Tabelle zeigt, ist die Molekularrotation

¹⁾ Ebenso wenig wie in den Versuchen mit Natron (S. 81) habe ich hier eine vollständige Neutralisation erreicht. Es schied sich, auch nach langem Kochen, ein feines Krystallpulver aus, welches im Polarimeter untersucht sich als saures weinsaures Kali erwies und als solches berechnet wurde. (Es schieden 75 Grm. Weinsäure auf diese Weise 1,08 Grm. aus, was 0,87 Grm. Weinsäure entspricht.) Die Lösung war nach Ausscheidung der Krystalle sehr schwach alkalisch.

Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen. 89

hier durchgängig grösser als für das Natriumsalz. Der Einfluss der Temperatur ist nur gering, und das Drehungsvermögen nimmt für stärkere Lösungen mit steigender Temperatur ab, für verdünntere Lösungen aber steigt es mit der Temperatur. Die Concentration übt einen ähnlichen Einfluss wie bei dem Natriumsalz aus, aber in entgegengesetzter Richtung, indem das Drehungsvermögen mit steigender Verdünnung abnimmt, um gegen einen Werth, welcher in der Nähe des Grenzwertes der Natriumverbindung befindlich ist, zu convergiren.

Weinsaures Kali, $K_2C_4H_4O_6$.

Lös.- Nr.	P $K_2C_4H_4O_6$	P $C_4H_6O_6$	d	C $= Pd$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
15°	1	54,54	36,20	1,4530	79,24	48,65°	30,70°
	2	36,39	24,16	1,2790	46,55	27,99	30,07
	3	15,09	12,00	1,1270	20,38	11,83	29,02
	4	9,07	6,02	1,0605	9,62	5,45	28,34
20°	1	—	—	1,4500	79,08	48,51°	30,67°
	3	—	—	1,2780	46,51	27,96	30,06
	3	—	—	1,1255	20,36	11,88	29,19
	4	—	—	1,0595	9,61	5,48	28,49
25°	1	—	—	1,4480	78,97	48,29°	30,57°
	2	—	—	1,2770	46,47	27,90	30,01
	3	—	—	1,1235	20,32	11,89	29,26
	4	—	—	1,0580	9,59	5,50	28,65

Aus den drei letzten Lösungen berechnen sich die Formeln:

$$15^\circ (m)_D = 62,28 + 0,2091 P \div 0,001 467 P^2$$

$$20^\circ (m)_D = 62,42 + 0,2405 P \div 0,002 449 P^2$$

$$25^\circ (m)_D = 62,97 + 0,2149 P \div 0,002 240 P^2$$

Weinsaures Kali-Natron.

Bei den Versuchen über das Drehungsvermögen des weinsauren Kali-Natron verwendete ich eine Lösung des sauren Natriumsalzes in der äquivalenten Menge reiner Kalilauge mit Zusatz von $\frac{1}{100}$ Mol. freiem Natron. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle, wo das spezifische Drehungsvermögen für Weinsäure $C_4H_6O_6$ berechnet ist, enthalten.

Weinsäure + KOH + NaOH.

	ρ $C_4H_6O_6$	d	c $= \rho d$	α_D	$(\alpha)_D$ für $C_4H_6O_6$	$(m)_D$
15°	24,06	1,2575	30,25	24,83°	41,04°	61,56°
	18,05	1,1870	21,42	17,67	41,25	61,87
	12,03	1,1200	13,47	11,16	41,42	62,13
	6,01	1,0565	6,35	5,24	41,26	61,89
20°	24,06	1,2555	30,21	24,81°	41,06°	61,59°
	18,05	1,1855	21,39	17,68	41,32	61,98
	12,03	1,1180	13,45	11,21	41,68	62,52
	6,01	1,0560	6,35	5,25	41,33	61,99
25°	24,06	1,2535	30,16	24,83°	41,17°	61,76°
	18,05	1,1830	21,35	17,66	41,37	62,05
	12,03	1,1165	13,43	11,21	41,72	62,58
	6,01	1,0545	6,34	5,23	41,25	61,87

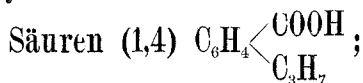
Die Versuche zeigen eine sehr geringe Variation mit Temperatur und Concentration, doch mit einem deutlichen Maximum für 12°/o Weinsäure, welches letzte Verhalten darauf deutet, dass die Ablenkung von einem Gemisch zweier activen Substanzen herrührt.

Die Untersuchung über die Dissociation des Seignettesalzes in wässriger Lösung erfordert eigentlich, dass man die Wassermenge des gelösten Kaliumsalzes kennt; allein der Krystallwassergehalt des Kaliumtartrats ist so gering ($\frac{1}{2}$ Mol. Wasser für 1 Mol. des Salzes, d. h. ca. 3,8°/o), dass man hier ein hinlänglich genaues Resultat erhält, wenn man das Molekül des Salzes gleich dem Mittel der Zahlen 226 und 235, oder mit anderen Worten gleich dem Molekül des krystallisirten weinsäuren Natrons 230 setzt. Gleich viele Moleküle der Salze werden dann gleich starke Lösungen bilden, und die Molekularrotation eines Gemisches beider Salze in äquivalenten Verhältnissen würde somit für einen gegebenen Weinsäuregehalt der halben Summe der Werthe der einzelnen Salze bei demselben Weinsäuregehalt gleich sein. In den folgenden Tabellen sind die auf diese Weise berechneten Zahlen mit den beobachteten Werthen für resp. 24, 18, 12 und 6°/o Weinsäure zusammengestellt.

	ρ $C_4H_6O_6$	Na_2 (m) $_D$	K_2 (m) $_D$	Mittel- werth	NaK (m) $_D$	Differ.
15°	24,00	55,77	67,92	61,84	61,56	0,28
	18,05	57,36	66,88	62,12	61,87	0,25
	12,00	58,74	65,58	62,16	62,13	0,03
	6,00	59,88	64,05	61,94	61,89	0,05
20°	24,00	55,84	67,90	61,87	61,59	0,28
	18,05	57,58	67,15	62,37	61,98	0,39
	12,00	58,95	65,97	62,46	62,52	+0,06
	6,00	59,94	64,40	62,17	61,99	0,18
25°	24,00	56,07	67,80	61,93	61,76	0,17
	18,05	57,78	67,16	62,47	62,05	0,42
	12,00	59,25	66,13	62,69	62,58	0,11
	6,00	60,44	64,74	62,59	61,87	0,72

Das Resultat der Versuche stimmt mit der Berechnung so genau (indem die mittlere Abweichung nur 0,4% der Molekularrotation beträgt), dass trotz der hier verwendeten grossen Concentration eine neue Verbindung mit eigenem Drehungsvermögen nur sehr schwach angedeutet wird. Es ist somit wahrscheinlich, dass das weinsaure Kalinatron auch in starken wässrigen Lösungen in die beiden einzelnen Salze vollständig zerlegt ist.

Ueber die Synthese und Constitution der beiden



von

Richard Meyer.

Die interessanten, kürzlich erschienenen Arbeiten von O. Widmann¹⁾ haben die Aufmerksamkeit wieder auf einen Gegenstand gerichtet, mit welchem ich vor mehreren Jahren beschäftigt war, nämlich auf die, in den Körpern der Cymol- und Cuminreihe enthaltenen Propylgruppen und die Umlagerungen, welchen dieselben unterliegen. Widmann wird, indem er das gesammte vorliegende experimentelle Material überblickt, zu dem Schlusse geführt, dass diese

¹⁾ Ber. 19, 245, 251, 255, 269, 273, 412, 583.