

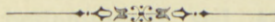
UNDERSØGELSER
OVER
RACEMISKE OMDANNELSERS
AFFINITET

AFFINITETSSTUDIER X

AF

J. N. BRØNSTED

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. XII. 6



KØBENHAVN

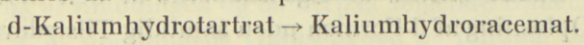
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHADEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

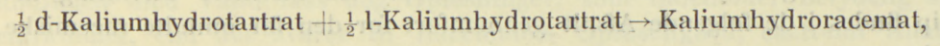
1915

I. Indledning.

De racemiske Forbindelser kan opfattes som Molekylforbindelser af de aktive Komponenter eller som isomere Former af disse. I Overensstemmelse hermed er Racemiseringsprocessen at opfatte dels som en Additionsproces i Analogi med Dobbeltaltdannelsen, dels som en isomer eller allotrop Omdannelse. Et Stof som d-Kaliumhydrotartrat kan ad indirekte Vej omdannes til Kaliumhydroracemat, og denne Proces fremstilles da ved det simple Reaktionsskema:

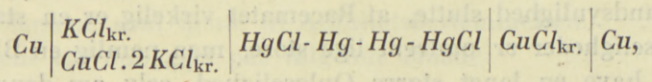


Benytter man derimod en Blanding af de to aktive Kaliumhydrotartrater, bliver Processen:



men denne Proces er thermodynamisk identisk med den førstnævnte paa Grund af de to krystallinske, aktive Forbindelsers thermodynamiske Identitet. Ved det første Skema er udtrykt en isomer Omdannelse, ved det sidste en med den simple Dobbeltaltdannelse analog Additionsproces.

Det vil i forskellig Henseende være af Betydning, ogsaa ved denne specielle Art af Omdannelser at kunne bestemme Affiniteten, σ : det ydre maximale Arbejde, som Processen er i Stand til at udrette, da dette Arbejde her som i alle andre Tilfælde fremstiller et Maal for den Tendens, som bestemmer Forløbet af den paa-gældende Proces. En nærmere Betragtning af de Forhold, som karakteriserer de aktive Forbindelser, vil imidlertid vise, at den ovenomtalte thermodynamiske Identitet af Komponenterne paa Forhaand vil udelukke Anvendelsen af adskillige af de Principer, som har været bestemmende ved Affinitetsmaaling ved ikke-aktive Omdannelser. Dette vil være Tilfældet overalt, hvor der ved Maalingen netop er benyttet Forskelligheden i Egenskaber hos de to Komponenter, som f. Ex. ved de elektrometriske Metoder, der tidligere er anvendt ved Dobbeltaltdannelse¹⁾. Ved Dannelsen af Dobbeltaltet Kaliumkuprøklorid $CuCl \cdot 2KCl$ anvendtes saaledes den elektromotoriske Kombination:

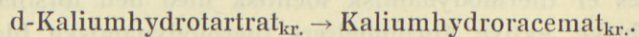


i hvis ene Gren: „Dobbeltaltelementet“ Kuprøkloridet dannes elektromotorisk ved Elektrodeprocessen, hvorefter følger den elektromotorisk virksomme Addition af

¹ Zeitschrift f. Elektrochemie 17, 841 (1911), Zeitschrift f. physikalische Chemie 80, 206 (1912).
33*

Kaliumklorid. En tilsvarende Kombination vil ikke kunne opbygges stabilt til Racematdannelse, da en Opløsning som samtidig er mættet med d-Saltet af eet Metal og det tilsvarende l-Salt af et andet Metal paa Grund af den fuldkomne Symmetri hos de aktive Syrerester ikke kan existere, naar Opløsningsmidlet er inaktivt. Der var da ganske vist den Mulighed at anvende et aktivt Medium eller til det inaktive Medium at sætte et fremmed aktivt Stof, men den Potentialændring hos de opløste aktive Forbindelser, som vilde fremkaldes herved, vilde efter alle hidtidige Erfaringer paa dette Omraade være altfor ringe til, at man skulde kunne vente et brugbart Resultat paa denne Maade.

Medens saaledes den thermodynamiske Identitet hos de to aktive Komponenter som i det her anførte Exempel kan vanskeliggøre Affinitetsbestemmelsen efter de tidligere udviklede Principer, saa frembyder paa den anden Side denne Identitet Mulighed for Anvendelsen af Principer, der ikke kan komme i Betragtning ved inaktive Forbindelser. Dette beror paa, at Egenskaberne af en racemisk Opløsning i visse Tilfælde vil kunne afledes af Egenskaberne af den tilsvarende aktive Opløsning, f. Ex. af en Opløsning af d-Formen uden samtidig Tilstedeværelse af l-Formen, uanset at disse Opløsninger er isomere og saaledes ikke ved en simpel Koncentrationsforandring kan omdannes til hinanden. En nærmere Udvikling af dette Princip findes i de følgende Afsnit gennemført for den før omtalte racemiske Omdannelse:

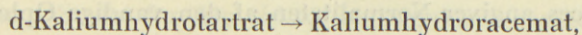


Dette er en krystallinsk Omdannelse, som i forskellige Henseender frembyder et karakteristisk Forløb, og ved hvilken den tilgrundliggende Theori for Affinitetsbestemmelsen let lader sig anvende. De i Processen indgaaende Stoffer frembyder tillige den Fordel, at de er lette at fremstille i ren Tilstand, at ogsaa den optiske Antipode: d-Kaliumhydrotartratet er nogenlunde let tilgængeligt, samt at alle Forbindelserne er tungtopløselige i Vand. Navnlig det sidste Forhold er, som det vil ses i det følgende, af væsentlig Betydning.

II. Affinitetens Retning.

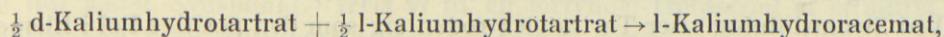
Efter tidligere Bestemmelser af Kaliumhydrotartratets og Kaliumhydroracematets Opløselighed i Vand er disse Størrelser kun lidet forskellige, og allerede heraf kan man med stor Sandsynlighed slutte, at Racematet virkelig er en stabil Forbindelse. Naar de to Opløseligheder er omtrent lige store, maa nemlig en Blanding af d- og l-Forbindelserne have en langt større Opløselighed, selv om denne paa Grund af den elektrolytiske Dissociation ikke, saaledes som ved Blandingen af udissocierede d- og l-Forbindelser, kan opnaa den dobbelte Værdi af den, der tilhører den enkelte aktive Form.

Affinitetens Retning maa da være den samme som Reaktionsretningen i Processen:



og Forløbet af denne Proces maa da være frivillig. En anden Sag er, at Processen paa Grund af Reaktionstræghed ikke forløber med maalelig Hurtighed under Normalomstændigheder, og at derfor de i Virkeligheden instabile aktive Former har en tilsyneladende ubegrænset Stabilitet.

Anvender man i Stedet for d-Tartratet en Blanding af de to aktive Former, kan Reaktionstrægheden fjernes ved Tilsætning af f. Eks. en ringe Mængde Vand, og det viser sig da ogsaa, at Reaktionen:



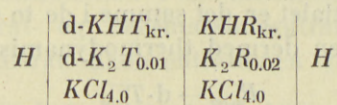
som er thermodynamisk identisk med den ovenstaaende, forløber med betydelig Hastighed: En Blanding af ækvivalente Mængder af d- og l-Tartraterne stivner ved Tilsætning af lidt Vand til en fast Masse af Racemat, idet Processen naturligvis sker ved en Opløsning af Blandingen og en derpaa følgende Udfældning af Racematet.

En Bestemmelse af Blandingsens Opløselighed er umulig, da den mættede Opløsning selv uden Tilstedeværelse af Racematkim er meget ubeständig. Ved Rotation af Blandingen med Vand faas dog Opløsninger, som indeholder betydelig større Koncentrationer, end der svarer til Racematets Opløselighed, saafremt Analysen foretages nogenlunde hurtig efter Forsøgets Begyndelse. Afhængigheden imellem Vædskens Koncentration og Tiden fremstilles som en Kurve med et Maximum, som kan ligge ved ca. $1,2 \times$ Racematets Opløselighed. I dette Maximum vil Tartratblandingen opløses med samme Hastighed, som Racematet udskilles.

III. Elektrometrisk Bestemmelse af Omdannelsesaffiniteten.

I Bestemmelsen af den elektromotoriske Kraft af en galvanisk Kombination vil man have en nøjagtig og simpel Methode til Affinitetsmaaling, naar den Proces, som skal maales, kan gøres elektromotorisk virksom paa reversibel Maade. Dette Princip har oftere været anvendt ved tidligere Undersøgelser. De i Indledningen nævnte Vanskeligheder og Fordele, naar Talen er om aktive Omdannelser, bliver her af afgørende Betydning, og Theorien for Undersøgelsen former sig som Følge heraf væsentlig anderledes. Det bedste Overblik over denne Theori faas ved først at betragte det Element, som tjente til Affinitetsbestemmelsen.

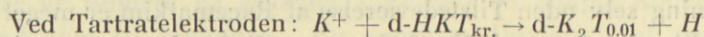
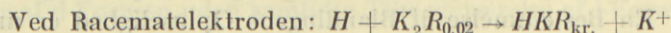
Dette Element var opbygget paa følgende Maade:



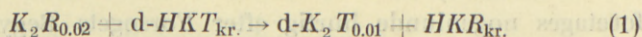
Med T er her betegnet Tartratresten $C_4H_4O_6$ og med R Racematresten $C_4H_4O_6$. De anførte Tal-indices angiver Normaliteten af den vandige Opløsning m. H. t. vedkommende Salt, og kr. betegner, at Stoffet er til Stede i krystallinsk Tilstand, at Vædsken altsaa er mættet med Stoffet. Elementet bestaar saaledes af to Brintelektroder og to stærke Kaliumkloridopløsninger, af hvilke den ene indeholder Tartraterne, den anden Racematerne opløst i de angivne Koncentrationer.

