Ueber das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeists ;

von *Hugo Schiff*.

Im CXIV. Bande Seite 70 dieser Annalen wurde der fruchtlosen Versuche erwähnt, aus der Volumveränderung, welche bei der Mischung zweier Salzlösungen stattfindet, auf die in der Mischung vorhandenen Salze resp. auf etwa stattgehabte Umsetzungen zu schliessen. Die Frage, ob man überhaupt aus den beim Verdunsten gemischter Salzlösungen sich ausscheidenden Salzen auf die in der verdünnteren Lösung vorhandenen Verbindungen schliessen könne, sowie der in der erwähnten Abhandlung aufgestellte Satz, dass die gröfsere oder geringere Vollständigkeit der gegenseitigen Umsetzung zweier in wässriger Lösung befindlichen Salze von dem Concentrationsgrade der Lösung abhängig sei, waren also wo möglich auf andere Weise der experimentellen Prüfung zu unterwerfen. — Zu diesem Zwecke habe ich mich nun einer Methode zugewandt, welche schon früher von Malaguti

hält, Lithium aber in ihr zu fehlen scheint. In einer vorläufigen Mittheilung (J. pr. Chem. LXXX, 483) erwähnt Kirchhoff weiterer Untersuchungen, namentlich des Studiums der den einzelnen Metallen eigenthümlichen Spectralreactionen durch Beobachtung der Spectren, welche ein Inductionsfunkenstrom hervorbringt, der zwischen Stücken der einzelnen Metalle überspringt. Nach diesen Untersuchungen entsprechen alle dem Eisen eigenthümlichen hellen Linien dunklen Linien des Sonnenspectrums, und eine gleiche Coincidenz ist auch für die dem Magnesium, dem Chrom und dem Nickel eigenthümlichen Spectrallinien vorhanden, so dass auch diese Substanzen als in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen zu betrachten sind; Silber, Kupfer, Zink, Blei, Aluminium, Kobalt, Antimon scheinen aber in der Sonnenatmosphäre zu fehlen, sofern den glänzenden Linien in den Spectren dieser Metalle keine, wenigstens keine deutlichen, dunklen Linien des Sonnenspectrums entsprechen.

(Ann. chim. phys. [3] XXXVII, 198) bei einer Untersuchung über einen verwandten Gegenstand in Anwendung gebracht worden. Malaguti wandte zu seinen Versuchen immer zwei Salze an, von welchen das eine in Weingeist löslich war und bei welchen eine gegenseitige Umsetzung in der Art stattfand, daß auch eines von den hierbei gebildeten Salzen sich in Weingeist löste. Man mischte die gereinigten Salzlösungen mit dem 14- bis 30fachen Volum Weingeist, analysirte den hierdurch hervorgebrachten Niederschlag und schloß aus dessen Zusammensetzung auf die Größe der stattgehabten Umsetzung.

Bei diesen Versuchen war die verhältnißmäßige große Menge zugesetzten Weingeists gewiß von großem Einfluß auf das Endresultat, wenngleich Malaguti dieß nicht zuzugestehen geneigt ist. Da ich bei meinen Versuchen darauf ausging, Resultate in Bezug auf die in wässerigen Lösungen statthabenden Umsetzungen zu erhalten, so mußte Sorge dafür getragen werden, daß der Zusatz von Weingeist ein im Verhältniß zur Menge der Lösung sehr geringer sei, damit das Lösungsmittel keine bedeutende Aenderung erleide. Es durfte ferner nicht mit concentrirteren Salzlösungen gearbeitet werden, da frühere Versuche von Kopp, Karsten und anderen Forschern gelehrt haben, daß bei Gegenwart mehrerer Salze in der Lösung die Löslichkeit der einzelnen Salze in den meisten Fällen eine Abänderung erleidet. Bei Lösungen, die vom Sättigungspunkte sehr entfernt waren, hatte man auf diesen Umstand keine Rücksicht zu nehmen. War aber durch Zusatz von Weingeist das Lösungsmittel derart verändert, daß die Löslichkeit des einen Salzes an und für sich eine geringe war, so konnte die geringe Veränderung, welche ein zweites Salz in der Löslichkeit hervorbringen konnte, wenigstens zu keinem größeren Fehler Veranlassung geben.

Ist uns die Menge der in verdünnter wässriger Lösung angewandten Salze bekannt, kennen wir ferner die Menge und den Procentgehalt des durch den Weingeistzusatz hervorgebrachten wässrigen Weingeists, sind wir weiter im Stande, die Löslichkeit der einzelnen in Betracht kommenden Salze in Weingeist von bekannter Stärke genau zu bestimmen, und ist uns endlich die Menge und die Zusammensetzung des durch den Weingeist erzeugten Niederschlags gegeben, so besitzen wir sämmtliche zur Berechnung der Gröfse der stattgehabten Umsetzungen nöthigen Zahlen.

