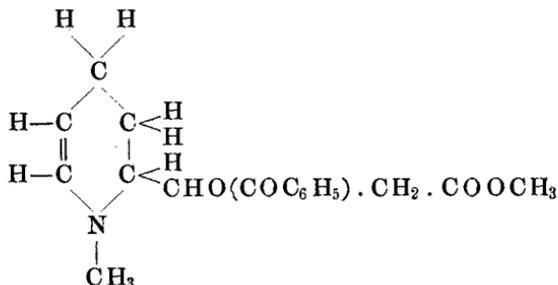


sich die beiden noch nicht placirten Wasserstoffatome der Cocaylgruppe auf das α - und β -Kohlenstoffatom vertheilen und die Seitenkette, wie in einigen anderen Alkaloiden, die α -Stellung einnimmt:



Es ist selbstverständlich, dass diese Auffassung des Cocains nach einer weiteren experimentellen Begründung bedarf, mit der ich mich, trotz der vielen resultatlos gebliebenen Versuche, die schon angestellt wurden, noch weiter befassen werde.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Arthur Liebrecht, welcher mir bei diesen Untersuchungen behülflich war, meinen Dank aus.

558. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. III.

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich wird der Charakter der Salze und Doppelsalze wesentlich bedingt durch die Säure, welche dieselben bildet. Deshalb dürfte es zweckmässig sein, die Ergebnisse der mit den verschiedensten Doppelsalzen angestellten Diffusionsversuche nach den in den Doppelsalzen enthaltenen Säuren zu gruppiren.

8. Bereits in der Mittheilung I:¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass sich zu unseren Diffusionsversuchen nur solche Doppelsalze eignen, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein darstellen lassen. Es ist bereits gezeigt worden, dass die geringste Menge des einen oder anderen Bestandtheiles der Doppelsalze, welche den Krystallen anhaftet, das Resultat der Versuche wesentlich beeinträchtigt. Deshalb ist es durchaus nöthig, die Versuche mit ganz reinen Doppelsalzen anzustellen. Die Reindarstellung ist aber oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und es ist deshalb nur eine verhältnismässig geringe Anzahl derselben zu unseren

¹⁾ Diese Berichte XXI, 4.

Versuchen brauchbar. Eine der zahlreichsten Gruppen von hierher gehörigen Doppelsalzen bilden die Sulfate. Schon in der I. Mittheilung habe ich über die Ergebnisse der mit einigen derselben angestellten Diffusionsversuche berichtet. Es mögen hier noch die Versuche mit einigen weiteren Sulfatdoppelsalzen hinzugefügt werden. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse erhalten mit den Lösungen der Sulfatdoppelsalze zusammengestellt. Es wurden stets, wie früher, 100 ccm Lösung gegen 600 ccm Wasser der Diffusion unterworfen:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall sind	
			im Diffusat	im Salz
$K_2SO_4 + CuSO_4 + 6H_2O$. . .	10	3	268	122.4 K
$K_2SO_4 + NiSO_4 + 6H_2O$. . .	10	12	299	133 K
$K_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O$. . .	10	12	509	142.3 K
$(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 + 6H_2O$. .	20	3	136	56.9 NH_4
$(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$. .	10	3	424	150 NH_4
$(NH_4)_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O$. .	15	0.5	188	65.7 NH_4
$(NH_4)_2SO_4 + CdSO_4 + 6H_2O$. .	12	3	71.4	32.1 NH_4
$K_2SO_4 + Cr_2_3SO_4 + 24H_2O$. .	15	6	449	50.9 K
$(NH_4)_2SO_4 + Fe_2_3SO_4 + 24H_2O$.	12	3	102.8	32.2 NH_4
			Auf 100 g K_2SO_4	
$KHSO_4$	15	2	84	56.2 H_2SO_4
			Auf 100 g K	
Aetherschwefelsaures Kali . . .	15	6	244	246 SO_4

Wie aus der Vergleichung der in der letzten und vorletzten Columne enthaltenen Zahlen ersichtlich ist, werden die sämtlichen untersuchten Sulfatdoppelsalze bei ihrer Diffusion in ihre Einzelsalze zerlegt. Die Doppelsalze der Schwefelsäure sind entweder nach der allgemeinen Formel:



zusammengesetzt. Doppelsalze der Schwefelsäure von anderer Zusammensetzung sind nicht bekannt. Selbstverständlich ist hier von isomorphen Mischungen der Sulfate abzusehen.

