Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in wässrigen Lösungen;

von

Th. Thomsen.

I.

Obgleich man viele organische Verbindungen kennt, welche in amorphem Zustande die Polarisationssebene ablenken¹⁾, sind doch nur wenige derselben auf ihr optisches Drehungsvermögen genauer untersucht worden. Es nimmt hier der Rohrzucker wegen seiner Bedeutung für das praktische Leben und wegen der Leichtigkeit, womit sich seine quantitative Bestimmung durch das Polarimeter vollzieht, den ersten Platz ein, und die Saccharimetrie hat deshalb auch die Construction vorzüglicher Apparate veranlasst, welche, zugleich für andere Zwecke verwendbar, der Wissenschaft im Allgemeinen nützlich geworden sind. Es ist aber zu bedauern, dass man in sehr grossem Umfange die für den Rohrzucker gefundenen einfachen Verhältnisse auf andere Substanzen übertragen hat und dadurch zu unrichtigen Schlüssen gelangt ist, deren Folgen sich noch in vielen chemischen Schriften spüren lassen.

Bekanntlich wird die optische Activität einer Substanz durch ihr specifisches Drehungsvermögen (α) ausgedrückt, welches sich aus der Formel:

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

berechnet, wo α den abgelesenen Drehungswinkel bezeichnet, l den vom Lichte in der Substanz durchgelaufenen Weg (die Röhrenlänge) in Decimetern und c die Concentration, d. h. die Anzahl von Grammen activer Substanz in 100 Cubikcentimetern. Für eine reine active Substanz (z. B. ein ätherisches Oel) wird $c = 100 d$, wo d das specifische Gewicht bezeichnet; bei Lösungen aber, von welchen im Folgenden allein die Rede sein wird, hat man

$$c = p \cdot d,$$

---

¹⁾ Im Jahre 1879 schätzte Landolt (Opt. Drehungsvermögen S. 14) die Zahl auf 300, und sie ist immer wachsend.

wo p die Procentmenge activer Substanz bezeichnet und d das specifische Gewicht der Lösung (gegen Wasser bei 4°). Führt man diesen Werth in die oben stehende Formel ein, so wird

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}.$$

Bestimmen wir nun auf diese Weise das specifische Drehungsvermögen einer Substanz, so wird es sich gewöhnlich ergeben, dass der Werth des spec. Drehungsvermögens mit den Versuchsbedingungen (der Temperatur, der Natur des Lösungsmittels und der Concentration der Lösung) sich ändert. Der Rohrzucker macht hier eine Ausnahme, und wenn es z. B. in Lehrbüchern heisst, dass das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers für Natriumlicht $(\alpha)_D = 66,5$ ist, dann gilt wirklich dieser Werth mit grosser Annäherung bei sehr verschiedener Concentration und Temperatur, ja selbst wenn die Wassermenge der Lösung zum grössten Theile durch Alkohol ersetzt wird.¹⁾ Bei den meisten übrigen Substanzen ist aber eine derartige allgemeine Angabe von geringem Werthe. Und doch, ob man gleich in zahlreichen Fällen gefunden hat, dass das spec. Drehungsvermögen sich sehr beträchtlich mit der Temperatur und mit der Natur und Menge des Lösungsmittels ändert, ja dass mitunter die Drehungsrichtung bei Aenderung der genannten Versuchsbedingungen sich umkehren kann²⁾, so ist es doch bei Weitem nicht das Gewöhnliche, dass in wissenschaftlichen Zeitschriften und Handbüchern hierauf hinlängliche Rücksicht genommen wird. Und wenn hierzu kommt, dass die Bezeichnungen bisweilen verwechselt werden, z. B. c mit p , $(\alpha)_D$ mit $(\alpha)_j$, oder dass das spec. Drehungsvermögen (α) ohne Angabe der Lichtart, für welche es bestimmt worden, angeführt ist, so wird man sehen, wie stiefmütterlich dieser Theil der chemischen Wissenschaft in vielen referirenden

---

¹⁾ Tollens, Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 2297 (1880).

²⁾ Dieses ist mit der Aepfelsäure und einigen Malaten der Fall, siehe G. H. Schneider, Ann. Chem. Pharm. **207**, 257, und Th. Thomsen, Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 441.

Schriften behandelt worden ist, und wie schwierig es oft sein kann, solche bei Untersuchungen dieser Art zu benutzen.¹⁾

Es giebt wohl wenige Körper, deren Drehungsvermögen sich so empfindlich gegen Aenderungen der Concentration und Temperatur zeigt, wie es bei der Weinsäure der Fall ist, und hierzu kommt, dass sie, mit einem Alkali gesättigt, ein drei- bis viermal so grosses Drehungsvermögen besitzt wie im freien Zustande. Allein durch diese grosse Empfindlichkeit gegen physische und chemische Einflüsse ist die Weinsäure vorzüglich für Untersuchungen über Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen geeignet, wo man auf die gewöhnlichen analytischen Methoden verzichten muss. Eine derartige Anwendung der Weinsäure verlangt aber eine genauere Kenntniss des optischen Drehungsvermögens der Weinsäure, als bis jetzt vorgelegen hat. Zwar existiren für eine einzelne Temperatur, 20°, und Concentrationen unterhalb 15 Untersuchungen von Landolt, welche er in der Formel:

$$(\alpha)_D = 15,06 - 0,131c$$

zusammenfasst²⁾; für concentrirtere Lösungen aber ist meines Wissens $(\alpha)_D$ nur von Arndtsen und von Krecke bestimmt worden. Diese Forscher geben das Drehungsvermögen für eine ganze Reihe Linien des Spectrums, aber nur mit geringer Genauigkeit; die Zahlenwerthe Beider weichen sehr von einander ab und ebenfalls von den meinigen, und ich werde deshalb unten meine Bestimmungen des spec. Drehungsvermögens der Weinsäure in 20—50procentigen Lösungen mittheilen.

