

365. D. Konowalow: Ueber unzerstet siedende Lösungen.

[Auszug aus einer im Journal der Russisch chem. Gesellschaft T. XVI, p. 11 erschienenen Abhandlung.]

(Eingegangen am 23. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Vor einiger Zeit habe ich die Bedingungen für die Bildung unzerstet siedender Lösungen aufgestellt (Wied. Ann. Bd. XIV, S. 34). Diese Bedingungen lassen sich folgendermaassen formuliren: eine unzerstet siedende Lösung entsteht in dem Falle, wenn die Dampfspannungcurve (als Function der Zusammensetzung der Lösung) ein Maximum oder Minimum besitzt. Aus diesen Lösungen lenkten diejenigen, welche dem Minimum der Dampfspannung entsprechen, schon längst die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf sich. Schon Dalton¹⁾ war bekannt, dass die Lösungen der Salpetersäure in Wasser (beliebiger Concentration) durch anhaltendes Kochen in allen Fällen zu ein und derselben Zusammensetzung hingeführt werden. Als Bineau²⁾ die Lösungen des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs in Wasser untersuchte, kam er zu dem Schluss, dass das Endresultat der Destillation dieser Lösungen bestimmte Verbindungen $\text{HCl} + 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBr} + 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HJ} + 11\text{H}_2\text{O}$ sind. Sind diese Lösungen durch Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt, so geben sie die Verbindungen $\text{HCl} + 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HBr} + 9\text{H}_2\text{O}$. In der Folge fand Roscoe³⁾, dass in Wirklichkeit die Zusammensetzung der Säuren, welche durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke erhalten werden, diesen Formeln nicht ganz entspricht und dass diese Zusammensetzung sich continuirlich mit dem Druck ändert, unter welchem die Destillation vollzogen wird. Seine Untersuchungen dehnte er auch auf die Lösungen der Salpeter- Ameisen- und Ueberchlorsäure aus. Betreffs der Ueberchlorsäure gelangte Thomsen⁴⁾ auf Grund des Isomorphismus zwischen ihren wasserhaltigen Salzen und den Salzen anderer Säuren zu dem Schlusse, dass diese Salze Derivate der Säure $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ sind. In dieser Verbindungsform befindet sich nach seiner Meinung auch das Chlorwasserstoffgas in der Lösung. Diese Schlussfolgerung suchte er auch durch thermische Data für die Lösung des Chlorwasserstoffs und durch die Regelmässigkeit der specifischen Gewichte⁵⁾ der wässrigen Lösungen festzustellen. Berthelot⁶⁾ nimmt das Hydrat $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Berzelius Jahresbericht über die Fortschritte d. phys. Wissenschaften (1832) T. XI, S. 71.

²⁾ Annales de chim. et de phys. (3) T. VII, p. 257.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 327 und 116, 203.

⁴⁾ Pogg. Ann. Jubelband, 135.

⁵⁾ Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, 436.

⁶⁾ Compt. rend. T. LXXVI, p. 741.

an, dessen Existenz seiner Meinung nach durch Veränderung der Krümmung der Curven angedeutet wird, der Curven, welche die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Concentration der Lösung darstellen. Als Bestätigung der Existenz dieses Hydrates führt er noch folgendes an, dass erstens nach den Beobachtungen von Roscoe und Ditmar die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung des Chlorwasserstoffs und des Wassers zwischen den Proportionen $\text{HCl} + 6.7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HCl} + 9.3\text{H}_2\text{O}$ schwankt, wenn sich der Druck von 0.05 m bis 2.50 m ändert und zweitens Beobachtungen über das Verdrängen löslicher Chloride durch concentrirte Salzsäure aus wässrigen Lösungen durch Umkehrung einiger Reaktionen bei Veränderung der Concentration der Salzsäure. Seine Resultate sind folgende: die Fällung der in der Kälte gesättigten Lösungen der Chlormetalle beginnt für Kaliumchlorid bei einer Concentration, welche $\text{HCl} + 7.5\text{H}_2\text{O}$ entspricht, für Chlor-natrium bei der Concentration $\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, für Salmiak $\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ und für Baryumchlorid $\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$. Die Fällung für Antimonsulfid bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff hört auf bei einer Concentration $\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ und von dieser Grenze an beginnt die umgekehrte Reaction. Nachdem Thomsen¹⁾ die thermischen Ergebnisse Berthelot's einer gründlichen Kritik unterworfen hatte, kommt er zu dem Schlusse, dass man aus diesen Ergebnissen überhaupt nicht auf die Existenz des Hydrates $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ schliessen kann. Zu allem diesen muss man hinzufügen, dass die einzige bestimmte Verbindung zwischen Chlorwasserstoff und Wasser, welche zu isoliren gelang, die Verbindung Pierés ist, welche der Formel $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ entspricht.