Som Elementkar benyttedes et U-formet Glasrør, i hvis to Grene øverst var anbragt to platinerede Platinplader, der ved Overledning af Brint fungerer som Brintelektroder, og hvis nederste Del var indsnævret og fyldt med rent Sand, hvorved Blanding af de to Vædsker forhindredes (s. Fig. 1).

Ved Strømslutning viser Tartratelektroden sig som den positive Pol i Elementet. Strømmen gaar altsaa i Vædsken fra Racematopløsningen til Tartratopløsningen, og der maa da ved de to Elektroder ved Gennemgang af Elektricitetsmængden $F = 96540$ Coulomb finde følgende Reaktionen Sted:



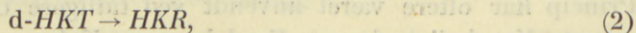
eller ialt:



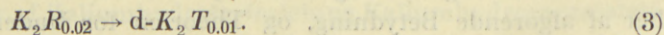
En direkte Reaktion med de faste Salte finder naturligvis ikke Sted, men Omsætningen foregaar imellem de opløste Stoffer. Da det kemiske Potential i de faste Stoffer og i de dermed mættede Opløsninger er det samme, vil Reaktionskemaet (1) imidlertid være thermodynamisk identisk med den strømngivende Proces. Herved er der set bort fra de Forskydninger, som finder Sted paa Grænsefladen imellem de to Opløsninger, hvilket er tilladeligt, da det

store Overskud af Kaliumklorid i Opløsningerne vil gøre disse Forskydninger fuldkommen betydningsløse.

Den ved Skema (1) fremstillede Proces kan opfattes som Summen af to Processer nemlig den krystallinske Omdannelse:



hvis Affinitet søges, og



Ved denne sidste Proces er udtrykt, at eet Mol Kaliumracemat er fjernet fra dets 0,02 normale Opløsning, omdannet til d-Tartrat og derefter tilført den 0,01 normale Opløsning af dette Salt. Den store Koncentration af Kaliumklorid vil bevirke, at Kalium- eller Kaliumionpotentialen er det samme i de to Opløsninger, og Reaktion (3) kan derfor simplificeres til den dermed thermodynamisk identiske:

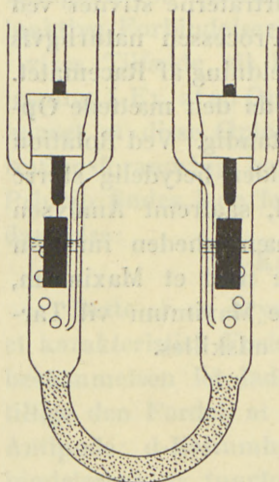
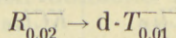
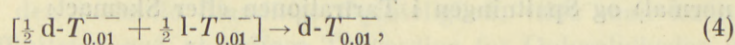


Fig. 1.

Nu er Racemationerne i Opløsning praktisk talt fuldstændig spaltet i d- og l-Tartrat¹, saa at man i Stedet for den sidste Reaktion kan skrive:

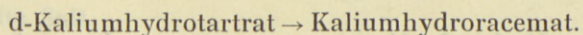


hvor der ved Parenthesen er angivet, at de to Ioner er tilstede i fælles Opløsning. Ved denne Proces er imidlertid Affiniteten = 0, da Koncentrationerne overalt er de samme, og de to blandede Ioner gensidig maa være uden Indvirkning paa det kemiske Potential. Følgelig vil ogsaa ved Processen (3) Affiniteten have Værdien Nul.

Da vi her er ved et afgørende Punkt, vil vi betragte Forholdene nærmere ud fra et lidt andet Synspunkt. Hvis vi til en fortyndet Opløsning af et aktivt, ikke dissocieret Stof, f. Ex. d-Glukose, sætter den optiske Antipode, altsaa l-Glukose i ringe Koncentration, vil der ved denne Tilsætning ikke frembringes nogen Ændring i d-Glukosens kemiske Potential, da der her ikke dannes nogen racemisk Forbindelse i nævneværdige Mængder. d-Forbindelsen forholder sig altsaa overfor l-Forbindelsen som overfor en anden vilkaarlig, indifferent Tilsætning. Er den Tale om en elektrolytisk dissocieret Forbindelse, f. Ex. Kaliumhydrotartrat, vil der derimod ved Tilsætning af l-Forbindelsen foregaa en Ændring i Potentialet. Hydrotartratets Potential er nemlig Summen af Tartrationens og Kaliumionens Potential, og ved Tilføjelse af Kaliumionen med l-Forbindelse maa følgelig Potentialet stige. Benytter vi som Opløsningsmiddel koncentreret Kaliumsaltopløsning, bliver Kaliumionpotentialet ved Tilsætning af l-Kaliumhydrotartrat ikke væsentlig forandret, da Kaliumionkoncentrationen derved kun kan faa en procentisk meget ringe Tilvækst, og vi opnaar da herved den samme Fordel, som vi ovenfor fandt til Stede ved Ikke-elektrolyter: at de aktive Forbindelser i en saadan Opløsning er i Besiddelse af Potentialer, der ikke paavirkes af den optiske Antipodes Tilstedeværelse.

Hvorledes denne Betragtning lader sig udnytte ved Beregning af Opløseligheds-
ligevægten, bliver vist i næste Afstnit. Det afgørende i denne Sammenhæng er Paavisningen af, at Potentialerne af de aktive Forbindelser eller Ioner i den racemiske Opløsning er uafhængige af hinanden, og at derfor de i Reaktionen (3) og (4) optrædende Affiniteter paa Grund af d- og l-Forbindelsernes thermodynamiske Identitet maa være = Nul.

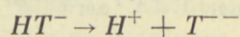
Da den elektrometrisk bestemte Affinitet af Processen (1) saaledes bliver identisk med Affiniteten af (2), ses det, at denne sidste Proces kan betragtes som den strømgivende i Elementet, hvis elektromotoriske Kraft saaledes bliver et Maal for Affiniteten af den krystallinske Omdannelse:



For at disse Betragtninger skal have fuld Gyldighed, er det nødvendigt f. d. første, at Kaliumkloridkoncentrationen i de anvendte Opløsninger er meget stor i Sammenligning med Tartrat- og Racematkoncentrationen, og f. d. andet, at der ikke sker en Ændring i Tartrationkoncentrationen ved Tilstedeværelse af Hydro-

¹ RAOULT, Zeitschrift für physikalische Chemie 1, 186 (1887).

tartrationen. Begge disse Betingelser er imidlertid opfyldte i den valgte Kombination. Opløseligheden af Hydrotartratet og Hydroracematet i 4*n* Kaliumklorid (ca. 0.001 normal) og Spaltningen i Tartrationen efter Skemaet:



er saa ringe, at Tartrationkoncentrationerne af denne Grund ikke vilde blive nævneværdig forandrede.

Maalingen af den elektromotoriske Kraft foretoges ved ca. 20° i 5 forskellige Forsøgsrækker med forskellige Elektroder og under Anvendelse af Præparater og Opløsninger, fremstillet paa forskellig Maade. Der maalttes 2—5 Elementer ved hver Forsøgsrække. Ved de to første Rækker anvendtes som i det ovenfor beskrevne Element som Opløsningsmiddel 4*n* Kaliumklorid, ved de øvrige noget svagere Opløsninger. Resultatet af Maalingerne findes i Tabel 1, hvor Middeltallet af de maalte elektromotorisk Kræfter er anført for hver Række.

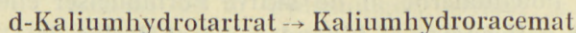
Tabel 1.

Den elektromotoriske Kraft af Brint-Tartrat-Racemat-Elementer.

Række	Antal Elementer	Koncentration af <i>KCl</i>	Temperatur	E. K.
I	3	4.0	23.0	0.0207
II	5	4.0	22.4	0.0202
III	3	3.0	16.8	0.0207
IV	4	2.8	22.7	0.0208
V	2	2.7	22.7	0.0205

Middeltal $\pi = 0.0206$

Overensstemmelsen imellem de forskellige Rækker er, som Tabellen, viser tilfredsstillende, og nogen Afhængighed mellem elektromotorisk Kraft og Koncentration bemærkes ikke. Af Middeltallet $\pi = 0.0206$ beregnes Affiniteten for den strømgivende Proces:



ved ca. 20° udtrykt i Gramkalorier ved Multiplikation med Faktoren $96540 \times 0.2387 = 23045$, hvoraf:

$$A_{20} = 475 \text{ kal.}$$

IV. Opløselighedsdiagrammet og dets Anvendelse ved Affinitetsmaaling.

Det er i det foregaaende vist, at en Blanding af d- og l-Kaliumhydrotartrat maa have en større Opløselighed end Racematet, fordi dette er stabilt i Forhold

til Blandingen, og de Opløsninger, som faas af de to Systemer, er identiske i kemisk Henseende. Hvis de simple Gaslove var gyldige for Opløsningerne, og hvis det var muligt at bestemme den instabile Blandings Opløselighed, vilde man kunne bestemme Omdannelsesaffiniteten ved at indføre Talværdien for Opløseligheden af Racematet (c_R) og for Blandingen (c_{d+l}) i Ligningen:

$$A = R.T.\ln \frac{c_{d+l}}{c_R},$$

hvor R , Gaskonstanten, naar A udtrykkes i Kalorier, er 1.985, T den absolute Temperatur, og \ln betegner den naturlige Logarithme.