Das specifische Drehungsvermögen der Weinsäure.

Das Drehungsvermögen der Weinsäure wurde für Natriumlicht durch ein Halbschatten-Polarimeter von Schmidt

---

¹⁾ Obgleich schon im Jahre 1875 Hesse (Ann. Chem. Pharm. 176) und später Landolt (Opt. Drehungsvermögen S. 52 u. 87) diesen Uebelstand beleuchtet haben, findet man noch oft dergleichen theils unvollständige, theils fehlerhafte Angaben, z. B. in dem neulich erschienenen „Handbuch der organischen Chemie“ von Beilstein.

²⁾ Opt. Drehungsvermögen S. 219.

u. Haensch (in Berlin) bestimmt. Der Apparat trägt nur Gradtheilung auf der einen Seite, allein durch Versuche mit umkrystallisirtem Rohrzucker habe ich mich davon überzeugt, dass die Drehungen mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt werden, wenn die abgelesenen Winkel nicht sehr klein sind. Bei jedem Versuche wurde die Drehung mehrmals beobachtet, bei nicht völlig klaren Flüssigkeiten bis zehnmal oder darüber, und der Nullpunkt wurde in der Regel sowohl vor als nach jedem Versuche durch mehrere Ablesungen bestimmt.

Die Versuche über das Drehungsvermögen der Weinsäure wurden bei drei verschiedenen Temperaturen angestellt, so nahe als möglich an 10° , 20° und 30° , und durch Interpolation wurde der Drehungswinkel für diese Temperaturen genau berechnet. Es wird auf diese Weise das Drehungsvermögen für die fragliche Temperatur (z. B. für die gewöhnlich benutzte Normaltemperatur 20°) mit grösserer Sicherheit bestimmt, weil sich jetzt der Einfluss der Temperatur in jedem einzelnen Falle herausstellt, ein Einfluss, der so beträchtlich sein kann, dass z. B. für eine 50procentige Weinsäurelösung ein Fehler von 1° in der Ablesung der Temperatur einen Fehler von fast 2 Proc. in der Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens (α_D) geben würde. Es wird also hier nicht nothwendig sein, die Temperatur in jedem Versuche ganz genau auf denselben Punkt zu bringen, und ferner wird aus dem Folgenden hervorgehen, dass derartige dreifache Bestimmungen bei Untersuchungen, wo die Gleichgewichtsverhältnisse von der Temperatur unabhängig sind, für das gefundene Resultat eine grössere Garantie darbieten, indem die Ablesung auf drei verschiedenen Stellen der Scala stattfindet. — Die Herstellung constanter Temperatur für jede einzelne Bestimmung geschah auf gewöhnliche Weise durch einen, die Röhre umgebenden und von Wasser durchströmten Wassermantel, und die Angabe des in den Wasserstrom eintauchenden Thermometers wurde nach einem Normalthermometer corrigirt.

Zufolge der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha_D \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

muss man zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens für die Natriumlinie D neben dem Drehungswinkel α_D noch die folgenden Werthe kennen: die Röhrenlänge l , den Procentgehalt p der Lösung und das specifische Gewicht derselben, d , auf Wasser von 4° bezogen. Die Röhrenlänge war bei allen Versuchen 2 Decimeter. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Wägung bestimmt, indem gewogene Mengen der Weinsäure in einer gewogenen Wassermenge gelöst wurden, woraus sich der Procentgehalt gleich berechnen lässt. Das specifische Gewicht wurde durch die Westphal'sche Senkwage¹⁾ ermittelt, welche 3 Decimalen angiebt und noch eine Schätzung der vierten gestattet; ich habe deshalb das spec. Gewicht mit 4 Decimalen angeführt, von welchen jedoch die vierte immer 5 oder 0 ist. Der Apparat ist aber auf Wasser von 15° berechnet, und der wahre Werth wird deshalb um 0,1 Proc. niedriger, weil das spec. Gewicht des Wassers bei 15° 0,999 beträgt. Die Angaben des Apparates bedürfen somit einer Correction; doch habe ich mich darauf beschränkt, eine Einheit von der dritten Decimale abzuziehen; eine genauere Berechnung würde nämlich illusorisch sein, nicht allein mit Rücksicht auf den verwendeten Apparat selbst, sondern auch weil die polarimetrischen Bestimmungen in den meisten Fällen sich nicht einmal annähernd mit einer entsprechenden Genauigkeit ausführen lassen. In chemisch-physikalischen Untersuchungen muss man sich ja überhaupt oft mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{2}$ Proc. begnügen.

Die unten stehenden Tabellen enthalten die Versuche über das spec. Drehungsvermögen der Weinsäure in wässrigen Lösungen, welche bez. 50, 40, 30 und 20 Proc. Weinsäure enthalten.

