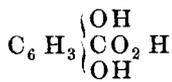


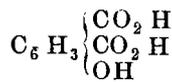
mit der der Oxyterephthalsäure: $C_8 H_6 O_5$ übereinstimmen. Die Bildung einer solchen Dioxybenzoesäure hat indessen sehr wenig Wahrscheinlichkeit; weit eher hätte die Bildung von Oxyterephthalsäure erwartet werden dürfen.



Sulfotoluylsäure.



Dioxybenzoesäure.



Oxyterephthalsäure.

In der That konnte durch Sublimation die Unreinheit der in der oben angegebenen Weise gereinigten Säure leicht nachgewiesen werden und andererseits zeigte das aus dieser Säure dargestellte Kalksalz 18.43 pCt. Calcium, während das neutrale Kalksalz der Dioxybenzoesäure 11. pCt., das der Oxyterephthalsäure dagegen 18.18 pCt. Calcium erfordert. Darnach erscheint es wahrscheinlich, dass diese unlöslichere Säure wirklich Oxyterephthalsäure ist, deren Bildung aus Sulfotoluylsäure, resp. aus Oxytoluylsäure sich überdies mit Leichtigkeit erklärt.

141. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

(Eingegangen am 8. April, vorgetr. vom Verfasser.)

Obwohl wir von den meisten Salzen die Löslichkeit in Wasser bei einer bestimmten Temperatur, bei sehr vielen sogar bei verschiedenen Temperaturen kennen, sind unsere Kenntnisse über die Löslichkeit von Salzgemengen noch sehr mangelhaft. Ausser vereinzelten Angaben, dass sich ein Salz in der Lösung eines andern mehr oder minder leicht als in reinem Wasser löse, besitzen wir über diesen Gegenstand fast nur Versuche von H. Kopp¹⁾, C. J. B. Karsten²⁾, G. J. Mulder³⁾ und neuerdings von C. v. Hauer⁴⁾. Alle Versuche vorgenannter und noch einiger anderer Chemiker erstrecken sich nur auf eine geringe Anzahl von Salzgemischen und sind bei diesen Versuchen mehrere wichtige Erscheinungen nicht beobachtet, weshalb auch die Angaben über die Löslichkeit ein- und desselben Salzgemisches so wenig mit einander übereinstimmen.

Es scheint mir am zweckmässigsten, die hierher gehörigen Salzgemische in 2 Gruppen zu theilen:

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 34. S. 260 (1840).

²⁾ Schriften der Berliner Acad. 1841 und Philosophie der Chemie. Berlin 1843. S. 76.

³⁾ Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water door G. J. Mulder Rotterdam 1864.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. Bd. 98, S. 137. und Bd. 103, S. 114.

- I. Salzgemische, bei denen eine chemische Umsetzung nicht eintreten kann, also Salze mit gleichen Basen oder gleichen Säuren.
- II. Salzgemische, bei welchen eine chemische Umsetzung eintreten kann, also Salze mit 2 Basen und 2 Säuren.

Von einem Salzgemisch stellt man sich eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung her, entweder indem man das Gemisch mit einer zur Lösung bei weitem nicht zureichenden Menge Wasser unter häufigem Schütteln längere Zeit in Berührung lässt, oder indem man solche Mengen des Gemisches mit Wasser erwärmt, dass von beiden Salzen ein Theil ungelöst bleibt und dann die Lösung auf die bestimmte Temperatur erkalten lässt. Ich habe der letzten Methode den Vorzug gegeben, da sie rascher und unter Beachtung gewisser Vorsichtsmassregeln sicherer eine bei der betreffenden Temperatur gesättigte Lösung liefert. Ueberschüssige Mengen der beiden fein gepulverten Salze wurden mit Wasser längere Zeit erwärmt, und dann die bei höherer Temperatur fast gesättigte Lösung durch 18-stündiges Stehenlassen auf die Temperatur des nach Norden gelegenen Zimmers abgekühlt. Am Morgen, wenn die Zimmertemperatur ein Minimum zeigte und die Temperatur der Lösungen mit der des Zimmers völlig übereinstimmte, wurde die Lösung von dem ausgeschiedenen Salz abfiltrirt und die zur Analyse nöthige Menge Lösung sogleich abgewogen. Um eine möglicher Weise eingetretene Uebersättigung der Lösung zu vermeiden, wurde zu derselben ein Körnchen der angewandten, so wie der durch Umsetzung möglicher Weise entstandenen Salze gefügt und umgeschüttelt, eine Ausscheidung von Salz fand nie statt.

Von demselben Salzgemisch wurden stets 3 Lösungen hergestellt und zwar in der Weise, dass ich etwa 50 CC. Wasser mit einem Ueberschuss der beiden Salze erwärmte, die Lösung durch Eintauchen in kaltes Wasser bis einige Grade über die Zimmertemperatur abkühlte, dann je 15 CC. der Lösung mit 3 Grm. des einen und 3 Grm. des andern Salzes erwärmte und dann die 3 Lösungen der völligen Abkühlung überliess.