Das erste Erfordernifs für die Berechnung der Versuche war nun eine genaue Kenntnifs der Löslichkeit der dem Versuche zu unterwerfenden Salze in Weingeist von verschiedener Stärke, und bei einer bestimmten auch bei den späteren Untersuchungen einzuhaltenden Temperatur. Angaben über diesen Gegenstand finden sich in der Literatur indessen nicht vor; es mußte daher die Kenntnifs, in welchem Verhältnifs bei Zunahme des Alkoholgehalts die Löslichkeit der verschiedenen Salze abnehme, erst experimentell erworben werden. Diefs ist nun auch der Grund, warum ich genöthigt bin, die betreffenden Untersuchungen vorerst nur auf wenige Salze auszudehnen, und zwar auf die Umsetzung solcher Sulfate, Nitrate und Chloride, welche hierbei ebenfalls in Weingeist lösliche Nitrate und Chloride bilden.

Der zu den nachfolgenden Löslichkeitsbestimmungen nöthige verdünnte Weingeist wurde derart bereitet, dafs man von einem destillirten Weingeist vom spec. Gew. 0,835, entsprechend 85 Gewichtsprocenten, ausgehend, denselben mittelst einer in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten und geprüften Quetschhahnbürette mit den entsprechenden Quantitäten Wassers verdünnte und zur Controlle nochmals das specifische Gewicht bestimmte. Es wurde dargestellt :

Alkohol vom Procentgehalte	aus Volumen 85 pC. Weingeist	und Volumen dest. Wassers	Spec. Gew.
10	12	75	0,986
20	23,9	65	0,972
30	35,9	55	0,958
40	47,9	45	0,939
50	59,9	35	0,917
60	71,8	25	0,895
80	95,7	5	0,847

Die nachfolgenden Bestimmungen beziehen sich sämtlich auf eine Temperatur von 15° C. — Die Menge gelöster Substanz wurde auf die Weise bestimmt, daß man einen mit Quarzsand zu $\frac{2}{3}$ angefüllten Platintiegel bis zum Niveau des Sandes mit der Lösung füllte und über freiem Feuer unter Einschaltung eines Drahtnetzes eindampfte. Bei einiger Vorsicht hat man durchaus kein Spritzen zu befürchten. Zu den einzelnen Versuchen nahm man sehr verschiedene Mengen Lösung, aber nicht unter 3 und nicht über 10 Grm.

Die Resultate finden sich im Folgenden tabellarisch zusammengestellt :

Gewichtspro- cente Weingeist	0	10	20	30	40	50	60	80	40pC. Holz- geist
Chlorkalium .	24,6	19,8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45	9,2
Chlornatrium .	26,4	22,2	18,4	14,9	11,7	8,9	5,6	1,2	13,0
Chlorbaryum krystallisirt .	30,25	23,7	18,0	12,8	9,3	—	3,4	0,5	
Salpeter . . .	20,5	13,2	8,5	5,6	4,3	2,8	1,7	0,4	
Natronsalpeter .	45,9	39,5	32,8	26,2	20,5	—	10,2	2,7	24,4
Kaliumsulfat .	10,4	3,9	1,46	0,55	0,21	—	—	—	
Glaubersalz krystallisirt .	25,6	14,35	5,6	—	1,3	—	—	—	
Bittersalz kryst.	50,8	39,3	21,3	—	1,62	—	—	—	
Zinkvitriol kryst.	54,5	51,1	39	—	3,48	—	—	—	
Manganvitriol krystallisirt .	56,25*)	51,4	—	—	—	2,0	0,66	—	
Eisenvitriol krystallisirt .	37,2	—	—	—	0,3	—	—	—	
Kupfervitriol krystallisirt .	27,2	13,3	3,1	—	0,25	—	—	—	

*) Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich auch die Bildung rother und farbloser wohlausgebildeter Krystalle von Manganvitriol aus einer und derselben rosenrothen Lösung, eine Beobachtung, welche schon früher einmal von Wöhler gemacht worden.

Außerdem wurde noch die Löslichkeit von Chlorkalium in 8,5 procentigem Weingeist zu 20,4 pC., und in 17,4 procentigem Weingeist zu 16 pC. bestimmt.