Som tidligere nævnt er Størrelsen c_{d+l} ikke experimentelt tilgængelig, og heller ikke er Gaslovene i den simple Form anvendelige paa disse stærkt elektrolytisk dissocierede Opløsninger. Det er imidlertid muligt f. d. første at udføre en tilnærmet Bestemmelse af c_{d+l} ved at undersøge Opløseligheden f. Ex. af d-Tartratet i Kaliumkloridopløsninger af forskellig Koncentration og derpaa ved Hjælp af de til Anvendelse paa stærke Elektrolyter modificerede Gaslove at beregne en tilnærmet Værdi for Affiniteten, f. d. andet ved Indførelse af den i forrige Afsnit omtalte Theori for Potentialet af Saltene i stærk Kaliumkloridopløsning at basere en nøjagtig Affinitetsbestemmelse paa disse Opløselighedsdata.

I dette Øjemed blev først Ligevægten i Systemet d-Vinsten-l-Vinsten-Vand bestemt ved Mætning af Opløsningen af d-Forbindelsen med Racemat og Opløsningen af Racematet med d-Forbindelsen. Ved Maaling af de her ved opnaaede Koncentrationer blev Opløselighedsdiagrammet for alle højredrejende Opløsninger saaledes fastlagt, hvorefter den øvrige Halvdel af Diagrammet samtidig blev bestemt ved den fuldkomne Symmetri. Opløselighedsbestemmelserne udførtes ved 20°, ved ca. 20 Timers Rotation af Opløsningerne med Overskud af fast Salt og Bestemmelse af Koncentrationen ved Inddampning af et bestemt Rumfang og Vejning af det udskilte Salt.

Resultatet af disse Forsøg er anført i Tabel 2. I første Kolonne er her anført Antallet af Gram d-Kaliumhydrotartrat i 100 cm³ Opløsning, i 2den Kolonne de tilsvarende Tal for l-Forbindelsen og endelig i 3die Kolonne den faste Fase, som er i Ligevægt med de paagældende Opløsninger. I Fig. 2 er de samme Tal grafisk fremstillede.

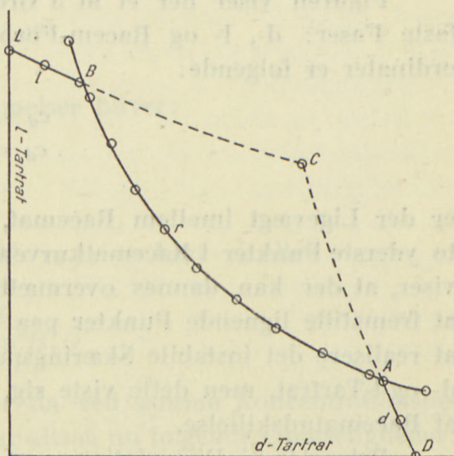


Fig. 2. Opløselighedsdiagrammet: d-Kaliumhydrotartrat-l-Kaliumhydrotartrat-Vand ved $t = 20^\circ$.

Tabel 2. Opløselighedsdiagrammet: d-Kaliumhydrotartrat-l-Kaliumhydrotartrat-Vand ved $t = 20^\circ \text{C}$.

c_d	c_l	fast Fase
0.2513	0.2513	Racemat
0.3040	0.2100	—
0.3578	0.1698	—
0.4203	0.1383	—
0.4825	0.1065	—
0.5568	0.0868	—
0.5040	0.0940	d-Tartrat
0.5260	0.0470	—
0.5440	0.0000	—

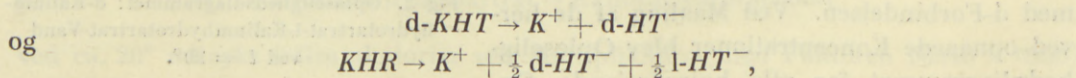
Figuren viser her et af 3 Grene sammensat Kurvesystem, svarende til de tre faste Faser: d-, l- og Racem-Forbindelsen. I de to Skæringspunkter, hvis Koordinater er følgende:

$$c_d = 0.50, c_l = 0.10$$

$$c_d = 0.10, c_l = 0.50,$$

er der Ligevægt imellem Racemat, Opløsning og henholdsvis d- og l-Tartrat. De to yderste Punkter i Racematkurven er ustabile, og deres experimentelle Realisation viser, at der kan dannes overmættede Opløsninger af Tartratet. Det blev forsøgt at fremstille lignende Punkter paa Tartratkurven, da det herved vilde være muligt at realisere det instabile Skæringspunkt C, som svarer til Mætning med Hensyn til d- og l-Tartrat, men dette viste sig, som allerede tidligere berørt, umuligt paa Grund af Racematudskillelse.

Betragter vi Dissociationen af Kaliumhydrotartrat og Kaliumhydroracemat:



saa faas ved Anvendelse af Massevirkningsloven paa de mættede Opløsninger:

$$\begin{aligned} & c_{\text{K}^+} \cdot c_{\text{d-HT}^-} = k_1 \\ \text{og} & c_{\text{K}^+} \cdot c_{\text{d-HT}^-}^{\frac{1}{2}} \cdot c_{\text{l-HT}^-}^{\frac{1}{2}} = k_2. \end{aligned}$$

Under Antagelse af fuldstændig Dissociation faas for k_1 virkelig en konstant Værdi: $k_1 = 0.30$ for de tre Punkter af Opløselighedskurven, medens k_2 vokser omtrent proportional med c_K altsaa med ca. 30 %.

En tilnærmet Bestemmelse af Punktet C lader sig udføre, naar man antager, at Opløseligheden af d-Tartratet paavirkes paa samme Maade af l-Tartrat som af Kaliumklorid. Dette maa være meget nær rigtigt, da Dissociationen af Tartratet

og Kloridet kun kan være lidet forskellige. Ved Hjælp af denne Antagelse, som iøvrigt er bekræftet for den realisable Del af Kurven DA , kan den instabile Del AC bestemmes. Ifølge de Bestemmelser, jeg har foretaget over Vinstenens Opløselighed i Afhængighed af Kaliumkloridkoncentrationen (s. S. 14), er ved $t = 22^\circ$ Koncentrationen af disse to Stoffer den samme ved $c = 0.0221$ KCl , medens Opløseligheden i rent Vand ved samme Temperatur er $c = 0.0306$. Heraf faas, idet $c_d + c_{KCl} = c_{d+l}$:

$$\frac{c_{d+l}}{c_d} = \frac{0.0442}{0.0306} = 1.444.$$

Lignende Maalinger er udførte af NOYES og CLEMENT¹ ved 25° . Af disse Undersøgelser kan man beregne, at Vinstenskoncentrationen og Kaliumkloridkoncentrationen er den samme ved $c = 0.0253$, medens c_d for rent Vand er 0.0347 . Man faar da paa samme Maade:

$$\frac{c_{d+l}}{c_d} = \frac{0.0506}{0.0347} = 1.458.$$

Middeltallet af disse to uafhængige Bestemmelser bliver:

$$\frac{c_{d+l}}{c_d} = 1.451,$$

og man faar da for Opløseligheden c_{d+l} ved 20° : $c_{d+l} = 1.451 \cdot c_d$ eller

$$c_{d+l} = 0.789 \frac{g}{100 \text{ cm}^3 H_2O}.$$

Koordinaterne til Punktet C i Fig. 2 bliver da ved samme Koncentrationsberegning, som her anvendt: $c_d = c_l = 0.395$. Vi har altsaa nu følgende Opløseligheder:

$$\begin{aligned} c_d &= 0.0544 \frac{g}{100 \text{ cm}^3 H_2O} \\ c_l &= 0.0544 \quad \text{—} \\ c_r &= 0.0503 \quad \text{—} \\ c_{d+l} &= 0.0789 \quad \text{—} \end{aligned}$$

og kan nu gennemføre den tilnærmede Affinitetsberegning ved Udtrykket:

$$A = RT i \ln \frac{c_{d+l}}{c_r},$$

hvor i er den van't Hoff'ske Faktor. Indsætning af Værdien $i = 1.8$ og $i = 1.9$ giver $A = 477$ og $A = 504$, Tal, der stemmer saa godt, som man kan vente det med den elektrometriske fundne Affinitet.

¹ Zeitschrift f. physikalische Chemie 55, 371 (1906).

Som allerede nævnt er det imidlertid muligt ved Siden af denne tilnærmede Methode at basere en virkelig nøjagtig Methode til Affinitetsbestemmelse paa Opløselighedsdata. De Forhold, som er af Betydning ved denne Opgave, er allerede nævnte i det foregaaende, men vi vil her betragte Spørgsmaalet noget mere almindelig.

Hvis der foreligger to allotrope eller polymorfe Former af et Stof, som i Opløsning er udissocieret, vil man i Almindelighed kunne anvende Gaslovene paa Opløsningerne og saaledes beregne Affiniteten, hvis Opløseligheden kan bestemmes, og de to Opløsninger er kemisk identiske. Sikkert tilladeligt vil dette i ethvert Fald være, hvis man ved Anvendelse af en Række forskellige Opløsningsmidler finder samme Forhold imellem de to Formers Opløselighed, saaledes som f. Ex. ved de to Svovlformer¹. Ved Elektrolyter vil derimod Gaslovene ikke kunne anvendes til nøjagtige Bestemmelser, og Opløselighedsforholdet vil her ikke være uafhængigt af Opløsningsmidlet. Tilsætter vi til Opløsningsmidlet et Salt, som har en Ion fælles med de to allotrope Elektrolyter, vil ikke blot Opløselighederne, men ogsaa disses Forhold blive forandret. Man ser dette lettest ved at bemærke, at Saltets kemiske Potential er = Summen af Ionernes. Anvendes rent Vand som Opløsningsmiddel, er de to Ioner til Stede i samme Koncentration: f. Ex. c_K og c_A for Kation og Anion ved den ene Modifikation, c'_K og c'_A for Kation og Anion ved den anden Modifikation. De tilsvarende Potentialer π_K , π_A , π'_K og π'_A er sammenknyttede ved Reaktionen:

$$A = \pi_K + \pi_A - \pi'_K - \pi'_A.$$

Tilsættes til Opløsningsmidlet f. Ex. et Salt med samme Kation, bliver $|\pi_K - \pi'_K|$ mindre, og altsaa maa $|\pi_A - \pi'_A|$ blive større, \therefore Forholdet imellem Opløselighederne fjerner sig fra Værdien 1.