---

¹⁾ Die Lösung wurde hier auf die richtige Temperatur dadurch gebracht, dass das kleinere, die Flüssigkeit enthaltende Gefäss in einem grösseren Behälter mit Wasser von der fraglichen Temperatur angebracht wurde.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$. $(\alpha)_D$ bei 10° .

p	d	$c = pd$	α_D	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ ber. aus (Ia)	Differenz
50,00	1,2745	63,725	7,54°	5,92°	5,93°	— 0,01°
40,00	1,2115	48,460	7,40	7,63	7,58	+ 0,05
30,00	1,1535	34,605	6,34	9,16	9,22	— 0,06
20,00	1,0975	21,950	4,78	10,89	10,87	+ 0,02

Eine graphische Darstellung der gefundenen Werthe zeigt, dass das spec. Drehungsvermögen für einen Procentgehalt von 20—50 sich durch eine lineäre Formel ausdrücken lässt. Wenn man nämlich die Werthe von $(\alpha)_D$ als Ordinaten einer Curve construirt, deren Abscissen die entsprechenden Werthe von p sind, werden alle vier Punkte der Curve in einer geraden Linie liegen. Die Berechnung giebt ferner, dass die grösste Annäherung durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

$$[Ia] \quad \dots \dots (\alpha)_D^{10^\circ} = 14,154 - 0,1644 p$$

und setzen wir hier $p = 100 - q$, wo q die Wassermenge der Lösung (in Procenten) angiebt, so erhalten wir:

$$[Ib] \quad \dots \dots (\alpha)_D^{10^\circ} = -2,286 + 0,1644 q.$$

Die aus diesen Formeln berechneten Werthe von $(\alpha)_D$ sind in der sechsten Verticalreihe angeführt, und die Uebereinstimmung ist aus den kleinen, in der letzten Reihe verzeichneten Differenzen ersichtlich.

Weinsäure. $(\alpha)_D$ bei 20° .

p	d	c	$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
50,00	1,2670	63,350	9,32°	7,36°	7,38°	— 0,02°
40,00	1,2065	48,260	8,64	8,95	8,91	+ 0,04
30,00	1,1495	34,485	7,18	10,41	10,45	— 0,04
20,00	1,0945	21,890	5,25	11,99	11,98	+ 0,01

Auch hier wird die Curve lineär, und die Berechnung giebt:

$$[IIa] \quad \dots \dots (\alpha)_D^{20^\circ} = 15,050 - 0,1535 p$$

$$[IIb] \quad \dots \dots = -0,300 + 0,1535 q$$

Weinsäure. $(\alpha)_D$ bei 30°.

p	d	c	$(\alpha)_D$	$(\alpha)_D$ gefunden	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
50,00	1,2600	63,000	10,87°	8,63°	8,64°	— 0,01°
40,00	1,2015	48,060	9,72	10,11	10,07	+ 0,04
30,00	1,1460	34,880	7,87	11,44	11,50	— 0,06
20,00	1,0905	21,810	5,65	12,95	12,93	+ 0,02

Die Curve wird linear, wie in den zwei vorhergehenden Fällen, und die Berechnung giebt die Formeln:

$$\begin{aligned}
 (\alpha)_D^{30^\circ} &= 15,784 - 0,1429 p \dots \dots \dots \text{[IIIa]} \\
 &= 1,494 + 0,1429 q \dots \dots \dots \text{[IIIb]}
 \end{aligned}$$

Dass der Einfluss der Temperatur mit wachsender Verdünnung immer geringer wird, ergibt sich aus der folgenden Vergleichung der Werthe:

	$p=50$	Diff.	$p=40$	Diff.	$p=30$	Diff.	$p=20$	Diff.
10°	5,92	1,44	7,63	1,32	9,16	1,25	10,89	1,10
20°	7,36	1,27	8,95	1,16	10,41	1,03	11,99	0,96
30°	8,63		10,11		11,44		12,95	
$(\alpha)_D^{30^\circ} - (\alpha)_D^{10^\circ}$		2,71		2,48		2,28		2,06

Der absolute Werth der Differenz wird mit wachsender Verdünnung geringer, obgleich das specifische Drehungsvermögen selbst mit der Verdünnung stark zunimmt.

Allein, auch mit wachsender Temperatur wird der Einfluss der Wärme etwas geringer. Aus der letzten Tabelle geht nämlich hervor, dass ca. 53 Proc. der ganzen Zunahme an Drehungsvermögen auf die ersten 10 Grad fallen, 47 Proc. auf die letzten. Man findet nämlich:

$$\begin{aligned}
 144 : 271 &= 0,53 \\
 132 : 248 &= 0,53 \\
 125 : 228 &= 0,55 \\
 110 : 206 &= 0,53.
 \end{aligned}$$

Dieses Verhältniss ist zu beachten, wenn man durch Interpolation Werthe für andere Temperaturen berechnen

will, so wie es nothwendig sein wird, wenn die hier gefundenen Resultate zur Deutung der unten stehenden Versuche über die Constitution gemischter Lösungen benutzt werden sollen. Die folgenden Versuche sind nämlich der Bequemlichkeit wegen nicht bei 10° , 20° und 30° , sondern bei 15° , 20° und 25° ausgeführt worden, und die Bestimmungen für 15° und 25° setzen somit eine Berechnung der entsprechenden Werthe für reine wässrige Weinsäurelösungen voraus. Man erhält:

$$[\text{IVa}] \dots \dots (\alpha)_D^{15^\circ} = 14,615 - 0,1588 p$$

$$[\text{IVb}] \dots \dots = -1,265 + 0,1588 q$$

$$[\text{Va}] \dots \dots (\alpha)_D^{25^\circ} = 15,429 - 0,1840 p$$

$$[\text{Vb}] \dots \dots = 0,629 + 0,1480 q$$

Wird auf diese Weise $(\alpha)_D$ für die in den Versuchen benutzten vier Lösungen berechnet, so gelangt man zu der folgenden Zusammenstellung, welche in anschaulicher Weise die grosse Empfindlichkeit der Weinsäure gegen Aenderungen der Concentration und der Temperatur zeigt:

Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. $(\alpha)_D$.

p	10°	15°	20°	25°	30°
50,00	5,93°	6,67°	7,38°	8,03°	8,64°
40,00	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30,00	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20,00	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93

Wie schon oben berührt, weichen diese Werthe beträchtlich von den älteren Bestimmungen ab. Eine Vergleichung mit den von Krecke¹⁾ gefundenen Werthen für $p = 20$ zeigt:

	Krecke	Thomsen	Differ.
10°	9,96°	10,87°	— 0,91°
20°	11,57	11,98	— 0,41
30°	12,49	12,93	— 0,44

Die von Krecke gefundenen Zahlen sind durchgängig zu klein, bis auf $8\frac{1}{2}$ Proc. des Werthes des specifischen Drehungsvermögens. Arndtsen²⁾ aber findet (für 24°) die

¹⁾ Archives Néerlandaises 7, 102 (1872).

²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 54, 411 (1858).

Werthe bis auf 5 Proc. zu gross. Eine Vergleichung zeigt nämlich:

	Arndtsen	Thomsen	Differ.
$p = 50$	8,16°	7,90°	+ 0,26°
40	9,83	9,39	+ 0,44
30	11,29	10,88	+ 0,41
20	12,43	12,37	+ 0,06

Bei grösseren Versuchsreihen ist es sowohl am bequemsten, als auch am genauesten, eine grössere Menge der Weinsäure auf einmal in einer gewogenen Wassermenge zu lösen und aus der so dargestellten Lösung die für die verschiedenen Versuche nöthigen Quantitäten abzuwägen. Ein solches Verfahren setzt aber voraus, dass die Weinsäurelösung sich in einer gewissen Zeit unverändert hält; zwar weiss man, dass concentrirte Weinsäurelösungen sich lange klar und anscheinend unverändert halten können, erstreckt sich aber die Unveränderlichkeit auch auf die optische Activität? Um diese Frage zu beantworten, habe ich die früher bestimmte 50procent. Weinsäurelösung (S. 215) von Neuem untersucht, nachdem sie 20 Monate hindurch in einer verschlossenen Flasche gestanden hatte. Das Resultat war folgendes:

Weinsäure ($p = 50,0$), 20 Monate aufbewahrt.

	d	c	α_D	$(\alpha)_D$
15°	1,2705	63,525	8,48°	6,68°
20°	1,2665	63,325	9,32	7,36
25°	1,2635	63,175	10,11	8,00

Das spezifische Drehungsvermögen einer Lösung der Weinsäure in ihrem gleichen Gewicht Wasser hatte sich also 20 Monate hindurch völlig unverändert erhalten; $(\alpha)_D$ war nämlich bei 20° ganz dasselbe wie vorher, und die bei 15° und 25° gefundenen Werthe schliessen sich genau den in der Tabelle S. 216 aufgeführten Zahlen an.

Weinsäure und Citronensäure.

Die bisher besprochenen Versuche sind mit reinen wässrigen Weinsäurelösungen ausgeführt. Enthält aber die

Lösung ausser der Weinsäure noch einen dritten Körper, so werden die Verhältnisse complicirter. Verhältnissmässig gering ist jedoch diese Complication, wenn die neue Substanz ohne chemische Einwirkung auf die Weinsäure ist¹⁾, so wie es unter Anderem mit der Citronensäure der Fall ist, welche sich auch wegen ihrer grossen Löslichkeit für derartige Untersuchungen vorzüglich eignet. Ich habe deshalb das optische Drehungsvermögen der Weinsäure in Systemen von Weinsäure, Citronensäure und Wasser mit wechselnden Mengen dieser drei Bestandtheile untersucht. Es sollte sich aus diesen Versuchen herausstellen, ob das spec. Drehungsvermögen, welches natürlich, wie vorher, aus dem Drehungswinkel, dem spec. Gewicht und der Procentmenge der Weinsäure p berechnet wird, ausschliesslich von diesem p abhängt (in welchem Falle es gleichgültig wäre, ob der übrige Theil der Lösung mehr Wasser und weniger Citronensäure enthält, oder das Umgekehrte der Fall ist); es würden dann die Formeln Ia—Va noch gültig sein. Wahrscheinlicher war doch die Annahme, dass das spec. Drehungsvermögen ein Ausdruck der Zusammensetzung derjenigen wässrigen Weinsäurelösung ist, welche zu Stande kommt, wenn die beiden Säuren sich in die disponible Wassermenge nach einem bestimmten Gesetz theilen. Die Versuche haben diese letzte Annahme bestätigt und zu dem einfachen Resultat geführt, dass die beiden Säuren sich in die Wassermenge im einfachen Verhältnisse ihrer Mengen theilen. Die wässrige Lösung wird somit ein Gemisch gleich starker Lösungen von Weinsäure und Citronensäure.

