

Mittheilungen.

1. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. I.

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. In seiner Arbeit über Diffusion von Flüssigkeiten theilt Th. Graham¹⁾ unter anderem die Resultate von Versuchen mit, welche er angestellt hat mit Lösungen von Salzgemischen. Aus den Versuchen geht hervor, dass Salze in einer gemeinsamen Lösung sich in Bezug auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit nicht oder nur unerheblich beeinflussen. Versuche anderer Chemiker haben späterhin diese Thatsache bestätigt. Sodann theilt Graham Diffusionsversuche mit, welche er mit den Lösungen zweier Doppelsalze angestellt hat, deren Bestandtheile eine verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Es sind dieses saures Kaliumsulfat und Alaun. Es geht aus den Versuchen hervor, dass auch in diesen Fällen die einzelnen Salze ihre Diffusionsgeschwindigkeit nahezu beibehalten, so dass daraus der Schluss zu ziehen ist, dass diese Doppelsalze in ihrer Lösung nicht als moleculare Verbindungen existiren, sondern dass beide Bestandtheile unverbunden neben einander in der Lösung vorhanden sind.

Seitdem sind zwar über die Diffusion der Flüssigkeiten sehr zahlreiche und interessante Untersuchungen angestellt worden, die Frage aber, ob die Bestandtheile von Doppelsalzen in gemeinsamer Lösung in molecularer Verbindung oder unverbunden neben einander bestehen, ist nur in vereinzeltten Fällen nebenbei berührt. In einer größeren Arbeit über Diffusion von Salzgemischen hat Marignac²⁾ auch Diffusionsversuche mit Lösungen von Alaun und Kaliummagnesiumsulfat mitgetheilt. Auch er folgert aus denselben, dass Doppelsalze in der Lösung nicht bestehen. P. H. B. Ingenhous³⁾ schliesst aus Diffusionsversuchen mit Lösungen von Bariumacetonitrat, Calciumacetylchlorür und Bariumformionitrat, dass diese Verbindungen diffundiren wie ein Gemisch der Bestandtheile. Der Verfasser erwähnt, dass N. van de Wal⁴⁾ Diffusionsversuche mit Lösungen von Alaun, Kaliummagnesiumsulfat, Kaliumzinksulfat, Kaliumkupfersulfat, Kaliumferrosulfat und dem Doppelsalze von Zinnchlorür mit Chlorkalium und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 56 (1851).

²⁾ Ann. chim. phys. [5], 2, 546 (1874).

³⁾ Diese Berichte XII, 1678.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation. Leiden 1869.

Chlorammonium angestellt und gefunden habe, dass diese Salze in der Lösung nicht zu Doppelsalzen verbunden seien.

Die Ansicht, dass Doppelsalze in der Lösung nicht bestehen, hat noch eine Stütze an den Versuchen von P. A. Favre und C. A. Valson¹⁾ gefunden, welche zeigten, dass die Lösungswärme von Aluminiumsulfat in Wasser und in einer Lösung von Kalium- oder Ammoniumsulfat dieselbe sei. Aus diesen Thatsachen hat man dann den allgemeinen Schluss gezogen, welcher in vielen Lehrbüchern Aufnahme gefunden hat: Doppelsalze bestehen in Lösung überhaupt nicht.

