

2) 20,9088 Gr. Mutterlage bei  $14^{\circ}$  C. abgedampft und getrocknet bei  $110^{\circ}$  C. gaben 0,1966 Gr. Salz.

3) 54,277 Gr. Mutterlage bei  $16,5^{\circ}$  C. abgedampft und bei  $110^{\circ}$  getrocknet lieferten 0,591 Gr. Salz.

Also 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei  $12^{\circ}$  in 111,19, bei  $14^{\circ}$  in 105,9, bei  $16,5^{\circ}$  in 91,8 Theilen Wasser.

Nach Schulze löst sich das glycolsaure Calcium in 80,8 Theilen Wasser bei  $17^{\circ}$

Das Kupfersalz wurde durch Sättigen der von mir erhaltenen freien Säure mit frisch bereitetem Kupferoxyd erhalten. Es krystallisirt in kleinen Prismen, löst sich schwer selbst in heissem Wasser und verändert sein Gewicht nicht beim Erwärmen bis  $135^{\circ}$  C.; nur geht die blaue Farbe der Krystalle in schmutzig-grün über.

Zwei Bestimmungen des Kupferoxyds in diesem Salze stimmen auch mit dem glycolsauren Kupfer.

1) 0,3184 Gr. glycolsaures Kupfer nach dem Glühen gaben 0,1182 Gr. Kupferoxyd oder  $37,37\%$ .

2) 0,292 Gr. dieser Substanz nach dem Glühen gaben 0,108 Gr. Kupferoxyd oder  $36,95\%$ .

Das glycolsaure Kupfer nach der Formel  $C_4H_6CuO_6$  enthält  $37,2\%$  Kupferoxyd.

Das von mir erhaltene glycolsaure Calcium, gleich dem gewöhnlichen bildet mit Chlorcalcium das für diese Säure charakteristische Doppelsalz von der Formel  $C_2H_3CaO_3 + CaCl_2 + 3H_2O$  das in irregulären Octaedern krystallisirt.

In diesem Salze habe ich bloß das Calcium bestimmt.

1) 0,517 Gr. des Doppelsalzes gaben 0,344 Gr. schwefelsaures Calcium.

2) 0,425 Gr. des Doppelsalzes gaben 0,2794 Gr. schwefelsaures Calcium.

In Procenten berechnet bekommt man  $19,55\%$  und  $19,34\%$  Calcium. Die Formel  $C_2H_3CaO_3 + CaCl_2 + 3H_2O$  verlangt  $19,56\%$  Calcium.

Nach allem Mitgetheilten, glaube ich, ist kein Zweifel möglich, dass die von mir erhaltene Säure nichts anderes als Glycolsäure ist.

Universitäts-Laboratorium in Odessa.

## 175. C. Tuchschildt und O. Follenius: Ueber die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Bei verschiedenen Gelegenheiten hat der eine von uns gegenüber den Angaben der Lehrbücher die Beobachtung gemacht, dass sich

Schwefelkohlenstoff mit gewöhnlichem Weingeist nicht in jedem Verhältniss mischen lässt, dass vielmehr beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu Weingeist ein Sättigungspunkt eintritt, der um so schneller erreicht wird, je verdünnter der in Arbeit genommene Weingeist ist. Nur absoluter Alkohol mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss.

Es schienen uns diese Thatsachen ein treffliches Mittel an die Hand zu geben, einen Alkohol auf seinen Gehalt an Wasser zu prüfen.

Es musste dies gelingen, sobald man im Stande war, den Punkt der Sättigung eines Weingeistes mit Schwefelkohlenstoff genau zu fixiren, und das Löslichkeitsverhältniss dieser beiden Flüssigkeiten von der Temperatur unabhängig ist. Tritt das letztere nicht ein, so sind bei jedem einzelnen Versuche so starke Correctionen anzubringen, dass von einer Weingeistbestimmung nach der angedeuteten Methode nicht die Rede sein könnte.