Die Versuche wurden bei 15° , 20° und 25° mit sechs verschiedenen Lösungen ausgeführt, deren drei 50 Procent gelöster Substanz enthielten, theils gleich grosse Mengen der beiden Säuren, theils $\frac{2}{3}$ Weinsäure und $\frac{1}{3}$ Citronen-

---

¹⁾ Diese Bedingung bleibt wohl oft unerfüllt, selbst wo man eine Verbindung der Weinsäure mit der fraglichen Substanz noch nicht isolirt hat, und ohne Zweifel besitzen wir eben in dem optischen Verhalten der gemischten Lösungen ein Mittel, um die Existenz der gleichen Verbindungen constatiren zu können, vergl. S. 230.

säure, und theils umgekehrt; die drei übrigen Versuche wurden in ähnlicher Weise variirt, nur mit grösseren Wassermengen. Bei 15° war das Resultat folgendes:

Weinsäure und Citronensäure. $(\alpha)_D$ bei 15°.

	Procent Wein- säure = p	Procent Citronen- säure = p'	Procent Wasser = q	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' aus [IVb] ber.
1	25,00	25,00	50,00	1,2455	31,144	4,22°	6,77°	50,60
2	33,33	16,67	50,00	1,2525	41,749	5,60	6,70	50,18
3	16,66	33,34	50,00	1,2365	20,606	2,78	6,74	50,42
4	14,98	14,98	70,04	1,1370	17,038	3,29	9,64	68,70
5	16,67	8,33	75,00	1,1155	18,591	3,95	10,63	74,90
6	8,33	16,67	75,00	1,1085	9,237	1,91	10,32	72,95

Geht man von der zuerst besprochenen Möglichkeit aus, dass $(\alpha)_D$ von p auf dieselbe Weise, wie in einer reinen Weinsäurelösung abhängt, so müsste die Formel IVa noch gültig sein, und man würde dann p berechnen können, wenn $(\alpha)_D$ bekannt ist. Wie wenig die durch eine solche Berechnung gefundenen Zahlen mit den wirklichen übereinstimmen, wird aus der folgenden Zusammenstellung hervorgehen, wo die berechneten Werthe von p in der dritten Verticalreihe verzeichnet sind.

	p	Ber. aus IVa.	$p + p'$
1	25,0	49,4	50,0
2	33,3	49,8	50,0
3	16,7	49,6	50,0
4	15,0	31,3	30,0
5	16,7	25,1	25,0
6	8,3	27,0	25,0

Der aus der Formel IVa berechnete Werth entspricht aber genau der ganzen Menge gelöster Substanz $p + p'$ (letzte Verticalreihe), oder mit anderen Worten: diejenige Weinsäurelösung, wovon die optische Activität der Flüssigkeit herrührt, besitzt dieselbe Stärke, wie die ganze gemischte Lösung; diese letzte besteht also aus zwei gleich starken Lösungen von Weinsäure und Citronensäure. Indem

$$q = 100 - (p + p'),$$

berechnet sich q , wie vorher, aus der von IVa abgeleiteten Formel IVb:

$$(\alpha)_D^{15^0} = -1,265 + 0,1588 q,$$

also:

$$q = \frac{(\alpha)_D^{15^0} + 1,265}{0,1588},$$

weshalb auch die mit q' bezeichneten Werthe in der letzten Verticalreihe der vorletzten Tabelle, welche auf diese Weise berechnet worden, und die mit q bezeichneten Zahlen, welche die Wassermenge der Lösung in Procenten angeben, annähernd dieselbe Grösse haben. Dieses ist aber nur das oben gefundene Resultat in einer anderen Form ausgesprochen; denn $q = q'$ bedeutet, dass die Weinsäurelösung und die ganze gemischte Lösung verhältnissmässig gleich viel Wasser (gleich viele Procente) enthalten.

Weinsäure und Citronensäure. $(\alpha)_D$ bei 20^0 .

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
1	1,2420	31,056	4,64 ⁰	7,47 ⁰	50,62
2	1,2500	41,667	6,15	7,38	50,06
3	1,2335	20,556	3,10	7,55	51,13
4	1,1345	17,000	3,48	10,22	68,57
5	1,1130	18,550	4,14	11,17	74,72
6	1,1065	9,221	2,00	10,84	72,57

$(\alpha)_D$ bei 25^0 .

1	1,2385	30,969	5,02 ⁰	8,11 ⁰	50,53
2	1,2470	41,567	6,71	8,07	50,27
3	1,2305	20,506	3,33	8,12	50,59
4	1,1315	16,955	3,68	10,85	69,07
5	1,1110	18,517	4,33	11,69	74,74
6	1,1040	9,200	2,10	11,43	72,98

Die zwei letzten Tafeln enthalten die Bestimmungen bei 20^0 und 25^0 . Da hier dieselben Lösungen, wie oben, verwendet worden, bezeichne ich sie nur mit den Nummern 1—6. q' ist hier aus den Formeln IIb und Vb berechnet. Auch hier sind q und q' annähernd gleich gross, und die kleinen Abweichungen scheinen von der Temperatur unabhängig zu sein. Die mittleren Werthe von q' geben somit ein genaueres Bild von dem Resultat der Versuche, als die einzelnen Werthe selbst. Die auf folgender Seite stehende

Tabelle enthält die verschiedenen Werthe von q' und ihre Mittelzahlen, mit den entsprechenden Werthen von q zusammengestellt. Die verhältnissmässig grosse Abweichung bei der Lösung Nr. 6 rührt zum Theil von Beobachtungsfehlern her, indem die abgelesene Drehung hier nur 2° beträgt.