2. Da aber die Frage, ob Doppelsalze in Lösungen bestehen, in den oben angeführten Arbeiten nur nebenbei berührt worden ist, so schien es mir von Interesse, durch Versuche, welche sich auf eine grössere Anzahl von Doppelsalzen der verschiedensten Art erstrecken, diese Frage zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung zu machen. Unzweifelhaft bieten die Diffusionserscheinungen ein vorzügliches Mittel zur Lösung dieser Frage und ich habe zunächst die Diffusionsverhältnisse einer grösseren Anzahl von Doppelsalzen zu ermitteln versucht. Da es mir nur darauf ankam, die oben erwähnte Frage zu entscheiden, so schien mir die Diffusion durch eine Membran am besten zum Ziele zu führen und ich habe mich des folgenden Apparates bedient. Von Flaschen von etwa 60 mm Durchmesser wurde der Boden abgesprengt, der scharfkantige Ring auf einem Sandsteine matt geschliffen und von den scharfen Kanten befreit. Ueber die Oeffnung wurde eine nasse Membran mit trockenem dünnen Bindfaden festgebunden. Beim Eintauchen in Wasser wurde dadurch ein durchaus dichter Verschluss bewirkt. In das Glasgefäss wurden jedesmal 100 ccm der zu untersuchenden Lösung gegossen und dasselbe dann so tief in einen Cylinder mit 600 ccm Wasser getaucht, dass die Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch stand. Die das Wasser enthaltenden Cylinder waren etwa 20 cm hoch und innen 85 mm weit, das Wasser stand in denselben etwa 15 cm hoch. In der Regel wurden 4 Versuche in 4 Apparaten mit derselben Lösung gleichzeitig angestellt. Da bei diesen Versuchen nur die relative Menge der durch die Membran diffundirenden Bestandtheile des Doppelsalzes, nicht aber die absolute Menge desselben von Interesse war, so brauchte auf eine völlige Gleichheit am Querschnitt der Gläser nicht Bedacht genommen zu werden. Obwohl geringe Temperaturschwankungen ohne wesentlichen Einfluss sind, so wurden doch die zusammengehörigen Versuche erst angestellt, nachdem der Apparat, die Lösungen und das Wasser über Nacht die Temperatur des Versuchsraumes angenommen hatten.

¹⁾ Compt. rend. 74, S. 1165, 1872.

Ich will jedoch nicht unerwähnt lassen, dass Diffusionsversuche mit dem von Graham angewendeten Apparat zu demselben Resultat führten. Da aber diese Versuche eine Zeit von mehreren Tagen in Anspruch nahmen, die Versuche mit Membranen aber nur wenige Stunden, so habe ich letzteren den Vorzug gegeben.

Was nun die zu den Versuchen angewendeten Membranen betrifft, so sind bereits zu ähnlichen Versuchen Membranen verschiedenster Art in Vorschlag gebracht. Die meisten früheren Versuche sind angestellt mit Pergamentpapier und es ist nicht zu leugnen, dass dasselbe erhebliche Vorzüge vor allen anderen Membranen besitzt. Aber bei der Anstellung von 3 bis 4 gleichzeitigen Versuchen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen stellten sich sowohl bei dem dünnsten wie dem dicksten Pergamentpapier so erhebliche Unterschiede in Bezug auf die Grösse der Zersetzung der Doppelsalze heraus, dass von der Anwendung dieses Materials Abstand genommen werden musste. Wie wenig übereinstimmend die Resultate bei 3 oder 4 zusammengehörenden Versuchen auch sein mochten, die Frage, ob eine Zersetzung eintritt oder nicht konnte unter allen Umständen entschieden werden. Nach Anwendung sehr verschiedener thierischer Membranen erhielt ich mit der zarten Oberhaut des Blinddarmes der Ochsen, welche zu Goldschlägerhaut verarbeitet wird, die übereinstimmendsten Resultate. Diese Haut wurde frisch abgezogen in Wasser längere Zeit gespült, zum Trocknen ausgespannt und dann in geeigneter Grösse über die Gläser gebunden.

Zum Beweise, wie verschieden die Versuche mit verschiedenen Membranen derselben Art unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ausfielen; mag folgendes Beispiel mitgetheilt werden.

Je 100 ccm einer bei 18° gesättigten Lösung des Doppelsalzes Kaliumkupfersulfat wurden in 3 Diffusionsgefässe gebracht und in je 600 ccm Wasser eingesenkt bis die Flüssigkeiten innen und aussen gleich hoch standen. Als Membran diente dünnes sehr gleichmässig ausschendes Pergamentpapier. Dauer des Versuchs 4 Stunden. In je 100 ccm der Flüssigkeit im äusseren Gefäss (diese Flüssigkeit mag kurz Diffusat genannt werden) wurde gefunden:

I.	0.019	Kupfer	und	0.0788	Kalium
II.	0.013	»	»	0.0734	»
III.	0.031	»	»	0.0860	»

Berechnet man hieraus wie viel Kalium auf 100 Gwth. Kupfer kommen, so ergibt sich:

auf 100 Kupfer	in I.	415	Kalium
» 100	»	II.	565
» 100	»	III.	277

In dem Doppelsalz selbst ist das Verhältniss von Kupfer zu Kalium gleich 100 : 122.4. Eine Zersetzung des Doppelsalzes hat unzweifelhaft stattgefunden, das Kaliumsulfat ist viel rascher diffundirt, als das Kupfersulfat, aber die Grösse der Zersetzung ist eine sehr wenig übereinstimmende.

