

0.0932 g Sbst.: 0.0272 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{NNa}$ (261.07). Ber. Na 8.81. Gef. Na 9.45.

Das Salz ist in Äther unlöslich; in Alkohol löst es sich schwer mit grüner, in Wasser leicht mit grünstichig-blauer Farbe. Beim längeren Aufbewahren an der Luft geht es in ein braunes, in Natronlauge unlösliches Pulver über.

Nach diesem Befunde kann auch die chinoide Formulierung der Oxy-anthrachinone in ihren Salzen nicht mehr aufrecht erhalten werden. Auch sie sind dadurch endgültig als benzoid konstituiert, als benzoide innere Komplexsalze gekennzeichnet.

Andererseits müssen dann auch die nunmehr endgültig als benzoid erkannten Salze der Hydroxylamino-anthrachinone mit Rücksicht auf den die Salzbildung begleitenden Farbenwechsels als innere Komplexverbindungen formuliert werden. Ob an dieser Komplexringbildung der an Stickstoff gebundene Wasserstoff oder das an Sauerstoff gebundene Metall beteiligt ist, bleibe zunächst dahingestellt.

71. Th. Sabalitschka: Über die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung zu Normalsalz (Neutralsalz) und freier Säure.

(II. Mitteilung¹⁾).

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1919.)

Beim Ausäthern der wäßrigen Lösung des sauren Natriumsalzes der *d*-Camphersäure konnten H. Thoms und Runze²⁾ die Hälfte der in Lösung vorhandenen Camphersäure in den Äther überführen. Von Thoms und Sabalitschka¹⁾ wurde dann beobachtet, daß der wäßrigen Lösung auch verschiedener anderer organisch-saurer Salze die Hälfte der Säure durch Ausäthern entzogen werden kann, wobei Normalsalz in der wäßrigen Lösung zurückbleibt. Des weiteren war es Thoms und Sabalitschka gelungen, das saure Kaliumsulfat durch wiederholtes Ausfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol vollkommen in normales (neutrales) Salz überzuführen. Die Ergebnisse dieser Versuche stehen in vollem Einklang mit der Ionenlehre und der Lehre vom Gleichgewichtszustand, woraus sich die Gegenwart von freier Säure und Normalsalz in der

¹⁾ Vergl. Thoms und Sabalitschka, B. 50, 1227 [1917].

²⁾ B. 50, 1217 [1917].

Lösung der sauren Salze, also eine teilweise Umsetzung der sauren Salze in wäßriger Lösung zu Normalsalz und freier Säure voraussetzen läßt. H. Thoms und Zehrfeld¹⁾ haben auch versucht, diese Umsetzung bei dem sauren *d*-Camphorat durch Leitfähigkeitsbestimmungen seiner wäßrigen Lösung festzustellen.

Schon vor mehreren Jahrzehnten hatte sich, gestützt auf die Versuche von Graham²⁾, Marignac³⁾, Ingenhoe⁴⁾, van de Wal⁵⁾ und von Favre und Valson⁶⁾, die Anschauung verbreitet, daß Doppelsalze und saure Salze in Lösung überhaupt nicht bestehen können, daß also z. B. das saure Kaliumsulfat in wäßriger Lösung in freie Schwefelsäure und Normalsalz vollkommen zerfallen ist. Später hat dann Rüdorff⁷⁾ durch die Dialyse nochmals festzustellen versucht, ob eine Umsetzung der sauren Salze und der Doppelsalze in wäßriger Lösung in diesem Sinne stattfindet. Auch er nahm auf Grund seiner dabei gemachten Beobachtungen einen vollkommenen Zerfall der sauren Salze in wäßriger Lösung zu Normalsalz und freier Säure an. So schrieb er: »Das Kaliumbisulfat ist also nicht als KHSO_4 , sondern als $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ anzusehen«. Den modernen Chemiker, der das Gleichgewicht im chemischen System im weitesten Sinne bei allen chemischen Vorgängen voraussetzt, wird eine solche Annahme nicht befriedigen können.