Die Versuche mit Salzen derselben Base oder derselben Säure, bei welchen also eine chemische Umsetzung nicht eintreten kann, ergaben, dass von einigen Salzgemischen sich gesättigte Lösungen erhalten lassen, wenn man nur einen Ueberschuss beider Salze in Anwendung bringt, dass es aber bei andern Salzen auf die Zusammensetzung der schliesslich resultirenden Lösung von Einfluss ist, in welchem gegenseitigen Verhältniss man die im Ueberschuss vorhandenen Salze dem Wasser darbietet. Eine verhältnissmässig grössere Menge des einen sowie des andern Salzes bringt eine andere Zusammensetzung der Lösung zu Stande, so dass eine gegenseitige Verdrängung der Salze stattfindet. Selbstverständlich lässt sich von solchen Salz-

gemischen die Zusammensetzung ihrer gesättigten Lösung nicht angeben, da eine solche nicht existirt.

Aus den von mir angestellten Versuchen theile ich folgende Resultate mit:

1) Chlorammonium und salpetersaures Ammonium.

Lösung I. 110 Grm. NH_4NO_3 und 30 Grm. NH_4Cl wurden in 50 C.C. Wasser unter Erwärmen gelöst.

Lösung II. In 15 CC. der fast erkalteten Lösung I wurden 3 Grm. NH_4Cl unter Erwärmen gelöst.

Lösung III. In 15 CC. der Lösung I 3 Grm. NH_4NO_3 gelöst.

Alle 3 Lösungen wurden auf $19^{0.5}$ C. erkalten gelassen. In 10 Grm. der Lösungen wurde gefunden:

I.	0.962 Grm. NH_4Cl	und	5.738 Grm. NH_4NO_3
II.	0.964 - - -	-	5.738 - - -
III.	0.965 - - -	-	5.737 - - -

Die 3 Lösungen sind identisch und sind mithin bei $19^{0.5}$ C. in 100 Grm. Wasser gelöst:

29.1 Grm. NH_4Cl und 173.8 Grm. NH_4NO_3

Nach Mulder lösen sich bei $19^{0.5}$ von den einzelnen Salzen in 100 Grm. Wasser:

37.0 Grm. NH_4Cl und 183.0 Grm. NH_4NO_3

Die Löslichkeit des NH_4Cl ist also erheblich vermindert. Sättigt man Lösungen des NH_4NO_3 von verschiedenem Salzgehalt mit NH_4Cl , so nimmt die Löslichkeit des letzteren ab in dem Masse wie der Gehalt an NH_4NO_3 wächst.

Wie die Gemische von Salmiak und Ammoniaksalpeter verhalten sich die Mischungen folgender Salze und sind von denselben in 100 Grm. Wasser gelöst:

2)	133.2 Grm. KJ	und	10.4 Grm. KCl	bei	$21^{0.5}$ C.
3)	38.0 - NH_4Cl	-	35.3 - KCl	-	$22^{0.0}$
4)	29.9 - NaCl	-	17.7 - KCl	-	$18^{0.8}$
5)	23.9 - NaCl	-	22.9 - NH_4Cl	-	$18^{0.7}$
6)	77.1 - NaNO_3	-	162.9 - NH_4NO_3	-	$16^{0.0}$
7)	35.2 - KCl	-	19.1 - KNO_3	-	$20^{0.0}$
8)	24.6 - NaCl	-	56.8 - NaNO_3	-	$20^{0.0}$
9)	26.8 - NH_4Cl	-	46.5 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	$21^{0.5}$
10)	67.1 - KNO_3	-	119.6 - PbN_2O_6	-	$21^{0.2}$
11)	20.7 - CuSO_4	-	15.9 - Na_2SO_4	-	$15^{0.0}$
12)	72.6 - CuCl_2	-	16.0 - NaCl	-	$15^{0.0}$

In 100 Grm. Wasser fand ich bei $16^{0.1}$ 76.2 Grm. CuCl_2 oder 121.4 Grm. des krystallischen Salzes $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst.

Von andern Salzgemischen lassen sich solche gesättigte Lösungen, auf welche der eine sowie der andere Bestandtheil ohne Einfluss ist,

nicht herstellen. Die folgenden Lösungen sind ganz in derselben Weise bereitet wie die vorherigen.

Lösung I. 30 Grm. K_2SO_4 und 80 Grm. $(NH_4)_2SO_4$ in 100 CC. Wasser gelöst.