In welchem Zustande befindet sich nun Chlorwasserstoff in der wässrigen Lösung? Die Antwort fällt verschieden aus, je nachdem welchen der oben angeführten Angaben wir den Vorzug geben. Wie auch die Antwort ausfallen möge, sie würde nicht den Aufschluss geben, warum gerade die Salzsäure bei einer solchen Concentration ($\text{HCl} + 9.3\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{HCl} + 6.7\text{H}_2\text{O}$) unzersetzt destillirt. Gesetzt auch es existire das Hydrat $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ in der Lösung, so ist es noch nicht nothwendig, dass dasselbe unzersetzt destillire, da dasselbe sich im Dampfe zersetzt.

Nach dem Voraufgehenden entsprechen die unzersetzt siedenden Lösungen dem Maximum oder Minimum in der Dampfspannungcurve. Folglich gipfelt die Frage über die Zusammensetzung unzersetzt siedender Lösungen darin, welche Bedingungen überhaupt die Lage dieser Curvenpunkte bestimmen. Wenn zwei gegebene Flüssigkeiten a und b sich in einander lösen, so ist es ersichtlich, dass die Spannkraft der Flüssigkeit a davon abhängen wird, mit wie vielen Molekülen

¹⁾ Diese Berichte VI, 717.

²⁾ Compt. rend. LXXXII, p. 45.

der Flüssigkeit b die Moleküle von a in der Lösung zusammentreffen werden. Je grösser die Anzahl der Moleküle der Flüssigkeit b in der Lösung wird, desto mehr nähert sich die Spannkraft der Flüssigkeit a zu 0, die Spannkraft der Flüssigkeit b zu demjenigen höchsten Werth, welchen dieselbe im freien Zustande besitzt. Wenn wir daher durch S_a die Dampfspannung der Flüssigkeit a bezeichnen, die einer gegebenen Concentration der Lösung entspricht, durch A ihre Dampfspannung im freien Zustande und durch m das Verhältniss zwischen der Zahl der Moleküle C zu der der Moleküle a, so werden wir haben

$S_a = \frac{A}{1 + f(m)}$. Zu gleicher Zeit werden wir für die Flüssigkeit C

haben $S_b = \frac{B}{1 + \frac{1}{f_1(m)}}$. Die Gesamtspannkraft der gegebenen Lösung

$$S = \frac{A}{1 + f(m)} + \frac{B}{1 + \frac{1}{f_1(m)}} \quad (1). \text{ Es ist klar, dass unabhängig von}$$

der Form der Funktionen $f(m)$ und $f_1(m)$ die Lage des Maximums und Minimums und selbst die Möglichkeit ihrer Existenz ebenfalls von der relativen Grösse A und B abhängt, d. h. von der relativen Grösse der Dampfspannkraft der Flüssigkeiten im freien Zustand.

