

Über Dissociation in verdünnten Tartratlösungen

von

S. Sonnenthal.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Přibram an der
k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. November 1891.)

Über die polarimetrischen Eigenschaften activer Salzlösungen liegen bisher nicht viele Beobachtungen vor. In den wenigen Arbeiten jedoch, die hierüber gemacht wurden, concentrirt sich das Hauptinteresse der betreffenden Beobachter auf die Frage, ob und welche Gesetzmässigkeiten zwischen dem molecularen Drehungsvermögen einer Säure und dem ihrer Salze bestehen.

Krecke¹ modificirte und erweiterte zunächst den E. Mulder'schen² Satz: „dass die drehenden Substanzen bestimmte active Radicale enthalten, welche in andere active Atomecomplexe übergehen können, deren Rotationsvermögen um ein Vielfaches in geraden Zahlen von denjenigen der ursprünglichen Radicale verschieden ist“, auf folgende zwei Gesetze:

1. „Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das moleculare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modificirt, dass das moleculare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.

2. Isomere Körper besitzen moleculare Drehungsvermögen, die Multipla einer und derselben Zahl sind.“

¹ Archives Néerlandaises, VI, 1871. Auszug: Journ. f. prakt. Chem. v. Kolbe, Bd. 5, S. 6.

² Zeitschrift f. Chemie, 1868, S. 58.

Landolt¹ unternahm hierauf eine experimentelle Prüfung des Mulder-Kreкке'schen Gesetzes an der Weinsäure und ihren Salzen. Er führte seine Untersuchungen in der Weise aus, dass er als allgemeine Vergleichslösung diejenige von 7·69 g Weinsäure in 100 cm³ Lösung annahm, hiefür aus der von ihm für die Weinsäure abgeleiteten Formel:

$$[\rho]_D = 15\cdot06 - 0\cdot131 C$$

das spezifische Drehungsvermögen:

$$[\rho]_D = 14\cdot05$$

und daraus die moleculare Rotation:

$$[M]_D = \frac{150}{100} \cdot [\rho]_D = 21\cdot08$$

ableitete und nun das moleculare Drehungsvermögen äquivalenter Lösungen der Tartrate der Alkalimetalle (1 Mol. der Verbindung auf 100 Mol. Wasser) mit der oben beschriebenen Lösung verglich.

Landolt kommt dabei zu dem Schlusse, dass die moleculare Drehung der Tartrate mit 1 Atom einwerthigen Metalls das doppelte und diejenige der 2 Atome Metall enthaltenden das dreifache des molecularen Drehungsvermögens der freien Weinsäure beträgt. Damit war das Gesetz der multiplen Drehungen bei der Weinsäure bewiesen.

Oudemans² äusserte hierauf Bedenken bezüglich der von Landolt gefundenen Gesetzmässigkeiten, denen Landolt³ entgegentritt.

Längere Zeit beschäftigte sich dann Niemand mit dieser Frage, bis im Jahre 1885 Oudemans⁴ eine Arbeit über das moleculare Drehungsvermögen der Chinasäure und ihrer Salze, ferner der Podocarpinsäure und ihrer Salze, publicirte. Mir war die Originalarbeit leider nicht zugänglich, aber aus dem in den

¹ Ber. chem. Ges., 1873, 6, S. 1073.

² Ber. chem. Ges., 1873, 6, S. 1166.

³ Ber. chem. Ges., 1873, 6, S. 1282.

⁴ Versl. en Mededeel. d. kon. Ak. van Wetensch. Amsterdam, (3), 3, S. 408—425.

Beiblättern¹ erschienenen Auszug ist es doch möglich, das Wesentlichste der gewonnenen Resultate kennen zu lernen. Oudemans spricht den Satz aus: „dass das moleculare Drehungsvermögen der Salze in etwas verdünnterer Lösung von der Beschaffenheit des nicht activen Theiles unabhängig ist“.