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach den Formeln IVb, IIb und Vb berechnet				q	$q' - q$
	15°	20°	25°	Mittel		
1	50,60	50,62	50,53	50,6	50,0	+ 0,6
2	50,18	50,06	50,27	50,2	50,0	+ 0,2
3	50,42	51,13	50,59	50,7	50,0	+ 0,7
4	68,70	68,57	69,07	68,8	70,0	— 1,2
5	74,90	74,72	74,74	74,8	75,0	— 0,2
6	72,95	72,57	72,98	72,8	75,0	— 2,2

Weinsäure und Essigsäure.

Das oben gefundene Resultat, dass die Weinsäure und die Citronensäure, wenn sie beide zusammen in wässriger Lösung vorkommen, das Wasser unter sich im Verhältniss zu ihrer Menge theilen und somit gleich starke Lösungen bilden, scheint ein specieller Fall eines allgemeinen Gesetzes zu sein. Um diese Frage näher zu verfolgen, habe ich eine entsprechende Reihe von Bestimmungen ausgeführt, wo die Citronensäure durch Essigsäure ersetzt war. Das Resultat war folgendes:

Weinsäure und Essigsäure. $(\alpha)_D$ bei 15° .

Lös.-Nr.	Procent Weinsäure = p	Procent Essigsäure = p'	Procent Wasser = q	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q' aus Formel IVb ber.
7	25,00	25,52	49,48	1,1595	28,987	4,08°	7,03°	52,26
8	33,33	17,02	49,65	1,1950	39,825	5,46	6,85	51,11
9	16,66	34,03	49,31	1,1255	18,750	2,63	7,03	52,22
10	14,99	15,31	69,70	1,0935	16,396	3,18	9,69	68,97
11	16,66	8,51	74,83	1,0915	18,183	3,86	10,62	74,86
12	8,33	17,01	74,66	1,0625	8,848	1,87	10,56	74,46

$(\alpha)_D$ bei 20°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
7	1,1560	28,900	4,47°	7,73°	52,32
8	1,1915	39,707	5,99	7,54	51,10
9	1,1220	18,691	2,88	7,70	52,12
10	1,0910	16,358	3,37	10,32	69,19
11	1,0895	18,150	4,05	11,15	74,58
12	1,0605	8,831	1,95	11,07	74,06

 $(\alpha)_D$ bei 25°.

7	1,1530	28,825	4,78°	8,30°	51,81
8	1,1885	39,608	6,46	8,16	50,86
9	1,1180	18,625	3,12	8,37	52,31
10	1,0885	16,321	3,54	10,85	69,06
11	1,0875	18,117	4,23	11,67	74,60
12	1,0575	8,806	2,06	11,68	74,65

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach den Formeln IVb, IIb und Vb berechnet				q	$q' - q$
	15°	20°	25°	Mittel.		
7	52,26	52,32	51,81	52,1	49,5	+ 2,6
8	51,11	51,10	50,86	51,0	49,6	+ 1,4
9	52,22	52,12	52,31	52,2	49,3	+ 2,9
10	68,97	69,19	69,06	69,1	69,7	— 0,6
11	74,86	74,58	74,60	74,7	74,8	— 0,1
12	74,46	74,06	74,65	74,4	74,7	— 0,3

In der letzten Tabelle ist die aus den Formeln IVb, IIb und Vb berechnete Wassermenge q' mit der wirklichen Wassermenge q zusammengestellt. Bei mässiger Concentration ist die Uebereinstimmung vollständig und die Essigsäure verhält sich hier wie die Citronensäure. Bei 50procent. Lösungen aber scheint sich das Resultat etwas zu compliciren, denn die Abweichungen sind hier grösser, als dass sie von Beobachtungsfehlern allein herrühren können.

Landolt hat im Jahre 1880¹⁾ einige Versuche über die Einwirkung der Säuren auf das optische Drehungsver-

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 13, 2329 (1880).

mögen der Weinsäure publicirt. Er findet in allen Fällen eine Verminderung des specifischen Drehungsvermögens, grösser oder geringer. Diese Erscheinung erklärt sich aber, was die Essigsäure betrifft, durch meine oben besprochenen Beobachtungen; die fremde Säure legt nämlich Beschlag auf einen Theil des Wassers, wodurch die Weinsäurelösung stärker und ihr specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D$ geringer wird. Auch die mitgetheilten Grössen stimmen mit den oben angeführten Resultaten überein. Die von Landolt besprochene wässrige Lösung von Weinsäure und Essigsäure hatte nämlich die folgende Zusammensetzung:

Weinsäure	10,64 Proc. = p
Essigsäure	25,53 „ = p'
Wasser	63,83 „ = q

Für diese Lösung wurde bei 25° gefunden:

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 10,01^\circ.$$

Hieraus berechnet sich aber durch die Formel Vb:

$$q' = 63,39.$$

Weinsäure und Schwefelsäure.

Die verdünnte Schwefelsäure ist bekanntlich ohne chemische Einwirkung auf die Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und Landolt hat in der eben besprochenen Arbeit gezeigt, dass eine solche Einwirkung auch nicht durch Erwärmung auf 100° in zugeschmolzener Röhre stattfindet; denn ein Gemisch aus 1 Mol. Weinsäure, 6 Mol. Schwefelsäure und 50 Mol. Wasser wurde auf diese Weise 16 Stunden lang behandelt, ohne dadurch mehr als 1 Proc. seines specifischen Drehungsmögens einzubüssen. Das Schwefelsäure enthaltende Gemisch bestand diese Probe besser als die übrigen, in den Versuchen verwendeten Gemische von Weinsäure mit Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure, und die Schwefelsäure musste deshalb für Versuche über die Constitution gemischter Lösungen besonders geeignet sein.