Nehmen wir der Deutlichkeit wegen die einfachste Form der Gleichung (1). Es sei $S = \frac{A}{1 + \alpha m} + \frac{B}{1 + \frac{\alpha}{m}}$ (2), wo α eine Con-

stante ist, die dem Grade der gegenseitigen Wirkung der Flüssigkeiten entspricht. Diese Gleichung drückt die Hauptzüge in der Veränderung der Dampfspannung der Flüssigkeiten beim Lösen aus. Wenn $\alpha = 0$, d. h. wenn zwischen den Flüssigkeiten keine gegenseitige Wirkung vorhanden ist, so ist $S = A + B$, d. h. die Dampfspannkraft ist gleich der Summe der Spannungen beider Flüssigkeiten bei allen Proportionen. Wenn $\alpha > 0$, so hängt die Dampfspannung von m, d. h. vom Verhältniss der Anzahl der Moleküle b zu der der Moleküle a ab, wenn $m = 0$ ist, so ist $S = A$, ist $m = \infty$, so ist $S = B$.

Nehmen wir von der Gleichung (2) den ersten Differentialquotienten und setzen ihn = 0, so erhalten wir beim Maximum oder Minimum für m den Ausdruck $m = \frac{\alpha(B-A) \pm (\alpha^2 - 1)\sqrt{AB}}{A - B\alpha^2}$ (3). Dieser Ausdruck bei

$A = B$ verwandelt sich in $m = 1$, d. h. sind die Spannkraften der gegebenen Flüssigkeiten gleich, so entspricht das Maximum oder Minimum in der Spannungscurve dem Verhältniss von Molekül zu Molekül. Wenn $A \geq B$ ist, so hängt die Möglichkeit der Existenz eines Maximums oder Minimums (positive Grösse für m) und das ihm entsprechende Verhältniss von der Grösse α und dem Unterschiede zwischen A und B ab.

Ist $B > A$, so ist für das Maximum $m > 1$, d. h. in der unzersetz siedenden Lösung überwiegt die Flüssigkeit mit grösserer Dampfspannung, für das Minimum umgekehrt aber $m < 1$, d. h. in der unzersetz siedenden Lösung wird die Flüssigkeit mit geringerer Dampfspannung überwiegen. Bei den gegebenen A und B jedoch wird in dem Maasse der Vergrößerung von α , d. h. im Maasse der Verstärkung der gegenseitigen Wirkung die Zusammensetzung des Minimums zum Verhältniss $m = 1$ streben, denn die Gleichung (3) können wir so schreiben:

$$m = \frac{\frac{A-B}{\alpha B} + 1 - \sqrt{\frac{AB}{\alpha^2}}}{1 - \frac{A}{\alpha^2 B}}. \quad \text{In dieser Gleichung strebt } m \text{ bei sehr}$$

grossen α zur Einheit.

Wenden wir uns jetzt zu den Thatsachen.

Aus der Anzahl aller Fälle unzersetz siedender Lösungen, welche dem Minimum der Dampfspannkraft entsprechen, entspricht der grösste Unterschied zwischen den Dampfspannkraften der Flüssigkeiten im freien Zustande jenen genannten Fällen der Lösungen des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs im Wasser. Auch hier sehen wir die geringste Grösse für m (m angenommen als das Verhältniss zwischen der Anzahl der Moleküle der Flüssigkeit mit grösserer Spannkraft), d. h. wir finden hier das grösste Ueberwiegen in der unzersetz siedenden Lösung der Moleküle der Flüssigkeit mit geringerer Spannkraft. Wir haben z. B. die unzersetz siedenden Lösungen $\text{HCl} + 6.5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HCl} + 9.3\text{H}_2\text{O}$ (d. h. in diesem Falle ist $m = \frac{1}{6.5}$ bis $\frac{1}{9.3}$) je nach dem Druck. Chlorwasserstoff bildet auch eine unzersetz siedende Lösung mit Methyläther. In diesem Falle entspricht ebenfalls dem Chlorwasserstoff die grössere Spannkraft, jedoch ist hier der Unterschied bedeutend geringer. Auch hier sehen wir das Ueberwiegen in der unzersetz siedenden Lösung, der Flüssigkeit mit geringerer Spannung (Methyläther); das Ueberwiegen ist jedoch viel geringer. Nach Friedel¹⁾ liegt die Verbindung von Chlorwasserstoff mit Methoxyd zwischen $3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{HCl}$ und $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{HCl}$ ($m = \frac{2}{3}$ bis 1). Diesem Falle entspricht die unzersetz siedende Lösung der Salpetersäure und des Wassers, welche ungefähr die Zusammensetzung $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (der Siedepunkt der Säure 86°) hat. Endlich haben wir noch einen Minimumfall bei gleichen Spannkraften — dies ist die Lösung der Ameisensäure und des Wassers — in welchem man das einfachste Verhältniss erwarten konnte, d. h. Molekül auf Molekül. In Wirklichkeit aber ist