Die Versuche, welche wir zuerst in der erwähnten Richtung verfolgten, zeigten, dass beim Zusetzen von Schwefelkohlenstoff (wir liessen diesen aus einer Bürette mit Glashahn in eine graduirte, die weingeistige Flüssigkeit enthaltende Röhre fliessen) zu Weingeist eine stark milchige Trübung entstand, sobald ein Tropfen über den Sättigungspunkt zugesetzt wurde, eine Reaktion, welche an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt.

Stellt man die Mischungsversuche über  $15^{\circ}$  C., also bei gewöhnlicher Zimmertemperatur an, so schwankt das Lösungsvermögen nur wenig mit der Temperatur; operirt man unter  $15^{\circ}$  C., so übt die Temperatur einen ganz bedeutenden Einfluss auf die Löslichkeitsverhältnisse aus; so scheidet eine gesättigte Lösung von Schwefelkohlenstoff in Weingeist beim Abkühlen von  $+15^{\circ}$  auf  $-12^{\circ}$  etwa die Hälfte, auf  $-10^{\circ}$  etwa ein Drittel, bis  $+10^{\circ}$  etwa ein Fünftel des Schwefelkohlenstoffs wieder aus.

Man hat aus diesem Grunde die Untersuchung über die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol, um weitere Correctionen zu ersparen über  $15^{\circ}$  C., wo die Löslichkeitsverhältnisse ziemlich constant sind, vorzunehmen.

Nach diesen Voruntersuchungen schritten wir zur Bestimmung der Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff in Weingeist von verschiedenem, vorher aber genau bestimmtem Gebalte, indem wir bei diesen Versuchen die Temperatur ziemlich constant, jedenfalls immer über  $15^{\circ}$  hielten und als Endpunkt der Reaktion (d. h. als Sättigungspunkt) die erste auftretende weisse Trübung erklärten. Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

| Temperatur. | Gewichtsprocente<br>des Weingeistes. | Angewandter<br>Weingeist in CC. | Schwefelkohlenstoff<br>(gelöst) in CC. |
|-------------|--------------------------------------|---------------------------------|--|
| 17° C.      | 98,5                                 | 10 CC.                          | 18,20                                  |
|             | 98,15                                |                                 | 13,20                                  |
|             | 96,95                                |                                 | 10,00                                  |
|             | 93,54                                |                                 | 7,00                                   |
|             | 91,37                                |                                 | 5,00                                   |
|             | 84,12                                |                                 | 3,00                                   |
|             | 76,02                                |                                 | 2,00                                   |
|             | ⋮                                    |                                 | ⋮                                      |
|             | 48,40                                |                                 | 0,20                                   |
|             | 47,90                                |                                 | 0                                      |

Trägt man die erhaltenen Werthe in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve von der Formel:

$$y = \frac{1}{x} \left( s - \frac{c}{x + b} \right)$$

und

$$x = \frac{(s - yb) + \sqrt{(s + yb)^2 + 4yc}}{2y}$$

wenn die Constanten  $s = 1,065$ ,  $b = 0,58$  und  $c = 0,592$  sind.

Berechnet man aus diesen Gleichungen  $y$ , d. h. die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff, welche in 10 CC. eines Weingeistes von  $x$  Gewichts-Procenten gelöst sind, so stimmen die berechneten Werthe mit den durch den Versuch ermittelten beinahe vollständig überein; umgekehrt können wir nach unserer Gleichung  $x$ , d. h. den Gehalt eines Weingeistes, in Gewichtsprocenten berechnen, wenn wir  $y$ , d. h. die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff kennen, die von 10 CC. des betreffenden Weingeistes gelöst werden können; er ist nämlich

$$x = \frac{(s - yb) + \sqrt{(s + yb)^2 + 4yc}}{2y}$$

und

$$x = \frac{1,065 - y 0,58 + \sqrt{(1,065 + y 0,58)^2 + 4y 0,592}}{2y}$$

$y$  selbst lässt sich aber nach dem Gesagten leicht ermitteln, so dass sich nach dieser Methode der Gehalt starker Alkohole an Weingeist leicht bestimmen lässt. Mischt sich ein Alkohol in jedem Verhältniss mit Schwefelkohlenstoff, so lässt sich derselbe als absolut betrachten.