Nach der Ionentheorie enthält die Lösung eines sauren Salzes einer zweibasischen Säure die Ionen H^+ , M^+ , SH^+ und S^+ . Damit kann auch die Existenz der drei aus diesen Ionen bildbaren undissoziierten Stoffe, also nicht nur von saurem Salz, sondern auch von freier Säure und Normalsalz angenommen werden.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Thoms habe ich mich nun bemüht, diese aus der Theorie abgeleitete Umsetzung saurer Salze in wäßriger Lösung zu Neutralsalz und freier Säure durch den Nachweis der Umsetzungsprodukte bei einigen sauren Salzen in rein wäßriger Lösung zu bestätigen und zugleich die Größe der Umsetzung zu ermitteln.

Die Möglichkeit, in rein wäßriger Lösung einen Einblick in den Zustand des in ihr gelösten Stoffes zu erhalten, schien die Dialyse

¹⁾ B. 50, 1221 [1917].

²⁾ Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften: Jordis, Abhandlungen über Dialyse von Th. Graham, C. 1850, II, 492, 497 und 513 1851, I, 401; A. 77, 56.

³⁾ A. ch. [5] 2, 546 [1874]. ⁴⁾ B. 12, 1678 [1879].

⁵⁾ Inaug.-Dissert., Leiden 1869. ⁶⁾ C. r. 74, 1165 [1872].

⁷⁾ B. 21, 4, 1884, 3044 [1888].

zu bieten. Daher unterwarf ich Lösungen von reinem Kalium- und Natriumbisulfat in verschiedenen Konzentrationen unter den gleichen Bedingungen einer solchen. In den Diffusaten beobachtete ich dabei erhebliche Mengen freier Schwefelsäure. Hieraus wird man schließen dürfen, daß die wäßrige Lösung der sauren Sulfate neben normalem Sulfat freie Schwefelsäure enthält. Bei unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Dialysen enthielt nämlich das Diffusat der Schwefelsäurelösung mehr SO_4 als die Diffusate von Lösungen der äquivalenten Mengen Normalsalz. Durch einen Vergleich dieses Mehrbetrages mit dem Überschuß an freier Schwefelsäure in den Diffusaten der Bisulfatlösungen konnte der von der Umsetzung betroffene Teil des sauren Salzes ungefähr berechnet werden. Von dem gelösten Kaliumbisulfat waren gegen 28.3 %, von dem Natriumbisulfat gegen 43 % umgesetzt. Diese Zahlen sind zwar mit unvermeidlichen Fehlern behaftet. Vor allem wird natürlich während der Dialyse das Gleichgewicht der in der Lösung vorhandenen Stoffe durch die ungleichmäßige Entfernung der einzelnen Stoffe fortwährend gestört. Daher können die bei den getrennten Dialysen der einzelnen Stoffe erhaltenen Werte nicht fehlerlos auf die Dialyse eines Gemisches dieser Stoffe übertragen werden. Dennoch zeigen die erhaltenen Zahlen, daß einmal die Umsetzung der sauren Sulfate sehr erheblich sein muß, bedeutend stärker, als sich nach der Theorie vorhersagen ließ, und weiter, daß nicht nur die Säure, sondern auch die Base auf den Grad der Umsetzung Einfluß besitzen dürfte. Eine Dialyse der Kaliumbisulfatlösung bei kürzerer Zeitdauer ergab im Verhältnis zu den Kalium-Ionen des Diffusates einen noch größeren Überschuß an freier Schwefelsäure als die Dialyse während längerer Zeit. Bei einer Diffusion ohne Membran war das Verhältnis der freien Schwefelsäure zu den Kalium-Ionen im Diffusat gleich dem Verhältnis dieser Stoffe bei den obigen Dialyseversuchen, so daß der Membran kein merklicher Einfluß auf die Trennung der Bestandteile des Kaliumbisulfats zugestanden werden kann. Eine ähnliche Zerlegung der sauren Sulfate fand auch statt bei der Ausfällung aus wäßriger Lösung mit Alkohol. Während Thoms und Sabalitschka¹⁾ früher erst durch mehrmaliges Ausfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol das Kaliumbisulfat vollkommen in normales Sulfat überführen konnten, gelang es mir, aus einer Natriumbisulfatlösung mit Alkohol sofort normales Sulfat abzuscheiden. Da nach einem weiteren Versuche der dazu benutzte Alkohol durch Destillation beinahe ohne jeden Verlust wieder gewonnen wird, könnte diese bequeme Zerle-

¹⁾ B. 50, 1227 [1917].

gung des sauren Natriumsulfats in Normalsalz und freie Schwefelsäure für die Technik vielleicht von Bedeutung werden.