Ähnliche Ergebnisse geben die Messungen von Hoppe-Seyler an den cholealsuren Salzen, von Landolt an den Tartraten und Camphoraten, von Schneider² an den Salzen der Äpfelsäure und endlich von W. Hartmann³ an den campher-sauren Salzen.

Hiebei wurde immer aus den für die einzelnen Salze bestimmten Curven die Werthe für die „maximale Verdünnung“ bestimmt, selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass die bei höherer Concentration experimentell bestimmten Curven auch bei grosser Verdünnung denselben regelmässigen Verlauf zeigen. Ob sich dies auch thatsächlich so verhält, wurde in keinem Falle untersucht.

Auf Anregung des Herrn Prof. Pšibram untersuchte ich nun einige neutrale und saure Tartrate bezüglich des Concentrationseinflusses in sehr verdünnten Lösungen, und zwar mit Hilfe eines äusserst präzisen Instrumentes, das mir erlaubte, bis zu Verdünnungen unter 0·2% zu gehen, ohne dass die Fehlergrenzen des Apparates oder der Beobachtungen einen Einfluss auf die Resultate geübt hätten. Bevor ich letztere bekanntgebe, sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Pšibram, für seine thatkräftige Unterstützung bei vorliegender Arbeit, sowie für die überaus grosse Freundlichkeit, mit der er mir den werthvollen Polarisationsapparat zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Die freie Weinsäure selbst gibt auch noch bei einer Verdünnung von 0·2% eine stetig zunehmende Vergrösserung der

¹ Beibl., 9, S. 635.

² L. A., 1881, 207, S. 286.

³ Ber. chem. Ges., 1888, 21, S. 221.

specifischen Rotation, wie dies Pribram¹ schon bei Verdünnungen bis circa 0·34 gezeigt hatte; nur bekam ich etwas kleinere Zahlen, die so ziemlich genau mit der von Arndtsen² angegebenen Formel zur Berechnung der specifischen Drehung von Weinsäurelösungen übereinstimmen. Die Formel lautet, wenn man mit q die Wassermenge in 100 Theilen Lösung bezeichnet:

$$[\alpha]_D = 1\cdot950 + 0\cdot1303 q.$$

Darnach würde eine 0·2%ige Weinsäurelösung das specifische Drehungsvermögen besitzen:

$$[\alpha]_D = 1\cdot950 + 0\cdot1303 \times 99\cdot8 = 14\cdot954.$$

Das Mittel aus circa 110 Beobachtungen einer 0·2001%igen und 0·199998%igen Lösung von Weinsäure in Wasser ergab bei einem specifischen Gewichte von 1·00142 und bei einer Temperatur von +20° C. den mittleren Ablenkungswinkel: $\alpha = 0\cdot08983$ in einem Rohre von 3 *dm*. Hieraus das specifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p} = 14\cdot9509$$

welche Zahl nur um ein sehr Geringes von der aus der Arndts'schen Formel abgeleiteten abweicht.

Die Untersuchung der Tartrate ergab zunächst die That- sache, dass ihre specifischen Drehungen mit abnehmen- der Concentration ebenfalls abnehmen. Bei der Unter- suchung von Lösungen von solcher Verdünnung, wie sie mit den früher benützten Apparaten nicht untersucht werden konnten, ergibt sich, dass die bis zu einer gewissen Concentration fallenden Curven bei weiterer Verdünnung langsam und regelmässig zu steigen beginnen.

Es muss also in diesen sehr verdünnten Lösungen irgend eine Zustandsänderung des gelösten Körpers vorgegangen sein, und diese Zustandsänderung wird man sich am besten als eine Dissociation der Salzmolekeln vorstellen können.

¹ Ber. chem. Ges., 1887, 20, S. 1846.

² Ann. chim. et phys., LIV, p. 403. Pogg. Ann., 105, S. 312.

