

f. BaCl_2 18.6-18.8, f. CaCl_2 18.2, f. HgCl_2 17.3-18.7, f. MgCl_2 18.2-18.5, f. PbCl_2 18.5-19.2, f. SrCl_2 19.0). Mit dieser constanten Formelgewichts-Wärme ordnet sich den letzteren Verbindungen gegenüber die Kieselsäure SiO_2 dem Neumann'schen Theorem unter, und auch dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem: $\frac{18.3}{3} = 6.1$.

Heidelberg, 2. Juni 1888.

343. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. II.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im 1. Heft dieser Berichte (1888, S. 4) habe ich einige Diffusionsversuche mit Lösungen von Doppelsalzen mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass die Ansicht »Doppelsalze existiren in Lösungen nicht«, in vielen Fällen nicht zutreffend ist, sondern dass gewisse Doppelsalze als moleculare Verbindungen diffundiren, während andere in ihre Einzelsalze zerlegt in der Lösung zur Diffusion gelangen. Hiernach zerfallen also die früher erwähnten Salze in 2 Gruppen, von denen die der einen Gruppe unzersetzt, die der andren in die Einzelsalze zerlegt in der Lösung enthalten sind.

Eine fortgesetzte Untersuchung, welche Doppelsalze der einen oder andern Gruppe angehören, dürfte nicht ohne Interesse sein, zumal wie ich später berichten werde, die Glieder der beiden Gruppen auch in anderer Beziehung, z. B. in Bezug auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes ihrer Lösungen sich als verschieden zeigen.

6. Was zunächst diejenigen Doppelsalze betrifft, welche durch ihre Diffusionsverhältnisse zeigen, dass sie durch Auflösen in die Einzelsalze zerlegt werden, so haben sich die bisherigen Versuche auf Lösungen von einer bestimmten Concentration beschränkt. Es liegt aber die Frage nahe, ob der Grad der Zersetzung der Doppelsalze nicht mit der Concentration der Lösungen im Zusammenhange steht, ob etwa die Grösse der Zersetzung mit zunehmender Concentration abnimmt. Versuche, welche zur Entscheidung dieser Frage angestellt werden, bieten nicht geringe Schwierigkeiten. In der früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dass einmal die aus den Diffusionsversuchen zu schliessende Grösse der Zersetzung der Doppelsalze mit der Zeitdauer der Versuche abnimmt. Ich habe bereits die Gründe für diese allerdings nur scheinbare Verschiedenheit in der Grösse der Zersetzung angegeben. Dann aber ergaben die Versuche mit verschie-

denen Membranen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen unter einander sehr abweichende Resultate. Nur das eine ging als sicheres Resultat aus diesen Versuchen hervor, dass die Bestandtheile einiger Doppelsalze sich in ihrer Lösung in verbundenem, anderer in unverbundenem Zustande befinden.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob die der einen Gruppe angehörigen Doppelsalze in ihren Lösungen vollständig in ihre Bestandtheile zersetzt sind oder ob etwa mit zunehmender Concentration der Grad der Zersetzung abnimmt, war es nöthig, zunächst möglichst gleichmässige Membranen in Anwendung zu bringen. Es wurden deshalb die Versuche mit Blinddarmhaut angestellt, welche in früheren Versuchen die übereinstimmendsten Resultate ergeben hatte. Die einzelnen Stücke wurden sorgfältig ausgewählt und durch die auf S. 7 der vorigen Mittheilung angegebenen Probe auf ihre Gleichmässigkeit untersucht. Sodann waren die Zeitdauer der Diffusion und die sonstigen Versuchsbedingungen bei den Lösungen desselben Salzes dieselben. Endlich wurden mit derselben Lösung 4 Versuche gleichzeitig nebeneinander in 4 Diffusionsapparaten angestellt, um den aus je 4 Versuchen sich ergebenden Mittelwerth der weiteren Betrachtung zu Grunde legen zu können. Wie früher wurden 100 ccm Lösung gegen 600 ccm Wasser der Diffusion unterworfen.

Mit Lösungen des Doppelsalzes Kaliumkupfersulfat wurden mehrere Versuchsreihen angestellt und ich theile hier die Resultate einer derselben ausführlich mit.

Die Dauer der Versuche betrug 3 Stunden. Je 100 ccm des Diffusats wurden der Analyse unterworfen und in denselben das Verhältniss zwischen Kupfer und Kalium festgestellt. Das Kupfer wurde durch Elektrolyse, das Kalium als Sulfat in der von Kupfer befreiten Lösung bestimmt.

Das Diffusat bei 4 nebeneinander angestellten Versuchen enthielt auf 100 Theile Kupfer

bei 6 procentigen Lösungen d. h. Lösungen, welche 6 Theile krystallisirtes Salz auf 100 Wasser enthielten:

279.8	284.3	296.1	287.9	im Mittel	287.0	Kalium
-------	-------	-------	-------	-----------	-------	--------

bei 10 procentigen Lösungen:

286.8	276.4	277.2	255.5	im Mittel	273.9	Kalium
-------	-------	-------	-------	-----------	-------	--------

bei gesättigten Lösungen (13.5 procentig):

287.8	289.5	268.6	277.2	im Mittel	280.8	Kalium.
-------	-------	-------	-------	-----------	-------	---------

Wenn auch die Resultate der 4 zusammengehörigen Versuche etwas von einander abweichen, so geht aus denselben doch unzweifelhaft hervor, dass der Grad der Zersetzung des Doppelsalzes von der Concentration unabhängig ist, dass in diesen 3 Lösungen von ver-

schiedener Concentration das Doppelsalz in gleichem Maasse zer-
setzt ist.