Außer der Dialyse schien ferner auch das Studium der aus den Lösungen saurer Salze auskrystallisierenden Substanzen Kenntnis zu geben, welche Stoffe durch die in den Lösungen vorhandenen Metall- und Säuremengen gebildet werden. Aus den Lösungen mußte sich bei Anwesenheit verschiedener Stoffe der schwerstlösliche unter geeigneten Bedingungen zuerst abscheiden. Bereits Rose¹⁾ hatte beim Erkalten einer siedenden, nicht gesättigten Lösung von Kaliumbisulfat die Ausscheidung von Krystallen von der Zusammensetzung $3K_2SO_4 + H_2SO_4$ beobachtet. Beim Umkrystallisieren dieser Substanz erhielt er normales Kaliumsulfat. Ostwald²⁾ gibt an, daß Kaliumbisulfat beim Liegen auf einem Ziegelstein an feuchter Luft Wasser anzieht und in normales Salz übergeht, während die an Schwefelsäure reiche Lösung in den Stein einzieht. Dieselbe Zerlegung tritt nach Heumann und Wittstein³⁾ auch ein beim Liegen von saurem Natriumsulfat auf Fließpapier an feuchter Luft. Nach Ostwald scheint hier eine vollständige Umwandlung des sauren Salzes dadurch möglich, daß die abgeschiedene Schwefelsäure mit dem Wasser in die Unterlage einziehe und ihrerseits keine Massenwirkung ausüben könne. Anderenfalls fände diese Zersetzung nicht vollkommen statt, wie man auch aus den Lösungen der sauren Sulfate nicht direkt neutrales Sulfat durch Auskrystallisieren erhielte, sondern intermediäre Verbindungen, die erst nach Entfernung der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge Sulfat gäben. Mir gelang es nun aber, aus verdünnterer Lösung von Kaliumbisulfat doch sofort reines Kaliumsulfat bei der Krystallisation zu erhalten. Aus mäßig konzentrierter Lösung von Natriumbisulfat schieden sich Krystalle ab, die hauptsächlich aus normalem Sulfat bestanden, während die durch Abkühlen einer konzentrierten heißen Lösung von Natriumbisulfat erhaltene Krystallisation ungefähr zu gleichen Teilen aus saurem und normalem Sulfat bestand. Hieraus geht hervor, daß die Anwendung nicht zu konzentrierter Lösungen bei derartigen Versuchen zu empfehlen ist.

In den Kreis meiner Versuche schloß ich ferner auch das saure Kaliumsalz der *d*-Camphersäure ein. Ich war bestrebt, die Größe der Umsetzung durch zwei Methoden experimentell zu ermitteln, einmal durch die Dialyse, wie bei den sauren Sulfaten, und dann aus der beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergehenden

¹⁾ Pogg. Ann. 82, 545. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, II, 2, S. 52 [1911].

²⁾ Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 469 [1900].

³⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, II, 2, S. 52 [1911].

Säuremenge. Bei der Dialyse einer Kaliumbicumphoratlösung enthielt das Diffusat neben Kalium-Ionen und Camphersäure im Verhältnis des sauren Salzes als Hauptmenge auch normales Camphorat. Bei der Dialyse von Lösungen äquivalenter Mengen normalen Camphorates einerseits und freier Camphersäure andererseits unter den gleichen Bedingungen zeigte das Normalsalz eine größere Diffusionsgeschwindigkeit als die freie Säure. Diese Tatsache kann durch die nur geringe Dissoziation der Camphersäure und die im Verhältnis zu dieser viel stärkeren des Normalsalzes erklärt werden. Nach Nernst¹⁾ diffundieren die nicht dissoziierten Molekeln langsamer als die freien Ionen. Der Gehalt des Diffusates an Normalsalz läßt sich somit durch eine teilweise Umsetzung des sauren Salzes in wäßriger Lösung zu Normalsalz und freier Säure erklären.