Hiefür spricht auch, dass nach meinen Beobachtungen diese polarimetrisch nachgewiesene Zustandsänderung eine Function der Zeit ist. Untersucht man nämlich eine derartig verdünnte Lösung frisch bereitet, so zeigt sich wohl schon eine Zunahme des specifischen Drehungsvermögens gegenüber der weniger verdünnten Lösung; aber je länger man die Lösung stehen lässt, d. h. je länger man dem Salze Zeit lässt zu dissociiren, umso grösser wird dieser Unterschied, bis schliesslich ein Moment eintritt, wo die Werthe innerhalb grösserer Zeitintervalle die gleichen bleiben, d. h. die Dissociation eine vollständige geworden ist.

Ferner hängt der Moment und die Grösse dieser Zustandsänderung ab von der Natur der die Salze bildenden Metalle, sowie von der grösseren oder geringeren Löslichkeit der betreffenden Salze in Wasser; dies sind alles Momente, die für die Annahme einer Dissociationserscheinung sprechen.

Die im Vorhergehenden gemachten Bemerkungen deuten die Gesichtspunkte an, von welchen ich bei der Anstellung meiner Beobachtungen ausgegangen bin. Ehe ich auf eine weitere Erörterung der sich ergebenden theoretischen Beziehungen eingehe, will ich eine kurze Beschreibung des Apparates und die Resultate der mit demselben vorgenommenen Beobachtungen voranschicken.

Der Apparat.

Derselbe ist ein von Schmidt und Haensch in Berlin angefertigter Halbschattenapparat mit Lippich'schem Polarisator. Mittelst einer Schlittenvorrichtung kann man rasch hintereinander Beobachtungen des leeren und des gefüllten Rohres (dieses bis zu 5 *dm* Länge) vornehmen. Der silberne Theilkreis ist in ganze und 0·2 Grade eingetheilt und eine mit Mikrometer bewegliche Trommeltheilung gestattet noch sichere Ablesungen auf 0·001 Grade. Als Lichtquelle diente ein Münke'scher Brenner, auf dem sich zwei mit Platindrahtnetzen umwickelte Platinstäbchen befanden. Das erforderliche NaCl wurde vorher erst vollständig geschmolzen, zu Staub zerrieben und die erwähnten Platinnetze zu starker Rothglut erhitzt, in das in einem Platinschiffchen befindliche Kochsalz eingewälzt, wodurch ein recht

helles Natriumlicht erreicht wurde. Der Brenner selbst war in einen mit einer Abzugsvorrichtung versehenen Blechkasten eingeschlossen, von dem aus — um Wärmestrahlung zu vermeiden — eine aus isolirender Substanz hergestellte Röhre zum Polarisator führte. Die Beleuchtung der Scheibe wurde durch zwei, rechts und links befindliche Gaslampen besorgt, die mit hohen, schwarzen Cylindern umgeben waren, aus denen aussen lackirte krumme Glasstäbe, die an ihrem äusseren Ende durch Schieber verschliessbar waren, das Licht nach Belieben auf die Scala lenkten. Auf diese Weise waren alle störenden Lichteindrücke bei der Beobachtung im verfinsterten Raume thunlichst vermieden. Die Beobachtungsröhren waren mit Tubus für Thermometer und Mänteln versehen, durch die temperirtes Wasser geleitet wurde, so dass sämtliche Beobachtungen bei der gleichen Temperatur — $+20^{\circ}$ C. — vorgenommen werden konnten. Die Verschlussplatten wurden durch federnde Hülsen festgehalten und so leichter als bei den sonst üblichen Verschraubungen ein Druck auf das Glas vermieden.