9. Von Interesse dürfte es noch sein, das Verhalten der Lösungen der sauren Sulfate zu untersuchen. Bekanntlich bildet die Schwefelsäure nur mit den Alkalimetallen saure Salze. Es ist bereits von Graham¹⁾ hervorgehoben, dass das saure Kaliumsulfat bei der Dif-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 79 (1851).

fusion seiner Lösungen sich wie ein Gemisch von neutralem Salz und Schwefelsäure verhält, d. h. dass das saure Kaliumsulfat in der Lösung in Kaliumsulfat und Schwefelsäure zersetzt ist. Meine Versuche haben diese Beobachtung vollständig bestätigt. Ich erinnere daran, dass H. Rose ¹⁾ in seiner ersten Arbeit über den Einfluss des Wassers auf chemische Zersetzungen gezeigt hat, dass die sauren Sulfate des Kaliums und Natriums durch Wasser zersetzt werden. Wie aus den zuletzt in obiger Tabelle mitgetheilten Versuchszahlen hervorgeht, ist das ätherschwefelsaure Kali als moleculare Verbindung in der Lösung enthalten, ein Resultat, welches wohl zu erwarten stand.

Es dürfte wohl von Interesse sein, die Diffusionsverhältnisse der Sulfate mit denen der Doppelsalze anderer zweibasischer Säuren z. B. der Oxalsäure und Weinsäure zu vergleichen. Leider sind die Doppelsalze oder sauren Salze dieser Säuren, welche zu unseren Versuchen in Anwendung gebracht werden können, wenig zahlreich. Die meisten Doppelsalze dieser Säuren sind schwer löslich in Wasser. Ich habe mich deshalb auf wenige derselben beschränken müssen. Die Ergebnisse der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Metall sind	
			im Diffusat	im Salz
$3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_23\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.	10	6	208.8	208.8 K
$3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_23\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.	15	6	122.5	123.2 Na
$3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_23\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.	12	8	222.2	222.8 K
$2\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6	4	250.0	250 fr. Oxals.
$\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.	10	4	919	750 fr. Oxals. Auf 100 g freie Säure .
$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$	6	6	31.0	30.6 Na Auf 100 g Sb
$2\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. . .	6	3	32.8	32.5 K

Es geht aus obigen Versuchszahlen deutlich hervor, dass die hier untersuchten Salze sich bei der Diffusion ihrer Lösungen nicht in die Einzelsalze zersetzen, sondern als moleculare Verbindungen in der Lösung enthalten sind. Nur das sogenannte übersaure Ammoniumoxalat ist in der Lösung in saures Oxalat und freie Oxalsäure zerlegt. Bei der Berechnung der sauren Salze ist angenommen, dass dieselben aus neutralem Salz und freier Säure bestehen. Das über-

¹⁾ Poggendorff's Annalen 82, 545.

saure Ammoniumoxalat ist demnach nicht als moleculare Verbindung, sondern als Verbindung von saurem Oxalat mit freier Oxalsäure aufzufassen. Dem entsprechend würde das saure Kaliumsulfat nicht als KHSO_4 sondern als $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ anzusehen sein.