Es begegnet uns aber hier die Frage: Wie sind die Hydrate in die Rechnung einzuführen? Können diese als Hydrate in der wässrigen Lösung existiren, oder ist das

chemisch gebundene Wasser hier als Lösungswasser zu berechnen?

Diese Frage hat schon im Vorhergehenden für die Citronensäure ihre Antwort gefunden; diese Säure enthält nämlich $8\frac{1}{2}$ Proc. Krystallwasser, und würde man dieses als Lösungswasser berechnen, dann würde man für alle sechs Lösungen zu grosse Werthe von q erhalten, durchschnittlich um 1,5 Einheiten, und die Uebereinstimmung würde sehr gering ausfallen. Und so ist es überhaupt Sache des Versuchs, zu entscheiden, welche Rolle das chemisch gebundene Wasser in jedem einzelnen Falle spielt. Von „Schwefelsäurehydraten“, welche krystallisirt dargestellt worden sind, kennt man freilich ausser der Säure selbst („Schwefelsäurehydrat“) nur die Verbindung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; allein als „das dritte Hydrat“ wird bisweilen die Verbindung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ angeführt, weil eine derartige Zusammensetzung ungefähr dem Maximum von Contraction bei der Mischung von Schwefelsäure mit Wasser entspricht.¹⁾

Unter den von Landolt mitgetheilten Versuchen über Schwefelsäure und Weinsäure geben diejenigen Versuche, welche a. a. O. zuerst besprochen werden und mit Lösungen von der Zusammensetzung:

1 Mol. Weinsäure, 2 Mol. Schwefelsäure, 50 Mol. Wasser
und 1 „ „ 4 „ „ 50 „ „
ausgeführt sind, Werthe von $(\alpha)_D^{25^\circ}$, welche zwischen den Grenzen liegen, innerhalb welcher meine oben angegebenen Formeln gültig sind (siehe die Tabelle S. 218). Berechnen wir nun für diese Versuche auf gewöhnliche Weise die Wassermenge q' aus $(\alpha)_D^{25^\circ}$ vermittelst der Formel Vb:

$$(\alpha)_D^{25^\circ} = 0,629 + 0,1480 q',$$

so erhält man:

Procent Weinsäure = p	Procent H_2SO_4 = p'	Procent Wasser = q_0	$(\alpha)_D^{25^\circ}$	q' aus Vb berechnet	$q_0 - q'$
12,04	15,73	72,23	10,56°	67,10	+ 5,13
10,40	27,18	62,41	8,27	51,63	+ 10,78

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch I, 2, S. 205.

Es treten hier Abweichungen ein, wie es für die Citronensäure der Fall sein würde, wenn wir diese als wasserfrei berechnen wollten, allein für die Schwefelsäure sind die Differenzen weit grösser. Hier ist also zu viel Wasser als Lösungswasser (q_0) berechnet worden, und die Werthe von q_0 in der Tabelle enthalten somit eine gewisse Menge chemisch gebundenen Wassers. Wie viel dieses pro Molekül ausmacht, finden wir aus der Formel:

$$\frac{x}{98} = \frac{q_0 - q'}{p'}$$

Versuch Nr. 1 giebt $x = 32,0$ }
 „ „ 2 „ $x = 38,9$ } Mittel 35,45.

Der Mittelwerth 35,45 entspricht sehr nahe $2\text{H}_2\text{O} = 36,0$, und die Zusammensetzung der Schwefelsäure in dem vorliegenden Falle ist also $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe resultirt aus meinen unten angeführten vier Versuchen mit Weinsäure, Schwefelsäure und Wasser in wechselnden Mischungsverhältnissen, welche Versuche auf ähnliche Weise wie die mit Citronensäure und mit Essigsäure ausgeführt sind.

Weinsäure und Schwefelsäure. (α)_D bei 15°.

Lös.-Nr.	Procent Wein- säure = p	Procent SO_5H_6 = p'	Procent Wasser = q	d	c	α_D	(α) _D	q' aus IVb berechn.
13	33,29	17,10	49,61	1,2770	42,510	5,38°	6,32°	47,79
14	16,21	25,64	58,15	1,2240	19,845	3,23	8,14	59,21
15	22,20	11,40	66,40	1,1740	26,059	4,85	9,32	66,63
16	12,44	12,87	74,69	1,1275	14,029	3,00	10,67	75,18

(α)_D bei 20°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	(α) _D	q'
13	1,2735	42,394	5,91°	6,97°	47,34
14	1,2210	19,796	3,43	8,65	58,33
15	1,1710	25,992	5,12	9,84	66,08
16	1,1250	13,998	3,16	11,28	75,41

$(\alpha)_D$ bei 25°.