Hvis Massevirkningsloven var gyldig for den elektrolytiske Dissociation, vilde Forholdet imellem Opløseligheden af de to Former ved voxende Koncentration af et Salt med en dermed fælles Ion nærme sig en konstant Værdi, nemlig den, som Opløselighedsforholdet vilde antage, naar der anvendtes et ikke dissocierende Opløsningsmiddel. I saa Fald vilde Affiniteten kunne udtrykkes nøjagtig ved Udtrykket:

$$A = RT \ln \frac{c_1}{c_2},$$

hvor $\frac{c_1}{c_2}$ betegner Opløselighedsforholdets konstante Grænseværdi.

Da man nu maa gaa ud fra, at de Afvigelser, som i Tilfælde af Massevirkningslovens og Gaslovenes Ugyldighed viser sig ved Anvendelsen af forskellige Opløsningsmidler, maa være afhængige af Opløsningsmidlets Natur, kan man slutte, at Størrelsen af disse Afvigelser maa være forsvindende, hvis man ved Anvendelse af forskellige Opløsningsmidler, specielt forskellige Opløsninger af et Salt med en Ion fælles med de Salte, som undersøges, finder samme Værdi for Opløse-

¹ Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, [7] II, 107.

lighedsforholdet. I saa Tilfælde vil det simple Udtryk for A kunne anvendes ogsaa ved stærke Elektrolyter.

De to allotrope Former, hvis Opløselighedsforhold der her er Tale om, er Kaliumhydroracemat og Blandingen af de aktive Kaliumhydrotartrater. Opløseligheden af disse Salte skal undersøges med Anvendelse af f. Ex. Kaliumkloridopløsning af samme Koncentration. Da vi ifølge det foregaaende ved, at Opløseligheden af Blandingen ved Anvendelse af stærke Kaliumkloridopløsninger som Opløsningsmiddel maa være dobbelt saa stor som Opløseligheden af det enkelte aktive Hydrotratrat, altsaa:

$$c_d = c_l = \frac{c_{d+l}}{2},$$

kan man undgaa at arbejde med den instabile Blanding og nøjes med at undersøge Racematets og d-Tartratets Opløselighed.

Saaledes som det fremgaar af de nedenfor omtalte Forsøg, finder man ved denne Undersøgelse f. d. første i de fortyndede Kaliumkloridopløsninger en Forskydning af Opløselighedsforholdet $\frac{c_d}{c_r}$ i den ventede Retning, idet Værdien ved voxende Koncentration fjerner sig fra 1 (s. S. 15), og f. d. andet ved de stærkeste Kaliumkloridopløsninger sluttelig en konstant Værdi for dette Forhold. Opløsningen opfører sig altsaa i Overensstemmelse med de Fordringer, som maa være opfyldte, for at Gaslovene skal kunne bringes i Anvendelse. Det er iøvrigt utvivlsomt, at tungtopløselige Elektrolyter i alle Tilfælde vil forholde sig paa lignende Maade, saa at man ved denne Art Undersøgelser af de allotrope Elektrolyters Opløselighed vil kunne bestemme Omdannelsesaffiniteten ganske almindelig. Da det fremdeles her drejer sig om Egenskaber, der gør sig gældende hos de fortyndede Opløsninger, kan disse Egenskaber ikke udelukkende være knyttede til Opløsninger, som er mættede, men man maa i alle Tilfælde have, at det kemiske Potential af et Salt, som er tilstede i fortyndet Opløsning i en koncentreret Opløsning af et Salt, som har en Ion fælles med det første, maa kunne beregnes af Saltets Koncentration ved Hjælp af Gaslovene, idet:

$$\pi = RTlnc + i,$$

hvor i er en Konstant.

Opløselighedsbestemmelsen udførtes ved at ryste Tartrat og Racemat i Overskud med Vand og Kaliumkloridopløsning i Thermostat ved $t = 22^{\circ}.0$ og paafølgende Analyse af de mættede Opløsninger ved Titring med Baryumhydroxyd med Fenoltalëin som Indikator. Ved denne Titring var Kuldioxyd omhyggelig holdt borte. Opløseligheden er i de stærke Kaliumkloridopløsninger saa ringe, at Bestemmelser i dette Omraade maa være noget usikre. Der udførtes 4 af hinanden uafhængige Forsøgsrækker med forskellige Præparater og forskellig Rotationstid. Disse Rækker er i Tabellen opførte under I—IV. De angivne Tal betyder Antallet af Mol Salt i 1000 g. Vand.

Tabel 3. Opløselighed af Kaliumhydrotartrat i Kaliumkloridopløsninger ved $t = 22^{\circ}.0$.

<i>KCl</i>	$KHC_4H_4O_6$				Middeltal
	I	II	III	IV	
0.00	"	0.03058 0.03055	"	"	0.03057
0.01	"	"	0.02633 0.02634	"	0.02634
0.02	"	"	0.02279 0.02282	"	0.02281
0.035	"	"	0.01890 0.01889	"	0.01890
0.05	0.01577 0.01583	"	"	"	0.01580
0.1	0.01077 0.01078	"	"	0.01076 0.01080	0.01078
0.2	0.007141	0.00695	"	"	0.00705
0.35	"	0.00488	"	"	0.00488
0.5	0.00397	0.00400	0.00392	"	0.00397
1.0	0.00268	0.00271	"	"	0.00269
2.0	0.00190	"	0.00189	0.00188	0.00189

Tabel 4. Opløselighed af Kaliumhydroracemat i Kaliumkloridopløsninger ved $t = 22^{\circ}.0$.

<i>KCl</i>	$KHC_4H_4O_6$				Middeltal
	I	II	III	IV	
0.00	"	0.02824 0.02820	"	"	0.02822
0.01	"	"	0.02388 0.02395	"	0.02392
0.02	"	"	0.02041 0.02048	"	0.02045
0.035	"	"	0.01676 0.01675	"	0.01676
0.05	0.01406 0.01404	"	"	"	0.01405
0.1	0.00936 0.00934	"	"	0.00942 0.00943	0.00939
0.2	0.00604	0.00605	"	"	0.00604
0.35	"	0.00424	"	"	0.00424
0.5	0.00339	0.00343	0.00340	"	0.00340
1.0	0.00232	0.00235	"	"	0.00233
2.0	0.00164	"	0.00163	0.00165	0.00164

Af disse Tal beregnes nu Opløselighedsforholdet ved forskellig Kaliumklorid-koncentration som anført i Tabel 5.

Tabel 5. Opløselighedsforholdet d-Kaliumhydrotartrat/Kaliumhydroracemat ved 22°0 og forskellig Kaliumkloridkoncentration.

KCl	$\frac{c_d}{c_r}$
0.00	1.084
0.01	1.102
0.02	1.115
0.035	1.127
0.05	1.125
0.1	1.148
0.2	1.167
0.35	1.151
0.5	1.167
1.0	1.155
2.0	1.153

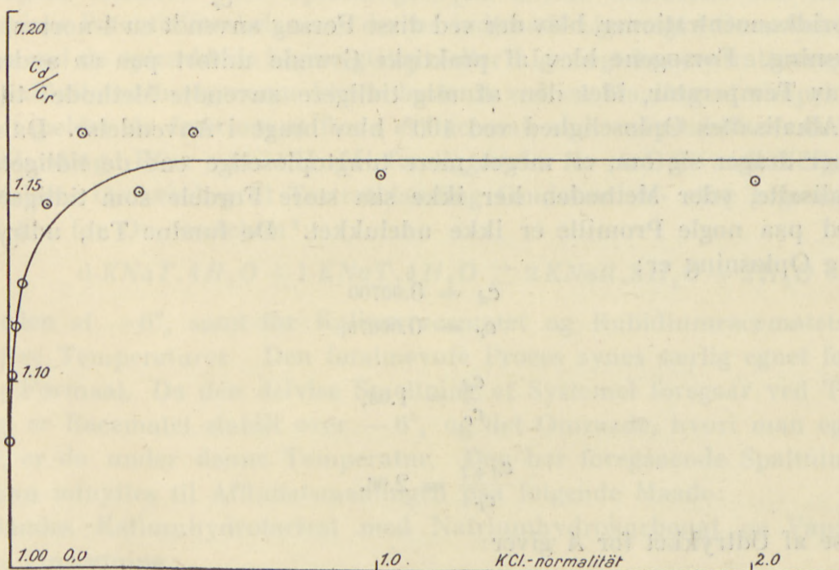


Fig. 3. Afhængigheden af Opløselighedsforholdet $\frac{c_d}{c_r}$ af Koncentrationen af den som Opløsningsmiddel anvendte KCl-opløsning.