10. Sehr häufig werden die Salze der Chromsäure mit den Salzen der Schwefelsäure in Vergleich gestellt, und es ist nicht zu leugnen, dass diese beiden Salzgruppen in gewisser Beziehung Aehnlichkeit mit einander haben. Deshalb reihe ich die Versuche über die Diffusion der Doppelsalze und sauren Salze der Chromsäure hier an. Leider ist auch hier die Zahl der zu unseren Versuchen zu verwendenden Chromate eine sehr beschränkte. Obwohl das normale Kaliumchromat K_2CrO_4 eigentlich nicht hierher gehört, so habe ich doch Diffusionsversuche mit Lösungen desselben angestellt, da sich in Lehrbüchern die Bemerkung findet, dass aus der Lösung dieses Salzes zuerst Dichromat und erst dann Chromat auskrystallisirt. Es stand also zu vermuthen, dass das Chromat in der Lösung zersetzt wird. Aber diese Beobachtung ist eine irrthümliche; wie oft ich auch reines Kaliumchromat aus einer Lösung durch Abkühlen oder durch freiwillige Verdunstung umkrystallisirt habe, stets krystallisirte nur Chromat und kein Dichromat aus. Dem entsprechend findet auch eine durch die Diffusion nachweisbare Zersetzung nicht statt. Die folgende Tabelle enthält die Versuche, welche ich mit Lösungen von Chromaten angestellt habe:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Metall sind	
			im Diffusat	im Salz
K_2CrO_4	12	5	149.3	148.6 CrO_3
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10	5	74.3	74.2 CrO_3
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15	2	44.7	43.8 CrO_3
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{MgCrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.	10	3	320	Auf 100 g Mg 166.6 NH_4

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das Kalium- und Natriumdichromat durch Diffusion ihrer Lösungen eine Zersetzung nicht erleiden, während dieses bei dem Doppelsalz Ammonium- und Magnesiumchromat der Fall ist, welches dem entsprechenden Doppelsalz der Schwefelsäure isomorph ist. Es dürfte aus diesen Versuchen gefolgert werden, dass die Dichromate unzersetzt in der Lösung enthalten sind, worauf auch schon W. Ostwald und P. Walden¹⁾ auf Grund von

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 1888, 72 u. 78.

Versuchen über die moleculare Leitfähigkeit der Lösungen aufmerksam gemacht haben.

11. Ueber das Verhalten der Lösungen einiger Doppelchloride bei der Diffusion ist schon in der ersten Mittheilung berichtet. Im Anschluss an die früher untersuchten Chloride mögen hier noch die Versuchsergebnisse mit einigen andern Doppelchloriden Platz finden. In der folgenden Tabelle sind die mit den Chloriden und Cyaniden erlangten Versuchsergebnisse zusammengestellt:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall sind	
			im Diffusat	im Salz
2 KCl + CuCl ₂ + 2 H ₂ O	16	5	206	122.9 K
2 NH ₄ Cl + CuCl ₂ + 2 H ₂ O . .	15	6	148.9	56.9 NH ₄
2 KCl + ZnCl ₂ + H ₂ O	12	6	294.6	120.2 K
KCl + MgCl ₂ + 6 H ₂ O	12	6	420	162.8 K
2 NaCl + CdCl ₂ + 3 H ₂ O . . .	12	6	98.0	41.2 Na
BaCl ₂ + CdCl ₂ + 4 H ₂ O . . .	10	5	53.9	122.5 Ba
KCl + HgCy ₂	15	6	30.2	19.6 K
2 NaCl + PtCl ₄ + 8 H ₂ O . . .	12	2	24.1	23.7 Na
2 KCl + PtCl ₂	10	3	41.9	40.1 K
2 NH ₄ Cl + HgCl ₂	10	5	18.7	18.1 NH ₄
KCy + AgCy	8	3	36.5	36.2 K
2 KCy + HgCy ₂	10	6	39.4	39.03 K
2 KCy + NiCy ₂	12	6	130.4	133 K
2 KCy + CdCy ₂	15	6	69.8	69.9 K
6 KCy + Cu ₂ Cy ₂	10	6	184.3	185 K
BaCy ₂ + PtCy ₂ + 4 H ₂ O . . .	5	4	70.4	70.4 Ba

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass die ersten 6 Doppelchloride, so wie die Verbindung Kaliumchlorid-Quecksilbercyanid bei der Diffusion eine Zersetzung erleiden, dass dagegen die drei folgenden Doppelchloride als moleculare Verbindungen in der Lösung enthalten sind. Das letztere ist auch der Fall bei sämtlichen Doppelcyaniden. Hiernach dürfte es wohl gestattet sein die ersteren Verbindungen als Doppelsalze, die folgenden Verbindungen aber nicht als Doppelsalze aufzufassen und z. B. das Natriumplatinchlorid Na₂PtCl₆ zu schreiben, für welche Schreibweise ja auch noch andere Gründe sprechen. Die obigen Cyanide sind in der Lösung als moleculare Verbindungen enthalten und auch deren Zusammensetzung dürfte analog der Zusammen-

setzung des Blutlaugensalzes nicht als Doppelsalz, sondern als binäre Verbindung anzusehen sein.