Versuche mit Diaphragmen von dickem, ebenfalls sehr gleichmässig aussehendem Pergamentpapier unter sonst gleichen Verhältnissen ergaben:

auf 100 Kupfer in	I.	284 Kalium
» 100 » »	II.	460 »
» 100 » »	III.	486 »

Bei Anwendung von Schweinedarm ergaben 3 Versuche angestellt mit der obigen Lösung:

auf 100 Kupfer in	I.	388 Kalium
» 100 » »	II.	380 »
» 100 » »	III.	398 »

Und bei Anwendung von Blinddarmhaut:

auf 100 Kupfer im	I.	203.0 Kalium
» 100 » »	II.	203.5 »
» 100 » »	III.	224.0 »

Der Grund, weshalb die Versuche mit Pergamentpapier untereinander so wenig übereinstimmen, dürfte wohl darin zu suchen sein, dass das Pergamentpapier trotz seiner scheinbaren Gleichmässigkeit, doch nicht von homogener Beschaffenheit, sondern an einzelnen Stellen weniger pergamentirt ist und an diesen die Lösungen unverändert nach Art des Filtrirpapieres durchlässt. In diesem Falle kann man daher das Diffusat betrachten als ein Gemenge von diffundirter und durchfiltrirter Lösung. Es ist aber klar, dass jemehr letztere vorherrscht, das Verhältniss der beiden Salze sich dem näheren muss, in welchem dieselben in der krystallisirten Verbindung enthalten sind. Wenn auch die thierischen Membranen nicht ganz frei von dieser ungleichmässigen Beschaffenheit sind, so zeigen doch die Versuche, dass fehlerhafte Stellen, die sich dem Auge entziehen, bei denselben in geringerem Grade vorhanden sind, als bei dem Pergamentpapier. Die obigen Versuche, angestellt mit den thierischen Membranen dürften auch zeigen, innerhalb welcher Grenzen die Diffusionsversuche, angestellt mit derselben Lösung, mit einander übereinstimmen. Um etwaige fehlerhafte Stellen in einer Membran zu ermitteln, wurden die Gläser mit der Membran auf Glasplatten gestellt und bis zu etwa 4 cm mit Wasser gefüllt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zeigte sich, ob

Wasser durch die Membran gedrungen war. Bei den Pergamentpapieren war dieses meistens und in sehr verschiedenem Grade der Fall, während die Blinddarmhaut dieses sehr selten zeigte und dann durch ein besseres Stück ersetzt wurde. Deshalb wurden die meisten Versuche mit Blinddarmhaut angestellt.

3. Auf die Grösse der Zersetzung ist von grossem Einfluss die Zeitdauer der Diffusion, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Eine bei 18^o gesättigte Lösung von Kaliumkupfersulfat, welche 13.2 Theile kryst. Salz auf 100 Wasser enthielt, wurde verschieden lange Zeit der Diffusion unter den oben beschriebenen Verhältnissen unterworfen. Es wurde als Mittel aus mehreren gleichzeitig angestellten Versuchen gefunden, dass auf 100 Kupfer bei einer Zeitdauer von

20 Min.	2 Std.	4 Std.	8 Std.	14 Std.
323.9	246.3	210.1	168.8	147,0 Kalium

diffundirt waren.

Bei Versuchen mit einer 16procentigen Lösung von Kaliumkupferchlorid erhielt ich folgende Resultate: Auf 100 Kupfer wurden bei einer Versuchsdauer von

5 Std.	10 Std.	16 Std.	24 Std.
296.0	237.3	193.3	181.4 Kalium

gefunden.

Der Grund dieser so grossen Verschiedenheit ist folgender: Bekanntlich hängt die Menge der diffundirenden Salze ab von dem Concentrationsunterschiede der innen und aussen befindlichen Lösungen. Da das Kaliumsalz rascher diffundirt als das Kupfersalz, so wird die Lösung in dem Innengefäss rascher an Kaliumsalz ab- und die Aussenflüssigkeit an diesem Salz zunehmen als an Kupfersalz. Alsbald wird aber eine Verlangsamung in der Diffusion des Kaliumsalzes eintreten, in dem Maasse wie die Aussenflüssigkeit an diesem Salz reicher wird. In hinreichend langer Zeit wird sich die Concentration in der Innen- und Aussenflüssigkeit völlig ausgleichen.