Als gültige Zahlenwerthe wurde das Mittel aus circa 20 bis 40, bei sehr verdünnten Lösungen aus noch mehr Beobachtungen angenommen.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit des Apparates, sowie der möglichen Fehlergrenzen mögen die folgenden Tabellen beitragen, von denen Tabelle I, Nullpunktsbestimmungen, für den rechten und linken Halbkreis, Tabelle II, Winkelbestimmungen einer bekannten Lösung, bei je nach einer Bestimmung erfolgten Drehung der Scheibe um 180° , zeigen.

Tabelle Nr. I.
Nullpunktsbestimmungen.

Halbkreis rechts	Differenz	Halbkreis links	Differenz
183·128		2·960	
183·124	—0·004	2·958	—0·002
183·114	—0·010	2·952	—0·006
183·124	+0·010	2·966	+0·014
183·124	0·000	2·960	—0·006
183·132	+0·008	2·970	+0·010
183·136	+0·004	2·976	+0·006
183·116	—0·020	2·953	—0·023
Summe: 1464·998		23·695	

Aus der Summe 1464·998 berechnet sich als Mittel für die Ablesung rechts:

$$183 \cdot 12475.$$

Aus der Summe 23·695 berechnet sich als Mittel für die Ablesung links:

$$2 \cdot 961875.$$

Berücksichtigt man nun die Differenzen der thatsächlichen Ablesungen von dem gefundenen Mittelwerthe, so ergibt sich als Fehler:

$$\text{rechts: } +0 \cdot 011 \qquad \text{links: } +0 \cdot 012.$$

Tabelle Nr. II.

Beobachtungsreihe für eine circa 0·5%ige Lösung von normalem weinsaurem Lithium.

Leeres Rohr				Volles Rohr	
rechts	Differenz	links	Differenz	links	rechts
183·078	0·532	2·910	0·534	2·376	182·546
3·091	0·552	182·927	0·554	182·373	2·539
183·076	0·533	2·909	0·531	2·378	182·543
3·098	0·556	182·930	0·556	182·374	2·542
183·086	0·532	2·916	0·533	2·383	182·554
3·074	0·540	182·906	0·539	182·367	2·534
183·071	0·539	2·900	0·537	2·363	182·532
3·064	0·555	182·897	0·554	182·343	2·509

Hieraus ergibt sich als mittlere Ablenkung für

$$\text{rechts: } 0 \cdot 5424 \qquad \text{links: } 0 \cdot 5423$$

Hieraus das gesammte Mittel:

$$\alpha = 0 \cdot 54235.$$

Berechnet man aus vorstehenden Zahlen nach den von Kohlrausch angegebenen Formeln die verschiedenen Fehler, so er-

hält man, wenn man mit n die Anzahl der Beobachtungen, mit $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ die Abweichungen vom arithmetischen Mittel und mit S die Summe der Fehlerquadrate, d. i. $S = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2$ bezeichnet.

1. Der mittlere Fehler einer Bestimmung:

$$\pm \sqrt{\frac{S}{n-1}} = \pm 0.01014.$$

2. Der mittlere Fehler des Resultates:

$$\pm \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}} = \pm 0.00253.$$

3. Der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung:

$$\pm 0.674 \sqrt{\frac{S}{n-1}} = \pm 0.00683.$$

4. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates:

$$\pm 0.674 \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}} = \pm 0.00171.$$

Die Lösungen wurden alle durch genaueste Wägung festgestellt, in mit eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Kölbchen bereitet und nach der von Landolt¹ angegebenen Formel:

$$P = p + p \cdot 0.0012 \left(\frac{1}{d} - 0.12 \right)$$

auf den luftleeren Raum bezogen.

Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mittelst eines circa 20 cm³ fassenden Sprengel'schen Pyknometers bestimmt und mit Hilfe der Formel²:

$$d_4^{20} = \left(\frac{F}{W} \cdot 0.99707 \right) + 0.00119,$$

worin F das Gewicht der Flüssigkeit, W dasjenige des Wassers bedeutet, ebenfalls auf den luftleeren Raum bezogen.