Bei der quantitativen Verfolgung dieser Verschiedenheit der in den Diffusaten enthaltenen Stoffe und ihrer Mengen ließ sich feststellen, daß die in der wäßrigen Bicamphoratlösung entstandene freie Säure gegen 13 % der im sauren Salz noch gebundenen Säure betrug. Um weiter einen Hinweis auf den Grad der Umsetzung zu erhalten, wiederholte ich das schon von Thoms und Runze²⁾ durchgeführte Ausäthern. Indem ich zugleich den Verteilungskoeffizienten der freien Camphersäure unter denselben Bedingungen zwischen Äther und Wasser bestimmte, konnte ich daraus und aus der beim Ausäthern der Bicamphoratlösung in den Äther übergegangenen Säuremenge den Gehalt der ausgeätherten Lösung an freier Säure berechnen. Er betrug 8.8 % der als saures Salz noch gebundenen Säure. Diese und eine dem in den Äther übergegangenen Säureanteil äquivalente Säuremenge enthielt die Lösung aber auch als Normalsalz gebunden, und das Ausäthern ergab daher die Verteilung der Camphersäure zwischen freier Säure und saurem Salz bei Gegenwart großer Mengen Normalsalz. Normalsalz in solchen Mengen mußte nach dem Massenwirkungsgesetz die Umsetzung des sauren Salzes stark zurückdrängen. Dies zeigt auch ein Vergleich der hier erhaltenen Zahl mit der aus der Dialyse berechneten, wo nur die der freien Säure äquivalente Säuremenge auch als Normalsalz in der Lösung sich befindet.

Aus der Lösung des sauren Camphorates gelang es, bei der Krystallisation den schwerstlöslichen der in ihr enthaltenen Stoffe abzuscheiden, nämlich reine Camphersäure, was übrigens schon Jungfleisch und Landrieu³⁾ beobachtet haben. Selbstverständlich

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie (VII. Aufl., 1913), S. 401.

²⁾ B. 50, 1217 [1917].

³⁾ C. r. 157, 826 und 158, 455.

ergibt sich aus den bei den Krystallisationen erhaltenen Mengen der Umsetzungsprodukte, so einmal der normalen Sulfate und hier der Camphersäure, kein Schluß auf die Größe der Umsetzung. Diese Krystallisationen beweisen nur, daß die auskrystallisierte Substanz auch in der Lösung in irgend einer Menge enthalten sein muß. Auch kann in gewissen Fällen, wenn eben gerade das saure Salz der schwerstlösliche Stoff bei der gegebenen Temperatur ist, so z. B. aus einer Lösung von Kaliumbitartrat, bei der Krystallisation nur saures Salz erhalten werden. Dann darf dieses aber auch nicht als ein Beweis des Nichtstattfindens dieser Umsetzung angesehen werden.

So konnte ich durch diese Versuche die aus der Ionen-theorie notwendig folgende Umsetzung der sauren Salze in wäßriger Lösung zu Neutralsalz und freier Säure durch den Nachweis der Umsetzungsprodukte auch in rein wäßrigen Lösungen der sauren Salze bestätigen. Diese Umsetzung erstreckt sich nur auf einen Teil des gelösten sauren Salzes, der aber bei den einzelnen Salzen von sehr verschiedener Größe sein kann; jedenfalls war aber bei den untersuchten sauren Salzen die Umsetzung bedeutend stärker, als man aus der Theorie vermuten konnte. Thoms und Sabalitschka haben diesen Vorgang damals¹⁾ als Spaltung saurer Salze bezeichnet. Vielleicht ist die Benennung »Umsetzung saurer Salze zu Normalsalz und freier Säure« zutreffender.

Versuche.

Dialyse der wäßrigen Lösung von KHSO_4 .

Zu den Versuchen wurde verwendet reines KHSO_4 , dessen Analyse folgende Werte ergab:

0.7696 g Sbst.: 0.4926 g K_2SO_4 . — 0.7427 g Sbst.: 1.273 g BaSO_4 . — 1.8141 g Sbst.: 13.33 %/1-KOH-Lösung.