Selv om de sidste Værdier af $\frac{c_d}{c_r}$ er behæftet med nogen Usikkerhed, saa viser dog Tabellen og den grafiske Fremstilling med tilstrækkelig Tydelighed, hvorledes

Opløselighedsforholdet til at begynde med stiger stærkt for ved de mere koncentrerede Opløsninger at naa en konstant af Kaliumkloridkoncentrationen uafhængig Værdi. Denne Værdi synes at være naaet allerede ved en 0.2 normal *KCl*-opløsning. Midtallet imellem $KCl = 0.2$ og $KCl = 2.0$ er $\frac{c_d}{c_r} = 1.159$.

Vi har nu efter Forudsætningen $c_{d+l} = 2c_d$ og, da Gaslovene kan anvendes:

$$A = RT \cdot \ln \frac{c_{d+l}}{c_r},$$

hvoraf:

$$\frac{c_{d+l}}{c_r} = 2.318,$$

og ved Indsætning af $R = 1.985$:

$$A_{22^\circ} = 490 \text{ kal.},$$

en Værdi, der stemmer særdeles godt overens med den i forrige Afsnit fundne elektrometrisk bestemte Værdi.

Det er vigtigt til thermodynamisk Beregning af Varmetoningen at kende Affiniteten ved to Temperaturer. Der udførtes derfor ogsaa Opløselighedsbestemmelser ved 100° med *d*-Tartrat og Racemat. Da Opløseligheden her er betydelig større end ved 22° , og af den Grund den konstante Værdi for $\frac{c_d}{c_r}$ først opnaas ved større Kaliumkloridkoncentrationer, blev der ved disse Forsøg anvendt en 4-normal Kaliumkloridopløsning. Forsøgene blev af praktiske Grunde udført paa en anden Maade end ved lav Temperatur, idet den af mig tidligere anvendte Methode¹ til Bestemmelse af Alkalisaltes Opløselighed ved 100° blev bragt i Anvendelse. Da de Salte, som det her drager sig om, er meget mere tungtopløselige end de tidligere undersøgte Alkalisalte, yder Metoden her ikke saa store Fordele som tidligere, og en Usikkerhed paa nogle Promille er ikke udelukket. De fundne Tal, udtrykte som *g*-Salt i 1 *g* Opløsning er:

$$c_d = 0.00700$$

$$c_r = 0.00679,$$

hvoraf:

$$\frac{c_d}{c_r} = 1.03,$$

og

$$\frac{c_{d+l}}{c_r} = 2.06.$$

Anvendelse af Udtrykket for *A* giver:

$$A_{100^\circ} = 535 \text{ kal.}$$

Herefter voxer Affiniteten ikke ubetydelig med Temperaturen. Beregningen af Omdannelsesvarmen ved Hjælp af Affiniteten og dens Temperaturkoefficient vil blive gennemført i et senere Afsnit (S. 26).

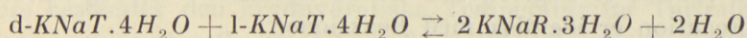
¹ Zeitschrift f. physikalische Chemie 82, 629 (1913).

V. Bestemmelse af Affiniteten ved Omdannelse af Tartrat og Racemat til krystallinske aktive Forbindelser.

Til Bestemmelse af Affiniteten er der i det foregaaende benyttet en Overføring af saavel Tartrat som Racemat til fortyndede Opløsninger, i hvilke man paa Grund af Racematets fuldstændige Spaltning i de aktive Forbindelser kunde sørge for at de kemiske Potentialer havde samme Værdi. Et ganske lignende Princip vilde være ved Indvirkning af samme Stoffer i fast Tilstand paa Tartratet og Racematet at omdanne disse til henholdsvis et nyt krystallinsk d-Tartrat og en Blanding af dette med det tilsvarende l-Tartrat, idet man herved opnaaede den samme Potentialidentitet i Reaktionsprodukterne, da d- og l-Formen jo altid i krystallinsk Tilstand er thermodynamisk identiske.

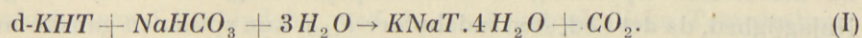
Til Realisationen heraf kræves aabenbart, at det nye, til den valgte Omsætning svarende Racemat er instabilt og altsaa frivillig spaltes i de aktive Komponenter. I saa Tilfælde vil den reversible Omsætning ikke føre til Racematet men til Tartratblandingen. Hvis der nu i den valgte kemiske Omsætning foruden faste Stoffer kun indgaar Luftarter eller Opløsninger, paa hvilke Gaslovene kan anvendes, vil den kemiske Potentialforskel, naar der er indtraadt Ligevægt i Omsætningen, kunne beregnes ved de optrædende Ligevægsttryk eller Ligevægtskoncentrationer, saa at Omsætningsaffiniteten herigennem bliver bestemt ved en Maaling af simpel Art.

Det gælder da først om at finde et Racemat, som er instabilt overfor den aktive Tartratblanding. Efter van't Hoff¹ foreligger der for en Del vandholdige racemiske Forbindelsers Omsætning til Tartratblanding Omdannelses- eller Ligevægtstemperaturer, f. Ex. for Omdannelsen²:



i Nærheden af -6° , samt for Kaliumracematet og Rubidiumracematets Spaltning ved højere Temperaturer. Den førstnævnte Proces synes særlig egnet for det foreliggende Formaal. Da den delvise Smeltning af Systemet foregaar ved Temperaturstigning, er Racematet stabilt over -6° , og det Omraade, hvori man egentlig skal arbejde, er da under denne Temperatur. Den her foregaaende Spaltning af Racematet kan udnyttes til Affinitetsmaalingen paa følgende Maade:

Blandes Kaliumhydrotartrat med Natriumhydrokarbonat og Vand, foregaar følgende Omsætning:



Da der efter Faseloven, naar Ligevægten er indtraadt, gælder Relationen:

$$f + n = k + 2,$$

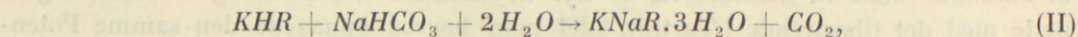
¹ Bildung und Spaltung von Doppelsalzen S. 80—93 (1897).

² VAN'T HOFF u. GOLDSCHMIDT: Zeitschrift für physikalische Chemie 17, 505 (1895).

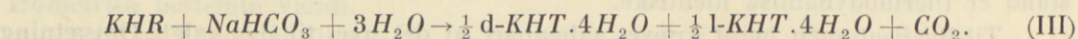
hvor f er Faseantallet, n Antallet af Frihedsgrader og k Komponentantallet, ϱ : det mindste Antal Stoffer, som er nødvendigt til Opbygning af Systemet med et overalt vilkaarligt Mængdeforhold imellem disse Stoffer, maa der i det ved (I) fremstillede kemiske System, i hvilket $f = 5$ og $k = 4$, findes een Frihedsgrad. Ved en vilkaarlig valgt Temperatur maa der derfor indstille sig et ganske bestemt Ligevægts-tryk, naar Omsætningen har ført til Udskillelse af Dobbelttartratet i fast Tilstand, eller dette i Forvejen er tilsat i fornøden Mængde.

Ved Blanding af Kaliumhydroracemat med Natriumkarbonat og Vand vil der indstille sig forskellig Ligevægt, eftersom Temperaturen er over eller under -6° .

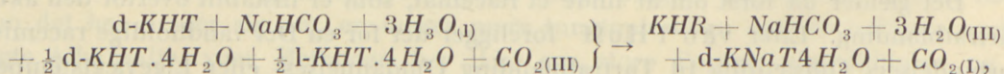
I første Tilfælde er Kalium-Natriumracematet stabilt, og Omsætningen vil derfor være:



medens der under -6° vil finde følgende Omsætning Sted:

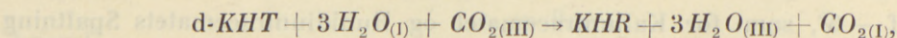


Ogsaa disse Reaktionen vil — saaledes som det ses ved Anvendelse af Fase-loven — være karakteriserede ved et ved konstant Temperatur konstant Ligevægts-tryk. Hvis de ydre Tryk er identiske med Ligevægtstrykkene i Reaktionen (I), (II) og (III), vil disse Reaktionen forløbe reversibelt. Ved reversibel Overføring af Kuldioxyd fra Systemet (I) til Systemet (III) vil man kunne faa de to Processer til at forløbe imod hinanden, saaledes at Arbejdet ved denne Overføring bliver = Arbejdet ved Processen (I)—(III), altsaa ved Processen:



hvor der med Indices er angivet, ved hvilke Systemer Vand og Kuldioxyd dannes.

Denne Reaktion er identisk med Reaktionen:



og man faar da for Omsætningsaffiniteten $d-KHT \rightarrow KHR$ følgende Udtryk:

$$A = RT \ln \frac{[P_{CO_2}]_{(I)}}{[P_{CO_2}]_{(III)}} - 3RT \ln \frac{[P_{H_2O}]_{(I)}}{[P_{H_2O}]_{(III)}}.$$

Der udkræves altsaa til Bestemmelse af A kun en Maaling af de Kuldioxyd-tryk, som ved -6° eller lavere Temperaturer indstiller sig i de to Systemer og af de tilsvarende Opløsningers Vanddampspænding, de sidste endog kun med ringe Nøjagtighed, da det Led, som indeholder P_{H_2O} , kun spiller en ganske underordnet Rolle.

Den af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT angivne Ligevægtstemperatur er imidlertid kun omtrentlig. Da der ved Undersøgelse af Ligevægten viste sig Antydninger af, at Bestemmelsen var for høj, og der derved fremkom Mulighed for, at Ligevægts-punktet laa lavere end den kryohydratiske Temperatur, hvilket vilde umuliggøre Bestemmelsen med Tartratblandingen, blev først disse Forhold indgaaende undersøgt

ved en Bestemmelse af Ligevægtsdiagrammet Kalium-Natriumracemat-Vand og det tilsvarende Diagram for d-Tartratet og (d + l)-Blandingen.