¹⁾ Bull. Soc. chim. 24, 160. (1875).

die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung der Ameisensäure und des Wassers nach Roscoe¹⁾ $\text{CO}_2\text{H}_2 = 77.5$ pCt. und $\text{H}_2\text{O} = 22.5$ pCt., während die Formel $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt $\text{CH}_2\text{O}_2 = 71.81$ pCt. und $\text{H}_2\text{O} = 28.13$ pCt. Wenn man sich jedoch erinnert, dass der Dampf der Ameisensäure in der Nähe des Siedepunktes eine sehr bedeutende Verdichtung zeigt, so erscheint eine solche Abweichung begreiflich.

Die Lösung der Ameisensäure und des Wassers boten den interessanten Fall an einem und demselben Paare von Flüssigkeiten die Abhängigkeit der Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung von dem Verhältniss der Spannkraft der reinen Flüssigkeiten zu verfolgen²⁾. Die Sache besteht darin, dass, obgleich die Dampfspannungen beider Flüssigkeiten bei ungefähr 100° (d. h. bei dem Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck) wohl gleich sind, jedoch mit der Erniedrigung der Temperatur die Spannungskurven (abhängig von der Temperatur), doch schnell auseinander gehen, so dass bei einer Temperatur von 18° die Dampfspannkraft der Ameisensäure doppelt so gross, als die des Wassers ist. Man konnte daher voraussetzen, dass mit der Temperaturerniedrigung eine unzersetzt siedende Lösung immer grössere und und grössere Quantitäten Wasser in sich enthalten wird. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Indem ich unter vermindertem Druck die bei gewöhnlichem Druck unzersetzt siedende Lösung der Ameisensäure und Wasser mit einem Gehalt von 77.5 pCt. Säure und 22.5 pCt. Wasser der Destillation unterwarf, bemerkte ich, dass sie sich zersetzte, wobei die erste Fraktion ein grösseres Quantum Säure enthielt. Als ich die Destillation unter dem Druck von 214 mm wiederholte, gelangte ich schliesslich zu einer unzersetzt siedenden Lösung mit 70.5 pCt. Säure und bei 73.5° siedend. Bei der Destillation theilte ich das Destillat in 4 gleiche Theile, in der ersten Portion wurden 70.8 pCt., in der letzten 70.7 pCt. Ameisensäure gefunden. Folgendes Verfahren für die fraktionirte Destillation erwies sich als durchaus praktisch. Alle 4 Recipienten (Probirgläser mittlerer Grösse) waren an einen Glasstab in einer Kammer gehängt, welche aus einem weithalsigen, dickwandigen Glasgefäss, mit Guttaperchastöpsel geschlossen, bestand. Durch diesen Pfropfen gingen an den Seiten ein Rohr vom Kühler aus und das andere führte zum grossen Regulator des Druckes und zu dem Manometer, im Centrum aber befand sich jener Glasstab, an welchem die Recipienten aufgehängt waren. Dieser Stab endigte nach oben in einen Handgriff und der durch den Gutta-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 319.

²⁾ Die Beobachtungen von Roscoe bezogen sich auf Temperaturen höher als 100° , bei welchen die Dampfspannungscurve der Ameisensäure unbekannt ist.

perchastöpsel gehende Theil von ihm hatte eine conische, nach oben auseinandergehende Form. Drehte man an dem Handgriff den Stab, so konnte man der Reihe nach die Recipienten unter die Oeffnung des Kühlers führen und derart ohne Unterbrechung der Destillation die Fraktionirung vollziehen.