Lös.-Nr.	d	c	α_D	$(\alpha)_D$	q'
13	1,2695	42,260	6,45°	7,63°	47,28
14	1,2180	19,747	3,67	9,29	58,51
15	1,1685	25,936	5,37	10,34	65,64
16	1,1230	13,973	3,28	11,73	75,01

Die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung ist aus der folgenden Tabelle, welche auch die Resultate der zwei oben besprochenen Landolt'schen Versuche enthält, ersichtlich:

Nr.	q' aus $(\alpha)_D$ nach IV b, II b und V b berechnet				q	$q' - q$
	15°	20°	25°	Mittel		
13	47,79	47,34	47,28	47,5	49,6	- 2,1
Landolt 2			51,63	51,6	52,4	- 0,8
14	59,21	58,33	58,51	58,7	58,2	+ 0,5
15	66,63	66,08	65,64	66,1	66,4	- 0,3
Landolt 1			67,10	67,1	66,5	+ 0,6
16	75,18	75,41	75,01	75,2	74,7	+ 0,5

Der Versuch Nr. 13, wo die Wassermenge nur circa 50 Proc. beträgt, zeigt eine ähnliche Abweichung, wie die entsprechenden Versuche mit Essigsäure (S. 224). In allen übrigen Versuchen stimmen q und q' genau überein, und die kleinen Differenzen gehen bald auf die eine, bald auf die andere Seite.

Es ist also die hexavalente Schwefelsäure, $S(OH)_6$, welche in den wässrigen Lösungen der Säure SO_4H_2 auftritt. Bekanntlich ist Bourgoin¹⁾ schon im Jahre 1868 zu demselben Resultat gelangt, doch auf einem ganz anderen Wege. Er fand nämlich durch Elektrolyse von sehr verschiedenen wässrigen Lösungen der Schwefelsäure, dass diese die Säure immer in demselben Wasserbindungsgrad enthielten, und zwar als SO_6H_6 , welche Verbindung durch den elektrischen Strom in SO_3 , O_3 und H_6 zerlegt wurde.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 9, 34 und 12, 434.

Es ist in diesem Zusammenhange von Interesse, die Versuche zu betrachten, welche Landolt mit concentrirten Lösungen von Weinsäure und Schwefelsäure ausgeführt hat. Die grösste Menge von Schwefelsäure, welche sich hier ohne chemische Aenderung der Weinsäure einbringen liess, war in einer Lösung von der folgenden Zusammensetzung enthalten:

Weinsäure	6,31 Proc.	1 Mol.
Wasser	64,21 „	32 „
Schwefelsäure	69,48 „	16,8 „

Man wird gleich bemerken, dass diejenige Zusammensetzung, welche hier nach der Angabe Landolt's die Grenze bildet, annähernd der Formel SO_6H_6 entspricht, was aus dem oben Entwickelten leicht erklärlich ist. Eine concentrirtere Schwefelsäure würde nämlich als eine Art Anhydrid ihre wasserentziehende Wirkung auf die Weinsäure selbst ausüben und dieselbe dadurch zerlegen können. Derjenige Werth von $(\alpha)_D^{25^\circ}$, welcher in diesem Grenzversuche gefunden ist, entspricht nicht mehr der oben benutzten Formel Vb, was u. A. darin seine Ursache haben kann, dass es sich hier nicht mehr um eine wässrige Lösung, sondern um eine Lösung der Weinsäure in Schwefelsäure handelt.

Die optische Untersuchung gemischter Lösungen von sehr verschiedener Zusammensetzung hat also gezeigt:

1) dass die gelösten Substanzen das Wasser unter sich im Verhältniss ihrer Mengen theilen und dadurch gleich starke Lösungen bilden. Dieses Resultat ist so einfach, dass es ohne Zweifel von einem allgemeinen Gesetz herrührt; und

2) dass die Gegenwart gewisser Hydrate in wässrigen Lösungen sich constatiren, und die chemisch gebundene Wassermenge sich berechnen lässt, wenn man den Einfluss der fraglichen Substanz auf das spezifische Drehungsvermögen der Weinsäure in wässriger Lösung ermittelt.

Die besprochene Methode zur Berechnung der chemisch gebundenen Wassermenge, welche jedenfalls verwendbar ist,

wo das Resultat bei variirenden Versuchsbedingungen constant bleibt, wird sich gewiss auch auf andere Substanzen, als die hier erwähnten, anwenden lassen. Zur Untersuchung der Salze wird man doch nicht die Weinsäure selbst benutzen können, weil dann immer partielle Zersetzung eintreten würde; man kann aber dann die Säure durch das entsprechende weinsaure Salz ersetzen. Doch wird die Aufgabe hier leicht complicirter Art, theils wegen des Wassergehaltes dieses Salzes selbst, theils weil die Salze wahrscheinlich oft bei verschiedener Concentration mit verschiedenem Wassergehalt auftreten.

Man wird nun in gewissen Fällen durch polarimetrische Untersuchung ermitteln können, ob zwei Körper in wässriger Lösung chemisch auf einander einwirken, indem die Resultate der Versuche dann mehr oder weniger von der einfachen Berechnung abweichen werden. Verwenden wir dieses auf eine optisch active Säure und ihre normalen Salze, so gelangen wir zu einer Untersuchung der Frage, ob die sauren Salze als solche in wässriger Lösung existiren können. Entsprechende Untersuchungen lassen sich mit den Doppelsalzen ausführen, sowie auch mit Lösungen der normalen Salze, welche einen Ueberschuss der Basis enthalten. In einer folgenden Mittheilung werde ich einige Beispiele derartiger Anwendungen des optischen Drehungsvermögens näher besprechen.

Gjelsted, im Juni 1885.

Ueber Natriumfulminat;

von

Alex. Ehrenberg.

Vor längerer Zeit¹⁾ berichteten Carstanjen und ich über Reductionsversuche, welche mit Knallquecksilber angestellt wurden zum Zwecke, durch die dabei auftretenden Produkte die gegenseitigen Beziehungen von Stickstoff und Kohlenstoff in der Knallsäure aufzuklären. Dabei hatte sich heraus-

---

¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 241.