Det drejer sig ved Fastlæggelsen af dette Diagram om 5 Kurver nemlig:

Frysepunktskurven for d-Kalium-Natriumtartrat,
 Frysepunktskurven for Kalium-Natriumracemat,
 Opløselighedskurven for d-Kalium-Natriumtartrat,
 Opløselighedskurven for Kalium-Natriumracemat,
 Opløselighedskurven for (d + l)-Kalium-Natriumtartrat.

Af disse Kurver er de to Frysepunktskurver meget nær sammenfaldende, hvad der svarer til den næsten fuldstændige Spaltning af Racematet i de aktive Tartrater, selv i stærk Opløsning. De fundne Værdier for Koncentration og Frysepunkt er sammenstillede i nedenstaaende Tabel, hvor der med t er betegnet Frysepunktet, med c_d og c_r Koncentrationen af henholdsvis d-Dobbelttartratet og Dobbelt racematet, udtrykt som Gram anhydritisk Salt i 100 Gram Vand.

Tabel 6. Frysepunktet i Opløsninger af Kalium-Natrium-tartrat og -racemat.

t	c_d	c_r
— 6.98	„	42.7
— 5.95	„	36.5
— 4.70	28.7	„
— 3.38	19.3	„
— 1.875	10.2	„
— 1.86	10.1	„

Endvidere bestemtes den kryohydratiske Temperatur for Tartratet. De kryohydratiske Temperaturer for Racematet og Tartratblandingen er bestemt af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT. Tallene ere:

Tabel 7. Kryohydratisk Temperatur for d- og (d + l)-Kalium-Natriumtartrat og Kalium-Natriumracemat.

d-KNaT.4H ₂ O	— 4.34
KNaR.3H ₂ O	— 6.33
d-KNaT.4H ₂ O + l-KNaT.4H ₂ O	— 6.42

Af Frysepunktskurven i Forbindelse med de tre kryohydratiske Temperaturer kan man nu beregne et Punkt af hver af de tre Opløselighedskurver. Et Punkt af d-Tartratets Opløselighedskurve har jeg endvidere bestemt ved $t = 0^\circ$. Andre Opløselighedsbestemmelser er udførte af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT og af MOULIN. Alle disse Data er sammenstillede i Tabel 8, hvor de anførte Koncentrationer ligesom ovenfor betyder Gram anhydritisk Salt i 100 Gram Vand:

Tabel 8. Opløseligheden af d- og (d + l)-Kalium-Natriumtartrat og af Kalium-Natriumracemat.

t	c_d	c_{d+l}	c_r
29.5	100.7	140.5	92.3
18.0	62.9	"	"
9.7	46.1	64.4	58.0
0	32.0	"	"
-4.34	26.0	"	"
-6.33	"	"	38.7
-6.42	"	39.3	"

De i Tabel 6—8 anførte Tal er grafisk fremstillede i Fig. 4, som giver et Overblik over det fuldstændige Ligevægtsdiagram. Da Skæring imellem (d + l)-Kurven

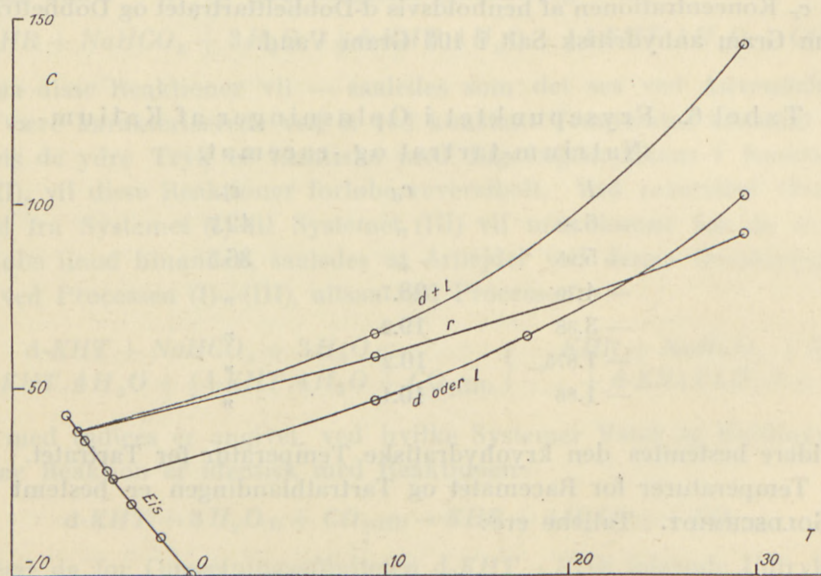


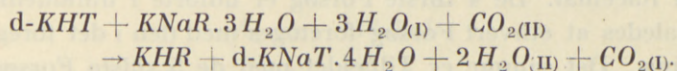
Fig. 4. Ligevægtsdiagrammet d-Kalium-Natrium-, (d + l)-Kalium-Natriumtartrat- og Kalium-Natriumracemat-Vand.

og r-Kurven først finder Sted ved ca. -8° , vil Racematet som det tungestopløselige over denne Temperatur være stabilt, og det af VAN'T HOFF og GOLDSCHMIDT angivne Omdannelsespunkt (-6°) ligger i Virkeligheden ca. 2 Grader lavere. Da den kryohydratiske Temperatur for Racematet ligger ved $-6^\circ.33$, kan Ligevægtstemperaturen saaledes ikke realiseres stabilt, hvis man ikke vil komplicere Forholdene ved Tilsætning af et fremmed Stof, som kunde sætte den kryohydratiske Temperatur stærkere ned end Omdannelsesstemperaturen.

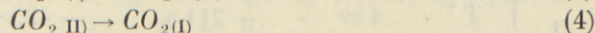
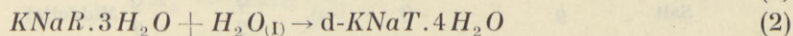
Det blev af denne Grund foretrukket at udføre de S. 17 nævnte Maalinger ved $t = 0^\circ$. Reaktionen forløber da efter (I) og (II), og man opnaar derfor ikke

for Kaliumhydroracematets Vedkommende den Omdannelse til (d + l)-Kalium-Natriumtartrat, som er bleven nævnt som Principet for Methoden. Da det Kalium-Natriumracemat, som opstaar i Stedet, imidlertid dannes ved en Temperatur (0°), som kun er 8° fjernet fra Omdannelsesstemperaturen (-8°), vil den Forskel, som herved fremkommer i Affinitetsværdien, f. d. første være temmelig ringe, f. d. andet — saaledes som det vil fremgaa af det følgende — kunne bestemmes temmelig nøjagtig ved Hjælp af en thermodynamisk Beregning.

Hvis man lader Reaktionen (II) forløbe imod Reaktionen (I), vil den samlede Proces kunne udtrykkes ved:



Denne Reaktion kan betragtes som en Sum af følgende 4 Reaktioner:



med Affiniteterne A_1 , A_2 , A_3 og A_4 . Da Summen af Affiniteterne, naar Ligevægten i begge Systemer er indtraadt, maa være Nul, har man:

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0,$$

hvoraf den søgte Affinitet A_1 kan beregnes ved Bestemmelse af A_2 , A_3 , og A_4 .

Det er af Betydning, at Størrelserne A_2 og A_3 kun er smaa, saa at den procentiske Nøjagtighed ved deres Bestemmelse ikke behøver at være særlig stor.

A_3 bestemmes bedst paa følgende Maade: Frysepunktet af de ved 0° mættede Opløsninger af d-Kalium-Natriumtartrat og Kalium-Natriumracemat ligger ifølge Tabellerne 6—8 ved henholdsvis -5.2 og -7.5 . Ved disse Temperaturer er Vandets Opløsningsaffinitet = Vandets Krystallisationsaffinitet, som med god Nøjagtighed kan udtrykkes ved¹: $A = 5.2 t$ kal., hvor t er Opløsningens Frysepunktsdepression. Vi har altsaa for Vandets Opløsningsaffinitet ved $-5^\circ.2$ og $-7^\circ.5$ overfor de tilsvarende ved 0° mættede Opløsninger henholdsvis $A = 27.0$ og $A = 39.0$. Omregnet til 0° med Antagelse af simpel Temperaturproportionalitet bliver Tallene $A = 27.5$ og 40.1 . Differencen er 12.6 for eet Mol Vand, og følgelig faas for A_3 , der er Arbejdet ved Transport af 2 Mol:

$$A_3 = 25 \text{ kal.}$$

A_2 er Affiniteten ved Omdannelse af Racematet $\text{KNaR} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + eet Mol Vand til Tartrat: $d\text{-KNaT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, naar Vandets Potential er som i den ved 0° mættede Tartratopløsning. Da Racemat og Tartrat i Berøring med den mættede Opløsning er i Ligevægt ved -8° , kan Omdannelsesaffiniteten for den nærliggende Temperatur:

¹ Zeitschrift für physikalische Chemie 77, 321 (1911).

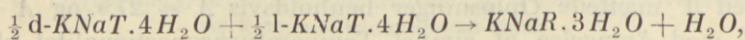
0° thermodynamisk beregnes ved Hjælp af Ligevægtstemperaturen og Omdannelsesvarmen. Til Bestemmelse af den sidstnævnte Størrelse udførtes en Bestemmelse af de to Saltes Opløsningsvarme.