4. Um deshalb die verschiedenen Versuche unter sich vergleichbar zu machen, wurden alle zusammengehörigen Versuche bei gleicher Zeitdauer angestellt. Indessen musste bei verschiedenen Salzen die Dauer der Diffusion verschieden lange gewählt werden, je nachdem die Salze ein verschieden starkes Diffusionsvermögen besitzen, um eine für die Analyse hinreichende Menge Salz im Diffusat zu erhalten. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse mit den Lösungen solcher Doppelsalze zusammengestellt, deren Bestandtheile unabhängig von einander diffundiren.

	Salz in 100 Wasser	Versuchs- dauer Stunden	Auf 100 Theile Schwer- metall sind	
			im Diffusat	im Salz
$K_2SO_4 + NiSO_4 + 6H_2O \dots$	10	12	299	133 K
$K_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O \dots$	10	12	509	142.3 K
$(NH_4)_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O$	15	0.5	188.1	65.7 NH_4
$K_2SO_4 + Cr_2SO_4 + 24H_2O \dots$	15	6	449	50.9 K
$2KCl + CuCl_2 + 2H_2O \dots$	16	5	206	122.9 K
$2NH_4Cl + CuCl_2 + 2H_2O \dots$	15	6	148.9	56.9 NH_4
$2KCl + ZnCl_2 + H_2O \dots$	12	6	294.6	120.2 K
$KCl + MgCl_2 + 6H_2O \dots$	12	6	420	162.8 K
$2NaCl + CdCl_2 + 3H_2O \dots$	12	6	98.0	41.2 Na
$BaCl_2 + CdCl_2 + 4H_2O \dots$	10	5	539	122.5 Ba

Bei Versuchen mit einer Lösung von Kaliumzinnchlorid fand sich im Diffusat nach 6 stündiger Dauer der Diffusion eine reichhaltige Menge Chlorkalium, Zinn konnte in demselben nur in Spuren nachgewiesen werden.

Aus den hier mitgetheilten Versuchen dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass die obigen Doppelsalze in ihren Lösungen nicht als moleculare Verbindung vorhanden sind, sondern dass deren Bestandtheile unverbunden neben einander bestehen.

5. Es ist aber unzulässig, diesen Schluss auf alle Doppelsalze auszudehnen. Durch die von mir angestellten Diffusionsversuche lernte ich eine grosse Anzahl von Doppelsalzen kennen, welche eine solche Zersetzung nicht zeigen. Bei den Versuchen mit diesen Salzen ist es aber zur Erzielung eines richtigen Resultates unerlässlich, dass man die Salze in völlig reinem Zustande anwendet. Doppelsalze, welche nur aus Lösungen krystallisiren, die den einen oder anderen Bestandtheil im Ueberschuss enthalten, sind zu Diffusionsversuchen überhaupt nicht zu gebrauchen, dieselben werden beim Auflösen in Wasser zersetzt, wie schon der Umstand beweist, dass aus ihrer Lösung in Wasser erst der eine Bestandtheil und dann erst das Doppelsalz krystallisirt. Nur solche Doppelsalze sind zu unseren Diffusionsversuchen zu verwenden, welche sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren lassen. Es wurden alle Versuche mit solchen Salzen angestellt, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisiren im Zustande möglichster Reinheit befanden. Es dürfte als allgemein gültig gelten, dass Doppelsalze ein viel geringeres Diffusionsvermögen besitzen, als ihre Bestandtheile. Haftet nun dem Doppelsalz, welches zu Diffusionsversuchen dient, der eine Bestandtheil an, so diffundirt dieser rascher und im Diffusat tritt dieser

Ueberschuss in verhältnissmässig grösserer Menge auf. Lässt man z. B. das Doppelsalz Kaliumquecksilbercyanid aus einer Lösung krystallisiren, welche überschüssiges Cyankalium enthält, so haftet dieses dem Doppelsalze an, dasselbe wird bei der Diffusion rascher die Scheidewand durchdringen, als das Doppelsalz, und im Diffusat wird das Verhältniss zwischen Quecksilber und Kalium ein merklich anderes sein, als in der angewendeten Lösung, was folgender Versuch beweist:

Von dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Doppelsalz von Kaliumquecksilbercyanid wurden 30 g in 300 ccm Wasser gelöst und die Lösung in 3 gleiche Theile getheilt. Lösung I. enthielt in 100 ccm 10 g des Doppelsalzes, zu der Lösung II. wurden 0.3 g Cyankalium und zur Lösung III. 0.3 g Cyanquecksilber gesetzt. Diese 3 Lösungen wurden 6 Stunden lang der Diffusion unterworfen. In 100 ccm des Diffusates der Lösungen wurden gefunden:

Von Lösung I.	0.3051	Quecksilber	und	0.1205	Kalium.
» » II.	0.4956	»	»	0.21907	»
» » III.	0.3448	»	»	0.1290	»

Aus diesen Versuchsergebnissen berechnet sich, dass auf

100 Quecksilber in I.	39.4	Kalium
100 » » II.	41.2	»
100 » » III.	37.6	»

kommen, während in dem Doppelsalz das Verhältniss zwischen Quecksilber und Kalium gleich 100:39.03, also wie in dem Diffusat des reinen Doppelsalzes ist. In den Lösungen II. und III. macht sich der geringe Zusatz des einen wie des anderen Bestandtheiles deutlich geltend.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche mit einigen anderen Doppelsalzen:

	Salz in 100 Wasser	Versuchsdauer Stunden	Auf 100 Theile Schwermetall sind	
			im Diffusat	im Salz
K Cy + Ag Cy	8	3	36.5	36.2 K
K Cy + Ag Cy	10	24	35.8	36.2 K
2 K Cy + Hg Cy ₂	10	6	39.4	39.03 K
2 K Cy + Hg Cy ₂	10	24	40.4	39.03 K
2 K Cy + Cd Cy ₂	15	6	69.8	69.9 K
2 K Cy + Ni Cy ₂	12	6	130.4	133.0 K
6 K Cy + Cu ₂ Cy ₂	10	6	184.3	185.0 K
2 Na Cl + Pt Cl ₄ + 6 H ₂ O . . .	12	2	24.1	23.7 Na
3 Na ₂ C ₂ O ₄ + Fe ₂ 3 C ₂ O ₄ + 6 H ₂ O	15	6	122.8	123.2 Na
3 K ₂ C ₂ O ₄ + Fe ₂ 3 C ₂ O ₄ + H ₂ O	10	6	208.8	208.8 K
3 K ₂ C ₂ O ₄ + Cr ₂ 3 C ₂ O ₄ + 6 H ₂ O	12	8	221.9	222.8 K

Es geht aus diesen Zahlen unzweifelhaft hervor, dass eine Zersetzung dieser Doppelsalze durch Diffusion nicht eintritt, dass diese Doppelsalze vielmehr als moleculare Verbindungen diffundiren, und hiernach dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass diese Doppelsalze sich in der Lösung als solche befinden. Die hier mitgetheilten Beispiele mögen zur Begründung dieses Satzes genügen, über das Verhalten anderer Doppelsalze werde ich demnächst berichten.

Charlottenburg, den 23. December 1887.

2. Victor Meyer: Ueber die Constitution der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 30. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Notiz »Ueber die Ersetzbarkeit des Methylenwasserstoffs im Benzolazoaceton«, welche die HH. Japp und Klingemann im letzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ veröffentlichen, giebt mir Anlass, die Ansichten öffentlich mitzuthemen, die ich mir über die Constitution der gemischten Azoverbindungen gebildet habe, und welche ich bei wiederholten Gelegenheiten privatim sowie in Sitzungen der Göttinger chemischen Gesellschaft dargelegt habe.

Das Nitroäthan ist eine schwache Säure; es löst sich in starker Kalilauge erst bei langem Schütteln als Kaliumsalz auf, ist in Sodalösung unlöslich und wird nur durch alkoholisches Natron momentan in das (in Alkohol unlösliche) Natriumsalz $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNaNO}_2$ übergeführt.

Durch Behandlung mit Diazobenzolchlorid geht das Nitroäthan, als Alkalisalz angewandt, in den gemischten Azokörper $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Benzolazonitroäthan, über, welcher eine ausgesprochene Säure ist, sich in der verdünntesten Alkalilauge augenblicklich auflöst und wohlcharakterisirte Salze bildet.

Hieraus folgt, dass die Benzolazogruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2$ acidificirende Eigenschaften besitzt, da sie das schwach saure, kaum phenolartig wirkende Nitroäthan durch ihren Eintritt in eine entschieden saure Substanz verwaandelt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3192.