In Bezug auf die Uebereinstimmung vorstehender Zahlen mit etwa vorliegenden Angaben mag bemerkt werden, daß die Löslichkeitsbestimmungen für die wässerigen Lösungen sowohl mit meinen eigenen früheren, sowie auch mit den Angaben anderer Forscher, namentlich auch mit Gay-Lussac's, genügend stimmen. Für die Löslichkeit in verdünntem Alkohol liegen nur für Kochsalz *) und Manganvitriol bestimmtere Angaben vor. R. Wagner's Bestimmung, daß die Lösung von Kochsalz in 75 procentigem Weingeist bei 15°, 2 0,7 pC. Salz enthalte, stimmt mit meinen Resultaten nicht überein. Brandes (Pogg. Ann. XX, 588) fand die Löslichkeit des Manganvitriols in 55 procentigem Alkohol zu 2 pC., also mit meiner Angabe ungefähr übereinkommend; aus seiner Analyse berechnet er aber irrthümlich 0,2 pC., welche Unrichtigkeit auch in Gmelin's Handbuch (5. Auflage H, 643) übergegangen ist. — Der Annahme, daß die Krystallwasser enthaltenden Salze mit dem vollen Wassergehalt nach festem Verhältniß verbunden in 40 procentigem Weingeist gelöst seien, liegt die Thatsache zu Grunde, daß solcher Weingeist, mit den festen Salzen in Berührung, diesen kein Wasser zu entziehen vermag.

Bei Anstellung der Versuche ist es am einfachsten, gerade solche Quantitäten Weingeist zuzusetzen, daß man einen der oben angeführten Procentgehalte erreicht und dann die durch den Versuch direct gefundenen Löslichkeitscoefficienten zur Berechnung benutzen kann. Im anderen Falle wäre zur Berechnung des Löslichkeitscoefficienten aus den experimentell gefundenen Zahlen eine Interpolationsformel zu entwickeln, und es sollen diese nach Bedürfniß bei den einzelnen Ver-

*) Ueber die Löslichkeit des Chlornatriums in wässerigem Weingeist vgl. auch diese Annalen XL, 206. *D. R.*

suchen angeführt werden. Die Kenntniss dieser Formeln hat auch noch in anderer Beziehung Interesse, so z. B. wenn es sich darum handelt, aus einer Lösung von bekannter Zusammensetzung eine bestimmte Salzmenge auszuscheiden, oder wenn umgekehrt die Salzmenge zu bestimmen ist, welche durch Zusatz einer bekannten Menge Weingeist ausgefällt wird. Versuchen wir im Folgenden eine allgemeine Formel zur Lösung dieser Aufgaben zu entwickeln.

Würde aus der Gesamtmenge L wässriger Lösung, worin im Ganzen S Theile Salz, durch den Weingeistzusatz w eine Salzmenge σ ausgeschieden, so würde die zurückbleibende Lösung $(L + w - \sigma)$ betragen. Da nun hierin noch $(S - \sigma)$ Theile Salz gelöst sind, so hätten wir den Procentgehalt an Salz in der Lösung $= \frac{100 (S - \sigma)}{(L + w - \sigma)}$

Der procentige Weingeistgehalt der rückständigen Lösung ist $= \frac{100 w}{(L + w - \sigma)}$. Haben wir nun eine Formel, welche den Procentgehalt an gelöster Substanz als Function des procentigen Weingeistgehalts des Lösungsmittels ausdrückt, so können wir aus der Formel

$$\frac{100 (S - \sigma)}{(L + w - \sigma)} = \varphi \left(\frac{100 w}{L + w - \sigma} \right)$$

in welcher das Functionszeichen die durch den Versuch zu bestimmenden Constanten andeutet, w resp. σ berechnen.

Die oben aufgeführten Untersuchungen über die Löslichkeit in wässerigem Weingeist habe ich mit den Chloriden von Kalium und Baryum begonnen. Nach den ersten Versuchen schien es mir fast, als ob beständig durch gleich-grofse Weingeistzusätze auch gleiche Antheile der in der wässerigen Lösung vorhandenen Salzmenge ausgeschieden würden. Es hat sich dieß nun im Verlaufe der Untersuchung

durchaus nicht bestätigt. Die bei ganz analogen Salzen durch die gleichen Weingeistquantitäten abgeschiedenen Salzmen- gen sind in den meisten Fällen auch nicht einmal annähernd gleich. Eine Regelmäßigkeit in der Abnahme der Löslichkeit bei steigendem Weingeistgehalt des Lösungsmittels finden wir nur bei den folgenden zwei Salzpaaren, und es tritt dieselbe besonders hervor, wenn wir den Gehalt der wässerigen Lösung = 100 setzen, den Gehalt der weingeistigen Lösungen also in Procenten des Salzgehalts der wässerigen Lösung ausdrücken.