Ber. SO_4 70.53, K 28.74, H 0.74.

Gef. » 70.52, » 28.74, » 0.7404.

Die Dialyse benutzte ich nicht nur dazu festzustellen, ob eine Umsetzung der sauren Salze in wäßriger Lösung stattfindet, sondern auch, welcher Einfluß der Konzentration dabei zukommt und wie groß ungefähr die umgesetzten Anteile des gelösten sauren Salzes sind. Die Versuche wurden in zwei verschiedenen Dialysatoren ausgeführt, die mit schwächerer Konzentration in einem größeren, die mit konzentrierten Lösungen in einem kleineren. Zu allen Versuchen diente stets dieselbe trennende Pergamentpapiermembran.

¹⁾ B. 50, 1227 [1917]

A. Versuche mit dem größeren Dialysator.

Der Durchmesser der kreisrunden Membran betrug beim größeren Dialysator 16 cm. Das obere Gefäß für die Lösung faßte 1000 ccm, ebensoviel das untere für das Diffusat. Bei dieser Beschickung standen die Flüssigkeiten in beiden Gefäßen gleich hoch. Die Temperatur des Versuchsraumes betrug 22—23°, die Dauer der Dialyse 5 Stunden.

Es wurden vier Lösungen von verschiedener Konzentration dialysiert. Ich löste zu 1000 ccm Wasser I. 10 g, II. 20 g, III. 40 g, IV. 80 g KHSO_4 .

Nach der Dialyse wurde ein genau abgemessener Teil der Lösungen und der Diffusate, deren Volumina sich verändert hatten, eingedampft, der Rückstand unter Zusatz von Ammoniumcarbonat bis zur Gewichtskonstanz gegläht und das so erhaltene K_2SO_4 gewogen. So konnte man den Gehalt der Flüssigkeiten an K und SO_4 im Verhältnis des Normalsalzes und damit auch an neutralem SO_4 finden. Durch Titration eines anderen Teiles der Flüssigkeit mit Normallauge bestimmten wir ihren Gehalt an saurem SO_4 .

Es ergab sich als Differenz des sauren und neutralen Anteiles des SO_4 in den Lösungen und Diffusaten nach der Dialyse:

Bei Versuch I:	Lösung	Vorlage
	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 3.079$	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 0.6687$
	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 2.867$	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 0.4536$
	<u>0.212</u>	<u>0.2151</u>

Durchschnitt: 0.2135.

Bei Versuch II:	Lösung	Vorlage
	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 6.064$	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 1.391$
	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 5.67$	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 0.993$
	<u>0.394</u>	<u>0.398</u>

Durchschnitt: 0.396.

Bei Versuch III:	Lösung	Vorlage
	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 11.885$	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 3.004$
	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 11.09$	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 2.275$
	<u>0.795</u>	<u>0.789</u>

Durchschnitt: 0.792.

Bei Versuch IV:	Lösung	Vorlage
	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 23.32$	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 6.494$
	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 21.7$	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 4.848$
	<u>1.62</u>	<u>1.646</u>

Durchschnitt: 1.633.

B. Versuche mit dem kleineren Dialysator.

Der Durchmesser der kreisrunden Pergamentpapiermembran des kleineren Dialysators betrug 11.5 cm. Die die Lösung enthaltende Einzeltrommel faßte 250 ccm, das Diffusatgefäß 500 ccm. Bei dieser Füllung stand die Flüssigkeit in beiden Gefäßen gleich hoch. Dieser kleinere Dialysator wurde auch, immer unter Benutzung auch derselben Membran zur Dialyse des neutralen Kaliumsulfats und der freien Schwefelsäure verwendet.

Zu dem ersten Versuch diente eine Lösung von derselben Konzentration wie zur Dialyse IV, um die beiden Versuchsreihen miteinander in Beziehung bringen zu können. Die Temperatur des Raumes, in dem das Dialysegefäß aufgestellt war, betrug 22–23°, die Dauer der Dialyse 5 Stunden.