Zur Reihe der Lösungen mit dem Minimum gehört die Verbindung des Schwefelsäureanhydrits mit Wasser. Ungeachtet des höchst energischen Charakters und der schon klar ausgesprochenen chemischen Natur dieser Verbindung, hat sie dennoch den Charakter einer Verbindung: ihr Dampf bildet ein Gemenge von Wasser- und Schwefelsäureanhydriddämpfe, wenn auch mit ungemein verringerter Spannkraft. Schwefelsäure kocht bei 330° , das Wasser bei 100° und Schwefelsäureanhydrid bei 46° . Die Destillation der Lösung des Schwefelsäureanhydrits in Wasser führt, wie bekannt, zur Säure von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{12} \text{H}_2\text{O}$. Diese Zusammensetzung entspricht dem Minimum der Dampfspannung, in ihm bemerkt man das Ueberwiegen der Flüssigkeit mit geringerer Spannung des Wassers, jedoch ist bei ungemein grossem Verlust der Spannkraft der Einfluss des Unterschiedes in ihm nicht gross.

Wenden wir uns jetzt zu den Fällen, welche dem Maximum der Dampfspannkraft entsprechen; hier haben wir erstens zwei Paar Flüssigkeiten mit fast gleicher Dampfspannung. Es sind dies Methylecyanür und Aethylalkohol und dann Propylalkohol und Wasser. Das erste Paar Flüssigkeiten bildet nach den Beobachtungen von Vincent de la Chanal¹⁾ eine unzersetzt siedende Lösung mit dem Siedepunkt $72.6^{\circ 2)}$ und einer Zusammensetzung: 56 pCt. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ und 44 pCt. CH_3CN , die Formel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CH}_3\text{CN}$ fordert 53 pCt. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ und 47 pCt. CH_3CN . Mit Methylecyanür bildet Acetonitril (Methylecyanür) ebenfalls eine unzersetzt siedende Lösung mit dem Siedepunkt 63.7° und mit 20 pCt. Acetonitril. Hier findet man sogleich ein bedeutendes Ueberwiegen der Flüssigkeit mit niedrigerem Siedepunkt, nämlich des Methylecyanürs. Die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung des Propylalkohols und des Wassers ist nach Chancel³⁾ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, nach Pierre und Puchot $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}^4)$.

Für Aethylalkohol⁵⁾ ist als unzersetzt siedende Lösung tangeführt worden 3 pCt. Wasser und 97 pCt. Alkohol, welche dem Minimum der Dampfspannkraft entspricht. Ihre Zusammensetzung ist

1) Vincent und de la Chanal, Ann. de chim. et phys. (5) XX, 207.

2) Acetonitril siedet bei 81° .

3) Ann. Chem. Pharm. 51, 298.

4) Ann. de chim. et phys. (4) XXV, 236.

5) S. A. Le Bel sur la limite de la séparation de l'alcool et de l'eau par la distillation (Compt. rend. LXXXVIII, 912).

sehr nahe der Flüssigkeit mit grösserer Spannkraft. Weiter besitzen auch andere Glieder der Alkoholklasse, welche an der Grenze zwischen ganz in Wasser löslichen Alkoholen und solchen, die bis zu einer bestimmten Grenze löslich sind, stehen, Kurven, welche denen analog sind, welche ich für Mischungen von Propylalkohol und Wasser untersucht habe. So besitzen die Lösungen des Allylalkohols und des Wassers im mittleren Theil der Kurve bedeutend grössere Dampfspannkraft als die Spannkraft jedes ihrer Bestandtheile. So ist bei 87° die Dampfspannkraft der Lösung von fast gleichen Theilen von Allylalkohol und Wasser von einer Spannkraft 701.2 mm, während die Dampfspannkraft des Allylalkohols bei derselben Temperatur 519.8 mm, die des Wassers 467 mm ist. Die Zusammensetzung der unzersetzt siedenden Lösung wurde von mir nicht bestimmt, wird aber jedenfalls nahe an $C_3H_6O + H_2O$ sein.