4 à 5 Gram af Tartratet $KNaT.4H_2O$ og Racematet $KNaR.3H_2O$ opløstes i Vand i et Platinkalorimeter, forsynet med Beckmannthermometer. Af den kendte Varmekapacitet og Temperaturændringen beregnedes Opløsningsvarmen Q , som er opført tillige med den anvendte Stofmængde i Tabel 9. Her findes tillige anført Varmemængden, omregnet paa 1 Gram: $\frac{Q}{g}$ og den molære Opløsningsvarme. T betegner Tartrat, R Racemat. De 4 første Forsøg er udførte i umiddelbar Fortsættelse af hverandre, saaledes at ethvert Forsøg foretoges med den i det foregaaende Forsøg dannede Opløsning. Det samme er Tilfældet med de 5 sidste Forsøg.

Tabel 9.

	Salt	g	Q	$\frac{Q}{g}$	$\frac{Q}{g}$ Middeltal	Q mol	Differens
I	T	4.98	- 212.3	- 42.62	- 42.50	- 12030	} 810
	T	4.99	- 211.5	- 42.38			
	R	4.68	- 198.1	- 42.33	- 42.33	- 11220	
	R	4.68	- 198.1	- 42.33			
II	R	4.68	- 203.0	- 43.38	- 43.32	- 11480	} 800
	R	4.68	- 203.0	- 43.38			
	R	4.68	- 202.2	- 43.21	- 43.36	- 12280	
	T	4.48	- 195.7	- 43.68			
	T	5.00	- 215.2	- 43.04			

Opløsningsvarmen, beregnet paa eet Gram Salt, er meget nær den samme for de to Salte. Varmeabsorptionen ved Opløsning af et Mol Tartrat er derimod større end Varmeabsorptionen for et Mol Racemat. Gaar man ud fra, at Opløsningsvarmen for $(d + l)$ -Tartrat er den samme som for d -Tartrat — hvilket fremgaar af Racematets næsten fuldstændige Spaltning i Opløsning — maa Differensen imellem Opløsningsvarmerne være = Varmetoning ved Processen:



og man faar da for denne Reaktion ved Forsøgstemperatur 17° Middeltallet:

$$U = 805 \text{ kal.}$$

Ved Omdannelsestemperaturen -8° har U en anden Værdi, som kan beregnes ved Hjælp af Varmefyldedifferensen imellem de to Systemer. Denne er med Tilnærmelse = Varmefyldedifferensen imellem Vand i flydende og i fast Tilstand, altsaa = 9 for den i ovenstaaende Reaktionsligning indgaaende Stofmængde. Her ved faas Varmetoningens Temperaturafhængighed udtrykt ved:

$$U = - 652 - 9t,$$

eller for $t = -8$:

$$U = -580 \text{ kal.}$$

Vi kan nu finde A_2 ved i Ligningen:

$$q = T \frac{dA}{dT}$$

at indsætte $q = -U = 580 \text{ kal.}$, $T = 265$, $dT = 8$ og $-dA = A_2$, — det sidste med Tilnærmelse, da Racematets Opløselighed ved -8° er omtrent af samme Størrelse som Tartratets ved 0° — og faar da:

$$A_2 = -18 \text{ kal.}$$

A_4 , Arbejdet ved Overføring af Kuldioxyd fra Ligevægtstrykket p_R i Racematblandingen til p_T i Tartratblandingen er:

$$A_4 = RT \ln \frac{p_R}{p_T}$$

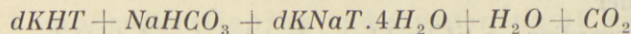
Heraf faas da ved Indsætning af $A_1 = A$ og de øvrige for A_2 , A_3 og A_4 fundne Værdier og Udtryk i Ligningen $A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0$:

$$A = RT \ln \frac{p_T}{p_R} - 7,$$

hvor $R = 1.985$, og A , Omdannelsesaffiniteten ved Processen $dKHT \rightarrow KHR$, er udtrykt i Kalorier.

Vi ser heraf, at A_2 og A_3 kun spiller en ganske underordnet Rolle i Sammenligning med det Led A_4 , som bestemmes af Kulsyrespændingen, og at derfor de tilnærmede Beregninger af A_2 og A_3 har givet fuldt ud tilstrækkelig Nøjagtighed. Det afhænger derfor af, om de Kulsyrespændinger, som optræder, kan maales med Sikkerhed.

Foreløbige Forsøg havde vist, at de Kulsyretryk, som optræder i Systemerne:



og det tilsvarende Racematsystem, har Værdier af Størrelseordenen een Atmosfære, idet det nemlig var muligt ved Tilledning af Kuldioxyd til Dobbeltaltopløsningerne at frembringe Bundfald i stærke, men ikke i svage Opløsninger. Til Bestemmelse af Ligevægtstrykket i Tartratsystemet blandedes de faste Stoffer $d-KHT$, $NaHCO_3$ og $d-KNaT.4H_2O$ i passende Mængdeforhold tillige med Vand, som i Forvejen var mættet med Dobbelttartrat ved 0° . Blandingen, som dannede en tyktflydende Masse, blev anbragt i et til Trykmaalingen indrettet Apparat. Forskellige Konstruktioner af dette Apparat blev anvendt i Løbet af denne Forsøgsrække. Da Ligevægten indstiller sig meget langsomt uden Røring eller Bevægelse af Massen, valgtes sluttelig en Forsøgsordning, ved hvilken Blandingen roteredes i en Glaskolbe, som var forsynet med lang og tynd Hals, der lufttæt var bragt i Forbindelse med et Manometerør, gennem hvilket der tillige kunde evakueres med Vandluftpumpen. Kolbe-

halsen var ført lufttæt igennem en hul Staalaxe, der bevægedes langsomt i et Staal-
leje, til hvilket Manometerrørets øverste udvidede Del var befæstet. Overalt var
der ved Hjælp af Kviksølvlaase sørget for fuldkommen Tæthed af Apparatet saavel
for Overtryk som Undertryk. Glaskolben var anbragt i Is. Naar Luftpumpen sattes
i Gang, udvikledes rigelig Kuldioxid i Kolben, hvorved Luften blev fordrevet fra
Apparatet, saa at det paa Manometret aflæste Tryk alene kunde tilskrives Kulsyren.

Manometret viste til at begynde med en rask Stigning af Trykket, men Stig-
ningen blev naturligvis langsommere og langsommere, jo mere Trykket nærmede
sig Ligevægten. Efter 3 à 4 Dages Forløb var Trykket konstant. Der tilvejebragtes
da ved nogen Tids Opvarmning af Blandingen et Kulsyretryk, som var større end
Ligevægtstrykket, hvorefter Forsøget fortsattes paa samme Maade. Trykket faldt
da langsomt ned til samme Værdi som før. Denne Værdi, som er naaet baade fra
lavere og fra højere Tryk, maa da være Ligevægtstrykket. Som Middelværdi af
3 Forsøg fandtes med en Usikkerhed af et Par mm Hg:

$$p_T = 980 \text{ mm Hg.}$$

Ved Undersøgelse af Racematblandingen paa samme Maade viste der sig ved
første Forsøg et Ligevægtstryk i Nærheden af 400 mm Hg. Ved senere Forsøg
kunde denne Værdi dog ikke genfindes, og det viste sig overhovedet umuligt at
finde en reproducerbar Værdi trods talrige Variationer af Methodik og af Blandings-
forhold i Saltssystemet. De fundne Ligevægtstryk svingede imellem 400 og 600 mm Hg.

Der maa altsaa i dette System optræde Komplikationer, som forhindrer Ind-
stillingen af det rigtige Kulsyretryk. Herved er det naturligvis umuliggjort at be-
stemme Affiniteten efter denne Methode. Naar ikke desmindre de herhenhørende
Forsøg og Resultater er nøjagtig meddelte, er dette foranlediget dels derved, at Af-
finitetsmaalingens Theori, som naturligvis gælder uanfægtet af disse Komplikationer,
bedst oplyses igennem de Udviklinger, som knytter sig til Forsøgene, dels ved den
selvstændige Betydning, som de meddelte Forsøgsresultater er i Besiddelse af inden-
for andre Omraader.

Da Affinitetsværdien er tilstrækkelig fastslaaet ved de to foregaaende Metoder,
er det imidlertid muligt nu at vende Regningen om og finde den Kulsyrespænding,
som svarer til Ligevægt i Racematsystemet. Indsættes i Ligningen:

$$A_0 = RT \ln \frac{980}{p_R} - 7$$

$A_0 = 467$ (s. S. 27, Tab. 12), saa findes heraf Trykket:

$$p_R = 410 \text{ mm Hg,}$$

et Tal, som falder indenfor de Grænser, som den direkte Maaling har givet.

VI. Omdannelsesvarmen.

En direkte Omdannelse af *d*-Kaliumhydrotartrat til Kaliumhydroracemat kan ikke realiseres paa en saadan Maade, at den lader sig udnytte til kalorimetrisk Bestemmelse. Det er derimod paa Forhaand ikke udelukket, at en Forening af de to aktive Tartrater i fast Form under Dannelse af fast Racemat kunde forløbe saa hurtig, at denne Proces kunde benyttes til en Bestemmelse af Omdannelsesvarmen. Det vilde da naturligvis være nødvendigt at tilsætte Opløsningsmiddel som Katalysator. Dette blev forsøgt, idet der til en vandig Opløsning, som var mættet med Racemat, og i hvilken der tillige var et Overskud af fast fintpulveriseret Racemat, blev sat en Blanding af lige Mængder af *d*- og *l*-Forbindelsen. De aktive Forbindelser opløstes da, og der udskiltes den tilsvarende Racematmængde, men Processen viste sig at gaa for langsomt til, at en nøjagtig Bestemmelse kunde udføres. Det kunde dog af Forsøget sluttet, at den molære Dannelsesvarme for Racematet — α : Dannelsesvarmen for 188.2 Gram — maatte ligge imellem 200 og 400 kal.