¹ Landolt: „Das opt. Drehungsverm. organ. Substanzen“. 1879, S. 130.

² F. Kohlrausch: „Leitfaden der prakt. Phys.“ 3. Aufl., S. 40.

Zu den Untersuchungen dienten folgende Salze:

1. Normales weinsaures Kalium.
2. Normales weinsaures Natrium.
3. Normales weinsaures Ammonium.
4. Normales weinsaures Lithium.
5. Saures weinsaures Kalium.
6. Saures weinsaures Natrium.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt.

In den Tabellen bedeutet:

1. p den Procentgehalt der Lösung an activer Substanz.
2. l die Länge des Beobachtungsrohres.
3. T die Zeit zwischen Darstellung der Lösung und Beobachtung.
4. α den beobachteten mittleren Ablenkungswinkel.
5. d das specifische Gewicht der Lösung.
6. $[\alpha]_D$ das aus der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$$

berechnete specifische Drehungsvermögen für das gelbe Natriumlicht.

I. Normales weinsaures Kalium $C_4H_4O_6K_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat wurde nach einmaligem Umkrystallisiren in grossen, hellen Krystallen erhalten, die bei circa 110° das Krystallwasser verloren. Behufs Prüfung auf seine Reinheit wurde eine gewogene Menge im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und das zersetzte Product in einer Thonmuffel durch obenstreichende Feuerluft bis zur gewichtsconstanten Trockene eingedampft.

I. 0·3026 g gaben 0·224 g schwefelsaures Kalium.

II. 0·2573 g gaben 0·1902 g schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_4O_6K_2 + \frac{1}{2}H_2O$
Kalium . . .	33·18	33·14	33·19

Tabelle Nr. III.

Normales weinsaures Kalium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
2·0644	2 dm	frisch ber.	1·0706	1·0161	25·518
"	"	48 St.	1·0707		
0·5196	3 dm	frisch ber.	0·3826	1·0062	24·397
0·4087	"	"	0·2929	1·0052	23·767
0·3013	"	"	0·2277	1·0048	25·065
"	"	60 St.	0·2319	"	25·527
"	"	80 St.	0·2325		
0·2077	"	frisch ber.	0·1641	1·0039	26·227
"	"	65 St.	0·1747	"	27·928
"	"	80 St.	0·1795	"	28·697
"	"	92 St.	0·1797		

Bei Betrachtung der Werthe in der Tabelle III zeigt sich, dass die Dissociation für das normale weinsaure Kali zwischen 0·4% und 0·3% beginnt, und zwar scheint die Grenze näher bei der stärkeren Concentration zu liegen, da die Dissociation bei 0·3% schon bei frisch bereiteter Lösung eine ziemlich starke ist. Die Zeit scheint bei diesem sehr wasserlöslichen Salze keine bedeutende Rolle zu spielen. Berechnet man den Zuwachs, den die spezifische Drehung zwischen den Lösungen von 0·4% und 0·3% erfährt, so ergibt sich, dass derselbe circa 6·9% der spezifischen Drehung der Lösung von 0·3% beträgt.

2. Normales weinsaures Natrium $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren in büschelförmigen Nadeln erhalten. Dieselben gaben bei circa 140° alles Krystallwasser ab und wurden, wie das vorhergehende Salz, quantitativ untersucht. Die wasserfreie Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·4453 g gaben 0·3255 g schwefelsaures Natrium.

II. 0·3175 g gaben 0·2322 g schwefelsaures Natrium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$
	I.	II.	
Natrium . . .	23·68	23·69	23·71

Tabelle Nr. IV.