Für den einzigen von den 4 isomeren in allen Verhältnissen in Wasser löslichen Butylalkohlen, Trimethylcarbinol, hat Butlerow¹⁾ ein konstant siedendes Hydrat mit dem Siedepunkt 80° und der Zusammensetzung $2 C_4H_{10}O + H_2O$ nachgewiesen. In diesem dem Maximum entsprechenden Hydrate (der Siedepunkt des Trimethylcarbinols 84°) überwiegt die Flüssigkeit mit niedrigerem Siedepunkt. Von eben solcher Zusammensetzung und demselben Siedepunkt ist auch ein Hydrat für den Isopropylalkohol nachgewiesen, welches fast gleichen Siedepunkt mit dem Trimethylcarbinol hat²⁾.

Gehen wir zu den Säuren über, so finden wir hier das umgekehrte Verhältniss, d. h. das Ueberwiegen des Wassers in den unzersetzt siedenden Lösungen, welche dem Maximum entsprechen, da diejenigen Säuren, welche solche Lösungen bilden, bedeutend höhere Siedepunkte, als das Wasser haben. Für die Propionsäure existirt nach meinen Beobachtungen eine unzersetzt siedende Lösung, welche nur wenige Procent Säure enthält. Für die Buttersäure wurde schon eine unzersetzt siedende Lösung erwähnt, aus 18.4 pCt. Säure und 81.6 pCt. Wasser bestehend (23 Säure und 100 Wasser). Bei Temperaturerniedrigung und bei der Verstärkung der gegenseitigen Wirkung zwischen der Säure und dem Wasser geht das Maximum nach und nach zu der Flüssigkeit mit grösserer Spannkraft über. So enthält bei 312.9 mm Druck die unzersetzt siedende Lösung nur 16.5 pCt. Säure. Es kann sein, dass bei sehr niedriger Temperatur die Lösungen der Buttersäure und des Wassers überhaupt kein Maximum bieten und ähnlich den Lösungen der Essigsäure und des Wassers durch Destillation ganz zersetzt werden, wie dies Roscoe zeigte und später Berthelot bestätigte.

1) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 1871, 155.

2) Nach Beobachtungen Erlenmeyer's, Ann. Chem. Pharm. 135, 305.

Diese Aufzählung von Thatsachen ist genügend, um zu zeigen, dass die Zusammensetzung unzersetzt siedender Lösungen wesentlich von dem Unterschiede der Dampfspannkraft der Flüssigkeiten im freien Zustande abhängt. Bei nahen Spannkraften der die Lösung bildenden Flüssigkeiten nähern sich sowohl Maximum wie Minimum der Proportion — Molekül zu Molekül. Bei ungleichen Spannkraften im Maximum bemerkt man das Ueberwiegen der mehr flüchtigen Flüssigkeit, im Minimum das der weniger flüchtigen. Die Existenz dieser sich bemerkbar machenden Punkte darf in keiner Weise als Anzeichen irgend einer besonderen Art der Wechselwirkung zwischen den Körpern dienen; wir sahen, dass die am meisten charakteristischen Fälle von Maximum schon einem schwachen Grade der Wechselwirkung entsprechen. Für verschiedene Reihen von organischen Verbindungen kann man die Bildung solcher Art Lösungen für Körper erwarten, die auf der Grenze zwischen löslichen und nicht ganz löslichen in irgend einem Lösemittel stehen. Eine bedeutende Anzahl solcher Lösungen kann man auch für Methylalkohol erwarten. Indem dieser Alkohol den am wenigsten veränderten Wassertypus repräsentirt, wird er zu vielen organischen, im Wasser nicht löslichen Flüssigkeiten sehr geringe Affinität äussern, und sollte er sich mit ihnen in allen Verhältnissen mischen, so werden diese Lösungen das Maximum der Dampfspannkraft haben. So wies unlängst Torpe¹⁾ auf die Thatsache hin, dass die Mischung fast gleicher Mengen von Methylalkohol und Chlorkohlenstoff bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur zu kochen beginnt, als der Siedepunkt beider Bestandtheile beträgt, nämlich gegen 55.6° , wobei ein grösserer Theil der Flüssigkeit bei 55.9° überdestillirt. Der Siedepunkt von CCl_4 — 76° und CH_3O — 65° . Durch diese Fähigkeit des Methylalkohols, Mischungen mit Maximum der Spannkraft zu bilden, kann man sich auch die Schwierigkeit erklären, ihn rein durch Destillation der ihn enthaltenden Mischung zu gewinnen.