Ved de endelige Forsøg blev Racemat og Blandingen af *d*- og *l*-Tartrat opløst i Natriumhydroxydopløsning. Som Kalorimeter tjente et gennemsigtigt Dewarkar, i hvilket Opløsningen blev sat i Cirkulation ved op- og nedadgaaende Bevægelse af to forsøvede Metalringe. Den herved frembragte Røring var saa stærk, at det tilsatte, fint pulveriserede Salt opløstes i Løbet af faa Sekunder. Der blev anvendt 200 cm³ af en 5 0/0's Natriumhydroxydopløsning, og den anvendte Saltmængde var ved hvert Forsøg 5 Gram. Ved Hjælp af Kaliumkloridets Opløsningsvarme bestemtes Anordningens Varmekapacitet til 218.

Der blev udført to Forsøg med Racematet og to med Tartratblandingen. Resultaterne af disse Forsøg er meddelt i Tabel 10. Her betyder *c* Koncentration af Salt — udtrykt som Gram i 100 cm³ Opløsning — efter Forsøget og Δt Temperaturstigningen.

Tabel 10. Temperaturstigning ved Opløsning af Kaliumhydrotartrat og -racemat i 5 0/0's Natriumhydroxydopløsning.

Salt	<i>c</i>	Δt
Racemat	2.500	+ 0.271
Racemat	5.000	+ 0.273
(<i>d</i> + <i>l</i>)-Tartrat	2.500	+ 0.306
(<i>d</i> + <i>l</i>)-Tartrat	5.000	+ 0.308

Som Differens imellem Temperaturstigningerne faas, idet Forsøgene ved samme Koncentration tages sammen:

$$0.306 - 0.271 = 0.035$$

$$0.308 - 0.273 = 0.035$$

$$\text{Middeltal} = 0.035,$$

og heraf igen for den molære Omdannelsesvarme:

$$U = 0.035 \cdot 218 \cdot \frac{188.2}{5.00} \text{ kal.}$$

$$U = 290 \text{ kal.}$$

Forsøg af samme Art, ved hvilke der blev anvendt d-Tartrat i Stedet for Blandingen af d- og l-Tartrat, gav Værdien $U = 320$ kal, altsaa et Tal, som stemmer med det ovenfor fundne indenfor Forsøgsfejlenes Grænse. Dette betyder, at Blandingen af fortyndede Opløsninger af d- og l-Tartrat foregaar uden Varmetoning, hvad der fremdeles er i Overensstemmelse med den oftere i det foregaaende benyttede Sætning om Racematets fuldstændige Spaltning i Opløsning¹. Andre Forsøg, ved hvilke der opløstes Racemat og d-Tartrat med fortyndet Saltsyre som Opløsningsmiddel, gav derimod en negativ Værdi for U , hvilket maa tydes paa den Maade, at Blandingen af d- og l-Vinsyre selv i fortyndet Opløsning frembringer en Varmetoning. For Bestemmelsen af U er dette uden Betydning, da det er theoretisk ukorrekt at erstatte (d + l)-Blandingen ved Forsøget med d-Tartrat, men efter Forsøget kræves for Blandingsvarmen af Vinsyreopløsninger, hvis Koncentration var mindre end 0.1 molær, en ikke helt lille positiv Værdi i Modsætning til Angivelser af JAHN² og af BERTHELOT og JUNGFLISCH³, som fandt en ganske ringe negativ Værdi for Blandingsvarmen.

VII. Thermodynamisk Behandling af de fundne Værdier.

Tabel 11 indeholder Sammenstillingen af de fundne thermodynamiske Data for Omdannelsen d-Kaliumhydrotartrat \rightarrow Kaliumhydroracemat:

Tabel 11. Sammenstilling af de thermodynamiske Data for Omdannelsen d-KHT \rightarrow KHR

t	A	U	$\frac{dU}{dT}$	M
10°	"	"	- 0.64	Varmefyldebest.
19°	"	290	"	Kalorimetrisk
20°	475	"	"	Elektrom. Kraft
22°	490	"	"	Opløselighed
100°	535	"	"	Opløselighed

¹ Jfr. RAOULT, Zeitschrift f. physikalische Chemie I. 186 (1887).

² Thermochemie. Wien 1892. S. 97.

³ Ann. Ch. Ph. [5]. 4. 147. (1875).

Under t er opført Temperaturen i Celsiusgrader, under A Affiniteten, under U Varmetoningen og under $\frac{dU}{dT}$ dennes Temperaturkoefficient, alt udtrykt i Kalorier. Under M er anført den ved disse Bestemmelser anvendte Methode. $\frac{dU}{dT}$ er funden af mine tidligere Bestemmelser¹ af Varmefylden af de to Salte: $C_{d-KHT} = 43.50$, $C_{KHR} = 44.14$.

Værdierne for Omdannelsesaffiniteten lader sig udtrykke ved Formlen:

$$A = 385 + 0.0011 T^2,$$

hvor T er den absolute Temperatur. Nedenstaaende Tabel viser Overensstemmelsen:

Tabel 12.

t	$A_{exp.}$	$A_{ber.}$
20°	475	480
22°	490	481
100°	535	538

Af dette Udtryk for A beregnes ved den thermodynamiske Grundligning:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

et Udtryk for Varmetoningen, som maa have Gyldighed indenfor de samme Temperaturgrænser, altsaa fra $t = 20^\circ$ til $t = 100^\circ$, nemlig:

$$U = 385 - 0.0011 T^2,$$

og dette Udtryk giver for U ved $t = 19^\circ$ og for $\frac{dU}{dT}$ ved 10° de nedenfor med Index ber. betegnede Værdier. Til Sammenligning er her ogsaa de experimentelt fundne Værdier anførte.

Tabel 13.

$U_{exp.}$	290
$U_{ber.}$	291
$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{exp.}$	- 0.64
$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{ber.}$	- 0.62

Denne Sammenstilling viser, at der er en fuldkommen thermodynamisk Overensstemmelse imellem de experimentelt fundne Værdier for A , U , $\frac{dA}{dT}$ og $\frac{dU}{dT}$. Hvorvidt de for A og U fundne Udtryk har Gyldighed ogsaa ved lavere Temperaturer kan ikke afgøres ved disse Bestemmelser. Paa Grund af det komplicerede Forløb, som Varmefyldens Temperaturafhængighed udviser ved lav Temperatur, maa man dog gaa ud fra, at Kurveforløbet ikke bestemmes exakt ved disse Udtryk, saa at

¹ Zeitschrift f. Elektrochemie 18, 714 (1912).

A og U ved $T = 0$ kan være væsentlig forskellige fra den ved Formlerne givne Værdi: 385 kal.

Med voxende Temperatur voxer A , medens U nærmer sig Nul. Hvis de opstillede Udtryk i ethvert Fald har tilnærmet Gyldighed ogsaa ved høj Temperatur, vil U -kurven gennemskære Temperaturaxen i Nærheden af $T = 600^\circ$ abs. Omdannelsesvarmen vilde her blive Nul, og den frivillige Omdannelse af *d*-Tartratet til Racemat vilde over denne Temperatur forløbe under Varmeabsorption. Et saadant Kurveforløb er meget sjælden iagttaget ved allotrope Omdannelser.

VIII. Sammenfatning af Resultaterne.

1. Der er bleven udviklet Principerne for Affinitetsbestemmelse ved racemiske Omdannelser, og disse Principer er bleven anvendt paa den krystallinske Omdannelse: *d*-Kaliumhydrotartrat \rightarrow Kaliumhydroracemat.

2. Affiniteten ved den her nævnte Omdannelse er bestemt ved elektrometriske Maalinger og Opløselighedsbestemmelser.

3. Ligevægtsdiagrammet er udviklet for det ternære System: *d*-Kaliumhydrotartrat-*l*-Kaliumhydrotartrat-Vand og for de binære Systemer: *d*-Kalium-Natriumtartrat-Vand og Kalium-Natriumracemat-Vand.

4. Der er paavist et Tilfælde, ved hvilket Gaslovene er anvendelige paa Opløsninger af stærke Elektolyter. Ved denne Paavisning er Bestemmelse af Affiniteten ved allotrope Omdannelser og i visse Tilfælde af racemiske Omdannelser af stærke Elektolyter muliggjort gennem Opløselighedsbestemmelse.

5. Indflydelsen af Koncentrationen af en som Opløsningsmiddel anvendt Kaliumkloridopløsning paa Opløseligheden af Kaliumhydrotartrat og -racemat er bestemt.

6. Ligevægtstrykket i Systemet Kaliumhydrotartrat + Kalium-Natriumtartrat + Natriumhydrokarbonat + Vand + Kuldioxyd er maalt ved $t = 0^\circ$.

7. Følgende Varmetoning er bleven bestemt: Omdannelsesvarmen: Kaliumhydrotartrat \rightarrow Kaliumhydroracemat, Omdannelsesvarmen: Kalium-Natriumtartrat \rightarrow Kalium-Natriumracemat, Opløsningsvarmen af de to førstnævnte Salte i Natriumhydroxydopløsning og Opløsningsvarmen af de to sidstnævnte Salte i Vand.

8. De for Omdannelsen: Kaliumhydrotartrat \rightarrow Kaliumhydroracemat fundne Værdier for Affinitet, Varmetoning og Varmefylde viser thermodynamisk Overensstemmelse. A - og U -kurven ved denne Omdannelse har et usædvanligt Forløb.

For den Understøttelse, som er ydet mig fra Carlsbergfondet til dette og tidligere Arbejder over Affiniteten, bringer jeg herved Direktionen min Tak.