Normales weinsaures Natrium.

p	l	T	α	d	[α] _D = $\frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
0·2244	2 dm	frisch ber.	1·4184	1·0169	31·354
"	"	24 St.	1·4175		
1·0474	"	frisch ber.	0·658	1·0101	31·097
"	"	24 St.	0·6578		
"	"	48 St.	0·6589		
0·5233	"	frisch ber.	0·3266	1·0069	30·993
0·399	"	"	0·2446	1·0057	30·474
0·2983	3 dm	"	0·2702	1·0049	30·047
"	"	48 St.	0·2848	"	31·668
"	"	60 St.	0·2839		
0·2587	"	60 St.	0·2572	1·0040	33·012
"	"	80 St.	0·2584	"	"

Beim normalen weinsauren Natrium (Tabelle IV) tritt ebenfalls zwischen 0·4% und 0·3% der Lösung Dissociation ein; doch liegt hier die Grenze näher zu der geringeren Concentration, nachdem die 0·3%ige Lösung, frisch bereitet, noch eine Decrese der Drehungscurve zeigt und erst nach längerem Stehen einen Zuwachs der specifischen Rotation, gemäss einem allmäligen Beginne der Dissociation, erkennen lässt. Letzterer beträgt ungefähr 3·7% der specifischen Drehung der 0·3%igen Lösung.

3. Normales weinsaures Ammonium $C_4H_4O_6(NH_4)_2$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat bildete grosse wasserhelle Krystalle, die an der Luft Ammoniak abgaben, das schon am Geruche zu erkennen war. Zur Prüfung auf den Pro-

centgehalt an Ammoniak wurde die lufttrockene gewogene Substanz in einem Kolben mit überschüssiger ammoniakfreier Kalilauge 3 Stunden lang gekocht und das entwickelte Gas in 20 cm^3 einer titrirten Schwefelsäure aufgefangen, dann mit einer festgestellten Ammoniaklösung (1 cm^3 der H_2SO_4 -Lösung = $2\cdot1782\text{ cm}^3$ der NH_3 -Lösung; in 1 cm^3 der letzteren $0\cdot00628\text{ g NH}_3$) zu Ende titirt.

- I. $0\cdot3282\text{ g}$ in $20\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ aufgefangen, wurden mit $34\cdot2\text{ cm}^3\text{ NH}_3$ zu Ende titirt, enthielten demnach $0\cdot058824\text{ g NH}_3$.
 II. $0\cdot5206\text{ g}$ in $20\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ aufgefangen, wurden mit $29\text{ cm}^3\text{ NH}_3$ zu Ende titirt, enthielten demnach $0\cdot091656\text{ g NH}_3$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$
Ammoniak	17·92	17·6	18·48

Tabelle Nr. V.

Normales weinsaures Ammonium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
1·2355	3 dm	frisch ber.	1·2548	1·0052	33·677
"	"	24 St.	1·2556	"	"
0·4993	"	24 St.	0·4564	1·0026	30·387
0·3998	"	48 St.	0·3703	1·0025	30·796
0·3003	"	frisch ber.	0·2628	1·0018	29·109
"	"	24 St.	0·2882	"	31·925
0·2453	"	24 St.	0·244	1·0017	33·0995
"	"	48 St.	0·2638	"	35·786
"	"	80 St.	0·2589	"	"

Tabelle V gibt die Werthe für die verschiedenen Lösungen des normalen weinsauren Ammoniums. Auch hier liegt die Dissoziationsgrenze wieder zwischen den Lösungen von $0\cdot4\%$ und $0\cdot3\%$, und zwar näher zu letzterer, da sie frisch bereitet noch

ein Fallen der Curve und erst nach 24stündigem Stehen ein Steigen derselben zeigt. Die Differenz zwischen dem specifischen Drehungsvermögen der 0·4%igen und 0·3%igen Lösung beträgt bei diesem Salze circa 3·5% der letzteren.

4. Normales weinsaures Lithium $C_4H_4O_6Li_2$.

Das Salz wurde durch Eintragen äquimolecularer Mengen von reinem Lithiumcarbonat in gelöste Weinsäure und Auscheidenlassen im Vacuum gewonnen. Kaum krystallinisches, nicht hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches weisses Pulver. Auch hier wurde das Lithium als Sulfat bestimmt.