7. Da aber bei der Diffusion von Lösungen durch eine Membran die Concentration der Innenflüssigkeit nicht allein dadurch geändert wird, dass gewisse Mengen des Salzes in die Aussenflüssigkeit über-
treten, sondern auch durch Eindringen des Wassers aus der Aussen-
flüssigkeit, so kann von einer Diffusion einer gesättigten Lösung
nur im ersten Moment die Rede sein. Nach kürzester Zeit ist die
Innenflüssigkeit als gesättigte Lösung nicht mehr zu betrachten und
es diffundirt sehr bald eine sich von dem Punkte der Sättigung stets
mehr entfernende Lösung. Um nun aber eine Lösung der Diffusion
zu unterwerfen, welche für die Dauer des Versuchs dem Punkte der
Sättigung möglichst nahe kommt, brachte ich auf das Diaphragma
gröblich gepulvertes Salz in einer Schicht von etwa 4 cm Höhe und
übergoss dieses mit 100 ccm der gesättigten Lösung. Ich hoffte da-
durch eine stets gesättigte Lösung zu erhalten, oder wenn dieses auch
nicht vollständig zu erreichen war, doch eine Lösung zu erzielen,
welche wenigstens aus Theilen gesättigter und fast gesättigter Lösung
besteht. Sollten die Bestandtheile des Doppelsalzes von der gesättigten
Lösung in molecularer Verbindung enthalten sein, so liess sich er-
warten, dass das Verhältniss zwischen den beiden Bestandtheilen im
Diffusat, wenn auch nicht dasselbe wie im krystallisirten Salz, doch
eine von den in obigen Versuchen merklich abweichendes sein würde.
Die Versuche haben meine Vermuthung durchweg bestätigt.

In 4 Versuchen mit gesättigter Lösung und Salz auf dem Dia-
phragma enthielt das Diffusat auf 100 Kupfer:

189.7 187.7 192.3 166.2 im Mittel 183.9 Kalium.

Im krystallisirten Salz sind auf 100 Kupfer 122.4 Kalium ent-
halten.

In einer andern Versuchsreihe erhielt ich mit Lösungen desselben
Doppelsalzes bei 3 Stunden Versuchsdauer auf 100 Kupfer im Mittel
aus 4 Versuchen:

bei 6 procentigen Lösungen	262.0 Kalium
» 10 » »	276.0 »
» gesättigten Lösungen	262.4 »
» » » mit Salz	164.6 »

Bei einer Versuchsdauer von 2 Stunden enthielt das Diffusat auf
100 Kupfer im Mittel aus 4 Versuchen:

bei 6 procentigen Lösungen	385.4 Kalium
» 10 » »	339.6 »
» gesättigten Lösungen	388.5 »
» » » mit Salz	203.0 »

Bei Versuchen mit Lösungen von Ammoniummagnesiumsulfat erhielt ich als Mittel aus 4 Versuchen auf 100 Magnesium:

bei 10 procentigen Lösungen	424	Ammonium
» 20 » »	482	»
» gesättigten Lösungen (29 procentig)	468	»
» » » mit Salz	377	»

Bei Versuchen mit Lösungen von Kaliumchromalaun als Mittel aus 4 Versuchen auf 100 Chrom:

bei gesättigten Lösungen	286.0	Kalium
» » » mit Salz	148.1	»

Ganz ähnliche Resultate ergaben sich bei Versuchen mit Lösungen von Ammoniummangansulfat und Ammoniumkupferchlorid.

Ich habe nicht unterlassen, ähnliche Versuche mit Hülfe der von Graham angewendeten Methode der freien Diffusion mit Lösungen von Kaliumkupfersulfat anzustellen. Es wurden jedesmal 4 Apparate neben einander aufgestellt. Die Diffusionszellen von etwa 60 ccm Inhalt wurden mit den Lösungen gefüllt und standen in etwa 500 ccm Wasser, welches 1 cm über den Rand der Zelle ragte. In der letzten Versuchsreihe waren die Zellen mit gepulvertem Salz und gesättigter Lösung bis zum Rande gefüllt. Die Versuchsdauer betrug 3 Tage.

Die Aussenflüssigkeit enthielt auf 100 Kupfer:

bei 10 procentigen Lösungen	192.0	Kalium
» gesättigten Lösungen	192.4	»
» » » mit Salz	151.2	»

In den Zellen mit festem Salz hatte sich dieses im Laufe des Versuchs merklich vermindert, so dass wohl nur auf kurze Zeit eine Diffusion völlig gesättigter Lösung in das umgebende Wasser stattgefunden hat.

Wenn es auch nicht gelungen ist (und meiner Meinung nach auch wohl schwerlich gelingen dürfte), eine während der Versuchsdauer völlig gesättigte Lösung gegen reines Wasser stundenlang diffundiren zu lassen, so machen die obigen Versuche es doch in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Grad der Zersetzung, welche Doppelsalze beim Auflösen erleiden, von der Concentration der Lösung unabhängig ist, dass aber in der völlig gesättigten Lösung die hier in Betracht gezogenen Doppelsalze im unzersetzten Zustande enthalten sind. Es dürfte durch diese Versuche der Beweis dafür geliefert sein, dass die Bestandtheile der Doppelsalze bei zunehmender Concentration der Lösung erst kurz vor der Krystallisation sich zu einer molecularen Verbindung vereinigen.

Charlottenburg, im Mai 1888.