Weingeistproc.	Chlorkalium	Chlorbaryum	Natriumnitrat	Chlornatrium
0	100	100	100	100
10	80,5	78,3	86	84,1
20	60	60	71,5	70
30	43,5	42,3	57,1	56,4
40	31,3	30,7	44,6	44,3
50	20,3	—	—	33,6
60	11,4	11,2	22,2	21,2
80	1,8	1,6	5,9	4,6.

Vergleicht man für Chlorkalium und Chlorbaryum die Löslichkeit in Wasser, in 10- und in 20procentigem Weingeist, so hat es den Anschein, als würde dem Wasser durch den Weingeist ein gleiches Gewicht Wasser entzogen, etwa zur Bildung einer Verbindung $C_4H_6O_2 + 5HO$, und das übrige Wasser diene dann allein als Lösungsmittel. Berechnen wir den Salzgehalt der Flüssigkeit, welche zurückbleibt, nachdem wir den Weingeist und ein ihm gleiches Gewicht Wasser in Abzug gebracht, so finden wir in Procenten :

Weingeistgehalt	Chlorkalium	Chlorbaryum
0	24,6	30,2
10	24,7	29,7
20	24,5	30,1
30	26,7	32,0

Bei dem 40procentigen Weingeist ergibt sich indessen schon eine bedeutende Abweichung, und der 50procentige Weingeist, welcher hiernach gar nichts mehr gelöst enthalten sollte, löst noch 5 pC. Calorkalium, Obige Annahme ist also unstatthaft; vielmehr haben wir die mit Weingeist versetzten Lösungen als aus einer gesättigten wässerigen Lösung und einer gesättigten Lösung in verdünntem Weingeist bestehend zu betrachten. Versetzen wir nämlich eine gesättigte wässerige Salzlösung mit Weingeist, so wird hierdurch der Lösung ein Theil des Wassers entzogen, aber die übrige Lösung bleibt gesättigt. Da nun aber, nachdem sich durch den Weingeistzusatz ein Theil des Salzes ausgeschieden, eine vollkommen gesättigte Flüssigkeit erhalten wird (denn wäre sie nicht gesättigt, so hätte sich weniger oder gar kein Salz abgeschieden), so muß auch der den Weingeist enthaltende Theil der gesammten Flüssigkeit mit Salz gesättigt sein. Sind wir im Stande, die Löslichkeit als Function des Weingeistgehalts auszudrücken, so können wir bei den Lösungen der verschiedenen Salze in Weingeist jene beiden Componenten durch Rechnung ermitteln.

Es sei bekannt die Gesammtmenge der Lösung L , der darin enthaltene Weingeist w , die gelöste Salzmenge S und die procentige Löslichkeit dieses Salzes in Wasser p . — Wir fragen nach der Salzmenge, welche als gesättigte wässerige und nach derjenigen, welche als gesättigte weingeistige Lösung vorhanden ist. Bezeichnen wir die in wässriger Lösung vorhandene Salzmenge mit x , so ist der Gesammtbetrag der wässerigen Lösung, da Wasser p Procente des Salzes löst $= \frac{100 x}{p}$ und der Rest, das ist die den Weingeist enthaltende Lösung, betrüge demnach $L - \frac{100 x}{p}$.

Hierin sind $(S - x)$ Theile Salz enthalten und der procentige

Salzgehalt ist also $= \frac{100 (S - x)}{\left(L - \frac{100 x}{p}\right)}$. Ziehen wir die ge-

löste Salzmenge von der Gesamtmenge der Lösung ab, so erhalten wir für das den Weingeist enthaltende Lösungs-

mittel den Werth $= L - S + \left(1 - \frac{100}{p}\right)x$, und da hierin w Theile Weingeist, so bekommen wir in letzter Instanz die Gleichung :

$$\frac{100 (S - x)}{\left(L - \frac{100 x}{p}\right)} = \varphi \left[\frac{100 w}{\left(L - S + \left(1 - \frac{100}{p}\right)x\right)} \right]$$

worin durch φ wiederum die experimentell zu bestimmenden Constanten angedeutet sind. — Ich begnüge mich mit der Angabe dieser Methode und beabsichtige nicht, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Bei Anwendung dreigliedriger Interpolationsformeln, welche in Anbetracht der Genauigkeit der Bestimmung der Löslichkeit hinreichend genaue Werthe geben, hätte man sich für jeden einzelnen Fall der langweiligen Auflösung einer cubischen Gleichung zu unterziehen.