I. 0·2566 g gaben 0·1756 g schwefelsaures Lithium.

II. 0·4017 g gaben 0·2721 g schwefelsaures Lithium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_4O_6Li_2$
Lithium . . .	8·70	8·62	8·64

Tabelle Nr. VI.

Normales weinsaures Lithium.

p	l	T	α	d	$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
0·6888	3 dm	frisch ber.	0·779	1·0045	37·531
"	"	24 St.	0·7787		
0·499	"	frisch ber.	0·542	1·0037	36·074
"	"	24 St.	0·5436		
0·4003	"	frisch ber.	0·4311	1·0031	35·811
0·3000	"	"	0·3171	1·0025	35·148
"	"	48 St.	0·333	"	36·945
"	"	80 St.	0·3335		
0·216	"	frisch ber.	0·2439	1·0019	37·570
"	"	40 St.	0·2469	"	38·039
"	"	80 St.	0·2480		

Auch beim normalen weinsauren Lithium (Tabelle VI) tritt die Dissociation zwischen 0·4⁰/₀ und 0·3⁰/₀, näher zu letzterem gelegen auf; und zwar beträgt die Differenz der specifischen Drehungen circa 3⁰/₀ der specifischen Drehung der 0·3⁰/₀igen Lösung. Wie bei den vorigen leicht wasserlöslichen Salzen erfolgt die Dissociation entweder gleich oder nach kurzem Stehen vollständig.

5. Saures weinsaures Kalium C₄H₅O₆K.

Das von Trommsdorff als weisses Pulver bezogene Präparat wurde wie das neutrale Salz quantitativ auf Kalium geprüft.

I. 0·3447 *g* gaben 0·1589 *g* schwefelsaures Kalium.

II. 0·4837 *g* gaben 0·2222 *g* schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₄ H ₅ O ₆ K
Kalium . . .	20·66	20·59	20·74

Tabelle Nr. VII.

Saures weinsaures Kalium.

<i>p</i>	<i>l</i>	<i>T</i>	α	<i>d</i>	$[\alpha]_D - \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
0·4116	3 <i>dm</i>	frisch ber.	0·2743	1·0044	22·119
"	"	48 St.	0·2739	"	"
0·3001	"	frisch ber.	0·1825	1·0041	20·192
0·2407	"	"	0·1598	1·0011	22·241
"	"	48 St.	0·1618	"	22·379
"	"	80 St.	0·1664	"	23·025
"	"	120 St.	—	—	—

Die Untersuchungen des sauren Kalisalzes der Weinsäure (Tabelle VII) konnten erst — in Folge der Schwerlöslichkeit in Wasser — bei circa 0·5⁰/₀ vorgenommen werden. Die Dissociationsgrenze liegt erst unterhalb 0·3⁰/₀, obwohl angenommen

werden muss, dass sie nicht weit unter dieser Verdünnung liegt, da bei einer 0·24%igen Lösung schon im frischen Zustande eine Vergrößerung der Drehung constatirt wurde. In Folge der äusserst geringen Löslichkeit des Salzes in Wasser geht die vollständige Dissociation, wie man sieht, sehr langsam vor sich; nach 80stündigem Stehenlassen zeigte die 0·24%ige Lösung noch eine Vergrößerung des Winkels α , und es ist anzunehmen, dass auch hier die Dissociation nicht völlig erreicht war; nach weiteren 40 Stunden war leider die Lösung in Folge von Schimmelbildung für die polarimetrische Beobachtung unbrauchbar geworden.

6. Saures weinsaures Natrium $C_4H_5O_6Na + H_2O$.

Das von Trommsdorff bezogene Präparat stellte weisse, in Wasser nicht allzuschwer lösliche Krystallnadeln dar, die bei circa 110° alles Krystallwasser verloren. Die wasserfreie Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·5024 *g* gaben 0·2059 *g* schwefelsaures Natrium.