II.	15 CC. der Lösung I und 2 Grm. K_2SO_4
III.	15 - - - - 3 - -
IV.	15 - - - - 4 - -
V.	15 - - - - 2 - $(NH_4)_2SO_4$
VI.	15 - - - - 4 - -
VII.	15 - - - - 5 - -

In 10 Grm. der auf $19^{\circ}.1$ abgekühlten 7 Lösungen fand ich:

I.	0.339 Grm. K_2SO_4 und 3.797 Am_2SO_4 = 4.136 Salz
II.	0.440 - - - 3.522 - = 3.962 -
III.	0.476 - - - 3.361 - = 3.837 -
IV.	0.494 - - - 3.326 - = 3.820 -
V.	0.263 - - - 3.888 - = 4.151 -
VI.	0.205 - - - 4.080 - = 4.285 -
VII.	0.177 - - - 4.115 - = 4.292 -

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das eine Salz das andere aus der Lösung verdrängt. Schon v. Hauer hat darauf aufmerksam gemacht, dass von 2 isomorphen Salzen das leichter löslichere das schwerer lösliche aus der Auflösung verdrängt. Indessen zeigen obige Zahlen eine gegenseitige Verdrängung. Ein ähnliches Verhalten zeigen KNO_3 und NH_4NO_3 , BaN_2O_6 und PbN_2O_6 , BaN_2O_6 und SrN_2O_6 , $CuSO_4$ und $FeSO_4$, $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ und andere.

Indessen ist dieses gegenseitige Verdrängen der Salze aus den Auflösungen ihrer Gemenge nicht auf isomorphe Salze, wie die obigen, beschränkt. Interessant ist das Verhalten der einzelnen Bestandtheile gegen die gesättigte Lösung von Doppelsalzen wie aus folgendem Beispiel hervorgeht.

Lösung I. Gesättigte Lösung des Doppelsalzes Am_2SO_4 , $CuSO_4$

II.	15 CC. der Lösung I und 3 Grm. Am_2SO_4
III.	15 - - - - 3 - $CuSO_4 + 5H_2O$

Die auf $16^{\circ}.0$ abgekühlten Lösungen enthielten in 10 Grm.:

I.	0.855 Grm. $CuSO_4$ und 0.712 Grm. Am_2SO_4
II.	0.177 - - - 1.816 - -
III.	1.585 - - - 0.565 - -

Aus den Lösungen II und III hatte sich neben dem Doppelsalz eine erhebliche Menge des zugesetzten Salzes ausgeschieden. Aus der Lösung I berechnet sich, dass bei 16° in 100 Grm. Wasser 27.3 Grm. des krystallinischen Doppelsalzes Am_2SO_4 , $CuSO_4 + 6H_2O$ enthalten sind. Löst man in etwa 15 CC. der Lösung II unter Erwär-

men noch 4 Grm. Am_2SO_4 , so zeigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten, schon durch die Farbe, dass sie nur eine Spur des Kupfersalzes enthält.

Ebenso wie die Lösungen von obigem Doppelsalz verhalten sich die Lösungen von K_2SO_4 , CuSO_4 und 2AmCl , CuCl_2 , es findet auch bei ihnen eine Verdrängung des einen Bestandtheils durch den andern oder wohl vielmehr des Doppelsalzes durch jeden der Bestandtheile Statt. Auffallend ist, dass bei Lösungen von CuSO_4 und Na_2SO_4 eine solche Verdrängung nicht eintritt.

Ich kann schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass wenn die Salze, welche man im Ueberschuss dem Wasser darbietet, unter sich in einem verschiedenen Verhältniss stehen, man dadurch Lösungen erhält, welche ebenso erhebliche Abweichungen in ihrer Zusammensetzung zeigen, wie die oben mitgetheilten. So z. B. enthielten 100 Grm. einer Lösung, welche durch Erwärmen von 30 Grm. K_2SO_4 und 80 Grm. Am_2SO_4 mit 100 CC. Wasser und Abkühlen auf 19° erhalten war, 3.39 Grm. K_2SO_4 und 37.9 Grm. Am_2SO_4 , während eine Lösung von 30 Grm. K_2SO_4 und 70 Grm. Am_2SO_4 in 100 CC. Wasser nach Abkühlung auf 19° 4.25 Grm. K_2SO_4 und 35.9 Grm. Am_2SO_4 enthielt.

142. J. D. Boeke: Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol.

(Eingegangen am 8. April.)

Bekanntlich verschwindet die von Ozon so wie von Sauerstoff anfangs in einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol hervorgebrachte dunkle Färbung durch längere Einwirkung des Ersteren allmählig, und geht zuletzt in rothgelb bis gelb über. Hierbei wird ausser Kohlensäure und flüchtigen Fettsäuren eine neue, krystallisirbare Säure gebildet, über welche hier berichtet wird.

10 Gramm krystallisirtes, rein weisses Pyrogallol wurden mit 13,33 Gramm (1 Mol. des Ersteren auf 3 Mol. des Letzteren) Kalihydrat, beides in Wasser gelöst, vermischt und in kleinen Portionen einem langsamen Strome ozonhaltigen Sauerstoffs ausgesetzt. Das Ozon wurde mittelst einer Siemens'schen Röhre bereitet.

Die vollständige Oxydation der gesammten Flüssigkeit nahm eine ausserordentlich lange Zeit in Anspruch, denn für jene kleine Menge Pyrogallol war ein mehrere Wochen fortgesetztes Durchleiten des Gases erforderlich.

Die rothgelbe Flüssigkeit, welche einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren zeigte, war noch stark alkalisch. Bei der Sättigung mit Essigsäure von bekanntem Gehalt, wobei ziemlich viel Kohlensäure ent-