Es mag hier noch einer Eigenthümlichkeit in Bezug auf die Löslichkeit des Manganvitriols in wässerigem Weingeist gedacht werden. Es ist im Früheren die Löslichkeit dieses Salzes in 10-, 50- und 60procentigem Weingeist angeführt worden. Nimmt man einen Weingeist von 10 bis 50 pC. Gehalt zur Lösung, so beobachtet man, sobald die Lösung gesättigter wird, eine Erscheinung, welche mir von anderen, selbst viel löslicheren Sulfaten nicht bekannt ist. Es findet dann nämlich eine Trennung in eine untere Schicht von geringerem Weingeist- und daher größerem Salzgehalt, und in eine obere Schicht von größerem Weingeistgehalt statt;

letztere enthält nur sehr wenig Salz aufgelöst. Nach directen Versuchen findet eine solche Trennung bei Anwendung eines Weingeistes von unter 15 und über 50 pC. Gehalt nicht mehr statt. Diese Grenzen gelten indessen nur für mittlere Temperatur, denn bei Lösungen in 13-, 14- und 60procentigem Weingeist kann man durch Erwärmung noch eine Trennung bewirken. Auf Lösungen in 10- bis 12procentigem Weingeist hat Erwärmung keinen Einfluss mehr. Wie quantitative Bestimmungen lehren, liegt der Weingeistgehalt der bei mittlerer Temperatur sich abtrennenden Schichten den oben erwähnten Grenzen sehr nahe; es finden indessen je nach der Stärke des angewandten Weingeists kleine Verschiedenheiten statt, und zwar nimmt bei Abnahme des Gehalts des angewandten Weingeists der Weingeistgehalt der unteren Schicht zu, derjenige der oberen aber ab. Bei Anwendung von stärkerem Weingeist steigt natürlich auch die Menge des sich oben abscheidenden concentrirteren Weingeists. In Bezug auf die Versuche, worauf vorstehende Resultate beruhen, führe ich nur die folgenden specielleren Angaben an, welche mittelst einer in CC. getheilten Röhre gewonnen wurden.

Von 100 Volumen angewandten Lösungsmittels scheiden sich bei der Sättigung mit Manganvitriol als obere Schicht ab :

Bei Anwendung von 20 procentigem Weingeist	16 Volume
Bei Anwendung von 30 procentigem Weingeist	44 Volume
Bei Anwendung von 40 procentigem Weingeist	66 Volume.

Die Gewichtsprocente gelösten krystallisirten Salzes betragen bei Anwendung :

von 20 procentigem Weingeist obere Schicht	2,2 pC.
untere Schicht	47 pC.
von 30 procentigem Weingeist obere Schicht	1,66 pC.
untere Schicht	48 pC.
von 40 procentigem Weingeist obere Schicht	1,31 pC.
untere Schicht	48,6 pC.

Hiernach enthält die untere Schicht 12 bis 14 pC., die obere 50 bis 55 pC. Weingeist.

Nachdem die Aphorismen und Bemerkungen, zu welchen die Löslichkeitsbestimmungen Veranlassung gegeben haben, im Vorstehenden zusammengestellt sind, werden wir uns in einer späteren Abhandlung ohne Unterbrechung mit den besprochenen Umsetzungserscheinungen beschäftigen können.

Bern, December 1860.

Vorläufige Notiz über Umwandlung der Salicylsäure
in Oxysalicylsäure und Oxyphenylsäure ;
von *Eduard Lautemann*.

Im Aprilheft dieser Annalen Seite 124 machte Professor Kolbe die Mittheilung, dafs es mir gelungen sei, eine Mono- und Dijodsalicylsäure darzustellen, und letztere durch Behandlung mit Alkali in Gallussäure zu verwandeln. Ich habe seitdem in ähnlicher Weise auch die Monojodsalicylsäure in die der Gallussäure (Dioxysalicylsäure) entsprechende Monooxysalicylsäure umgewandelt. Dieselbe krystallisirt in harten, concentrisch gruppirten, wohlausgebildeten Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in wässriger Lösung durch wenig Eisenchlorid tief königsblau gefärbt. Sie schmilzt bei 193° und beginnt dann sich zu zerlegen; bei wenig höherer Temperatur zerfällt sie, analog der Salicylsäure, gerade auf in Kohlensäure und Oxyphenylsäure :

Diese Oxyphenylsäure ist nichts anderes, als das bekannte Brenzcatechin; sie enthält jedoch bald mehr bald