Wenn auch die Fälle des Minimums einem schon bedeutenden Grade von Wechselwirkung entsprechen, so kann dennoch die Abwesenheit desselben in der Dampfspannungskurve nicht als Beweis der Abwesenheit chemischer Wechselwirkung zwischen den Körpern dienen. Man könnte eine Menge Körper anführen mit der klar ausgesprochen Neigung, bestimmte Verbindungen zu bilden, deren Lösungen jedoch kein Minimum der Spannkraft besitzen. So hat die Dampfspannungskurve der Lösungen des Methylalkohols und des Wassers, indem sie besonders bei niederen Temperaturen eine bedeutende Krümmung darstellt, kein Minimum.

Das sich sehr energisch mit Wasser vereinigende Ammoniak bildet kein Minimum der Dampfspannkraft. Seine Lösungen in Wasser

¹⁾ Chem. Soc. J. 35.

kochen bei niedrigerer Temperatur als das Wasser und aus ihnen kann man deshalb durch Kochen alles Ammoniak entfernen. Jedoch enthalten nach den Versuchen von de Coppé die Lösungen von Ammoniak, wenn man nach ihrem Gefrierpunkt urtheilt, das Hydrat $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

366. F. Urech: Einwirkungsgeschwindigkeit von Fehling'scher Lösung auf einige reducirende Zuckerarten und Gemische davon.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Darüber wurde in den früheren Berichten XVII, 495 bereits bemerkt, dass dieselbe, wie auch die von Alkali allein, in der Reihenfolge Levulose, Dextrose, Milchzucker abnimmt. Ob es nur Zufall ist oder in einem inneren Zusammenhange steht, dass für Levulose und Dextrose auch die der Fehling'schen Lösung reductionsaequivalenten Mengen in dieser Reihenfolge abnehmen, ist noch unergründet.

Ich gruppire nachfolgend die Serien wie sie aus den Versuchsordnungen hervorgehen. Die Zeitdauer ist überall in Stunden in der ersten Colonne angegeben. Die Versuchswerthe sind auf Procente der factischen Kupferoxydulausscheidung berechnet.

I. Gruppe. Parallelserien mit a) Dextrose, b) Invertzucker (durch Invertiren von Saccharose dargestellt), c) Milchzucker, d) Mischung von Hälfte Dextrose und Hälfte Milchzucker. Wie für jede einzelne Zuckerart, so wurde auch für die gemischten Zucker die für Titrationsverfahren reductionsaequivalente Menge Fehling'scher Lösung angewendet (dasselbe gilt auch für Gruppe II). Unter d) steht das arithmetische Mittel von a und e. Versuchstemperatur 12.3° .

	a	b	c	d	e
3	2.19	6.9	1.13	1.73	1.66
7	7.21	17.83	3.99	5.95	5.60
13	14.79	34.53	8.56	11.68	11.67
21	23.96	49.48	14.37	18.80	19.16
31	32.56	60.93	20.59	26.31	26.57
51	44.03	71.04	32.71	38.38	38.37
83	58.73	79.35	45.93	51.73	52.33
123	73.00	87.06	60.83	66.73	66.91
195	86.03	93.99	76.38	81.25	81.20
291	94.75	98.56	88.55	91.81	91.65
411	98.80	99.90	95.35	97.72	97.07
536			98.52	99.68	99.25