12. Von Interesse sind noch die Diffusionsversuche mit Lösungen von Salzen der sogenannten dreibasischen Säuren, der Phosphorsäure und Citronensäure. Die Lösungen der Phosphate des Natriums sind bereits der Diffusion durch A. Kossel¹⁾ und H. van Bemmelen²⁾ unterworfen. Die Resultate dieser Versuche habe ich bestätigt gefunden. Wie aus den nachstehenden Versuchszahlen hervorgeht, werden das Mononatrium- und Dinatriumphosphat in ihren Lösungen durch Diffusion nicht zersetzt, während dieses bei dem Trinatriumphosphat der Fall ist:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Natrium sind	
			im Diffusat	im Salz
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$	10	3	135.5	134.6 P
Na_2HPO_4	10	3	66.6	67.3 P
Na_3PO_4	10	3	33.0	44.9 P

Zu Diffusionsversuchen mit Citraten bediente ich mich der 3 Salze des Natriums. Die Citrate wurden dargestellt durch Zusammenbringen der durch die Formel verlangten Menge Soda und Citronensäure und durch Umkrystallisiren gereinigt.

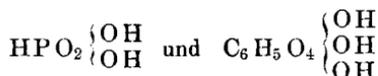
Von dem normalen Salz oder Trinatriumcitrat wurde eine 12procentige Lösung der Diffusion 3 Stunden lang unterworfen, 100 ccm Lösung gegen 600 g Wasser. Die angewandte Lösung reagierte ebenso wie das Diffusat durchaus neutral, als Beweis, dass eine Zersetzung des Salzes nicht stattgefunden hatte. Die mit den beiden andern Salzen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Säure sind	
			im Diffusat	im Salz
$\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12	3	63.1	65.8
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12	4	16.9	16.4

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 2, 158 und 3, 207 (1879).

²⁾ Diese Berichte XII, 1675.

Eine Zersetzung findet bei den 3 Salzen also nicht statt. Dieselben zeigen sich also als moleculare Verbindungen. J. Thomsen¹⁾ betrachtet die Phosphorsäure in Folge ihres thermochemischen Verhaltens als eigentlich zweibasische Säure im Gegensatz zur Citronensäure, welche sich durch ihr thermochemisches Verhalten als entschieden dreibasische Säure zeigt. Thomsen giebt diesem Verhalten der beiden Säuren Ausdruck durch die Constitutionsformeln:



In dem Verhalten der Lösungen der Salze dieser Säuren findet diese Auffassung Thomsen's eine Bestätigung.

559. Fr. Rüdorff: Ueber die Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege.

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei den zahlreichen Bestimmungen des Kupfers, welche ich gelegentlich der Versuche über Diffusion von Lösungen der Doppelsalze vorzunehmen hatte, habe ich das Kupfer auf elektrolytischem Wege ausgeschieden. Bekanntlich wird das Kupfer am zweckmässigsten aus einer Lösung ausgeschieden, welche mit etwas Salpetersäure angesäuert ist. Ein Zusatz von Salpetersäure hat aber seine Bedenken, wenn die Lösung Chloride enthält. Um aber das zeitraubende Zersetzen der Chloride durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu umgehen, habe ich eine ammoniakalische Lösung der Elektrolyse unterworfen. Indessen scheidet sich das Kupfer aus einer solchen Lösung fast stets schwammig aus. Das Kupfer kann aber glänzend und dicht niedergeschlagen werden, wenn man der Kupferlösung 2 bis 3 g Kalium- oder Ammoniumnitrat zusetzt und dann etwa 10 ccm Ammoniak auf ungefähr 100 ccm Kupferlösung mit 0.1 bis 0.3 g Kupfer. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt dann an der zum negativen Pol gemachten Platinschale oder an dem Platinblech von tadelloser Beschaffenheit und zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen der Stromstärke. Die völlige Entfärbung der Lösung zeigt das Ende der Kupferausscheidung. Zur Messung der Stromstärken bediene ich mich eines

¹⁾ Poggendorff's Annalen 140, 537 (1870).