II. 0·3906 *g* gaben 0·1603 *g* schwefelsaures Natrium.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_4H_5O_6Na$
Natrium . . .	13·27	13·29	13·37

Tabelle Nr. VIII.

Saures weinsaures Natrium.

<i>p</i>	<i>l</i>	<i>T</i>	α	<i>d</i>	$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
1·3312	2 <i>dm</i>	frisch ber.	0·6548	1·0107	24·333
"	"	48 St.	0·6551		
0·4943	"	48 St.	0·2255	1·0057	22·680
0·3999	3 <i>dm</i>	48 St.	0·2691	1·0352	22·307
0·2993	"	48 St.	0·1856	1·0045	20·584
0·1997	"	frisch ber.	0·1219	1·0040	20·267
"	"	24 St.	0·1504	"	24·997
"	"	73 St.	0·1526	"	25·366
"	"	90 St.	0·1527	"	"

Das saure weinsaure Natrium (Tabelle VIII) zeigt die Dissociationserscheinung erst bei einer circa 0·2%igen Lösung. Da es jedoch leichter in Wasser löslich ist als das entsprechende Kalisalz, so braucht es zur vollständigen Dissociation keinen so langen Zeitraum wie dieses.

Übersicht über die Resultate.

Vergleicht man sämmtliche vorstehenden Untersuchungen untereinander, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Die wässerigen Lösungen, sowohl der neutralen, als auch die der sauren Salze der Weinsäure, zeigen bei einer gewissen Verdünnung eine Zustandsänderung.

2. Der Eintritt dieser Zustandsänderung erfolgt bei den neutralen Tartraten zwischen 0·4% und 0·3%, bei den sauren erst zwischen 0·3% und 0·2%.

3. Der Eintritt und die Grösse dieser Zustandsänderung im Verhältniss zum normalen Zustand ist abhängig von der Natur des das Salz bildenden Metalles oder Radicales; und zwar: je grösser das Atomgewicht des Metalles oder das Moleculargewicht des Radicales ist, bei umso grösserer Concentration beginnt die Änderung und umso grösser ist der Unterschied von dem normalen Zustand.

4. Die Geschwindigkeit, mit der die Zustandsänderung vor sich geht, scheint ausschliesslich von der grösseren oder kleineren Wasserlöslichkeit des betreffenden Salzes abzuhängen.

Aus alledem ergibt sich, dass man diese Zustandsänderung, wie schon früher erwähnt, für eine Dissociationserscheinung halten kann. Vor Allem spricht für diese Annahme, dass zur Hervorrufung dieser Erscheinungen den Salzen relativ grosse Wassermassen zugeführt werden müssen, dass ferner der Moment der Zustandsänderung mit dem Grösserwerden des Atomgewichtes früher eintritt — es ist ja leicht erklärlich, dass das schwerere Metall leichter dissociiren wird als das leichtere — und endlich, dass auch die Wasserlöslichkeit dabei eine Rolle spielt.

In welcher Weise man sich eine derartige Dissociation der Salzmolekel vorstellen kann und welches die Ursachen sind, dass sich dieselbe bei der polarimetrischen Beobachtung als eine Änderung der specifischen Rotation documentirt, d. h. warum die polarimetrischen Curven verdünnter Lösungen für den Moment der Dissociation Inflexionspunkte zeigen, will ich in einer nächsten Arbeit ausführlich besprechen.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass sich gemäss dieser Erscheinungen gewisse Beziehungen zwischen den chemischen Constanten und diesen physikalischen gezeigt haben; doch ist das Zahlenmaterial, das mir heute zur Verfügung steht, ein noch zu geringes, als dass ich dasselbe schon jetzt publiciren könnte. Ich behalte mir daher die weitere Ausarbeitung dieser Frage für die nächste Zukunft vor.