Es wurden 3 Lösungen von verschiedener Konzentration dialysiert. Ich löste zu 250 ccm Wasser V. 20 g, VI. 40 g, VII. 80 g KHSO_4 . Es ergab sich als Differenz des sauren und neutralen Anteiles des SO_4 in den Lösungen und Diffusaten nach der Dialyse:

Bei Versuch V:	Lösung	Vorlage
	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 4.547$	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 3.068$
	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 3.988$	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 2.506$
	<u>0.559</u>	<u>0.562</u>

Durchschnitt: 0.5605.

Bei Versuch VI:	Lösung	Vorlage
	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 9.026$	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 6.232$
	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 7.896$	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 5.103$
	<u>1.130</u>	<u>1.129</u>

Durchschnitt: 1.1295.

Bei Versuch VII:	Lösung	Vorlage
	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 19.266$	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 11.514$
	saurer Anteil des $\text{SO}_4 = 16.74$	neutraler Anteil des $\text{SO}_4 = 9.003$
	<u>2.526</u>	<u>2.511</u>

Durchschnitt: 2.518.

Bei der Betrachtung der Durchschnittswerte sieht man, daß diese von Versuch zu Versuch immer etwas mehr betragen als das Doppelte der unmittelbar vorhergehenden. Ganz besonders stark zeigt sich diese Steigerung zwischen den Versuchen VI und VII, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Menge der im ganzen in die Vorlage übergegangenen K- und SO_4 -Ionen bei Versuch VII verhältnismäßig geringer ist als bei Versuch VI. Ich glaube diesem Umstand aber eine mehr mechanische Erklärung geben zu dürfen, so daß es nicht nötig ist, ihn auf Verschiebungen im Gleichgewicht der Umsetzung

mit der Konzentration zurückzuführen. Bei der Dialyse von verdünnten Lösungen werden die Verbindungen K_2SO_4 , $KHSO_4$ und H_2SO_4 , die sowohl in dissoziiertem als auch in nicht dissoziiertem Zustand vorhanden sind, sich wenig gegenseitig stören. Ferner werden die Salze, die zum größten Teil dissoziiert sind, verhältnismäßig rasch diffundieren. Bei den konzentrierten Lösungen werden aber die rascher diffundierenden Salz-Ionen zum Teil zu langsamer diffundierenden undissoziierten Molekülen zusammenzutreten und dadurch wird die Dialyse der Salze erheblicher verzögert als die der freien Säure. Auch ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß bei starker Konzentration die rasch diffundierende Schwefelsäure die an sich langsamere Diffusion der Salze noch verzögert, ein Vorgang, der bei verdünnteren Lösungen nur in unbedeutendem Maße stattfinden wird.

Es könnten auch so die Steigerungen der Differenzen der sauren und neutralen Anteile des SO_4 erklärt werden. Gerade aus diesem Anwachsen der Differenz auf mehr als das Doppelte von der Lösung mit Konzentration a zur Lösung mit Konzentration $2a$ dürfte auf Grund folgender Überlegung sich noch eine weitere wichtige Tatsache ergeben. Es ist wohl anzunehmen, daß bei stärkerer Konzentration in der Lösung des Kaliumbisulfats im Verhältnis weniger H-Ionen vorhanden sind, als K-Ionen, da das Kalium-Atom stärker zur Ionenbildung neigt als das H-Atom. In konzentrierter Lösung wird die Ionisation der K-Atome die Ionisation der H-Atome stark zurückdrängen, während in verdünnten Lösungen der Einfluß der beiden Dissoziationen auf einander bedeutend geringer ist. Daher enthalten die verdünnten Lösungen von $KHSO_4$ im Verhältnis zu den Kaliumionen mehr H-Ionen als die konzentrierten.

Man könnte nun auch versuchen, die bei der Dialyse der Lösung von $KHSO_4$ erhaltenen Differenzen des sauren und neutralen Anteiles des SO_4 in dem Diffusat und in der Lösung dadurch zu erklären, daß das freie H-Ion in der Lösung und auch beim Durchdringen der Membran schneller beweglich ist, als das K-Ion, daß es also diesem vorausseilt. Wie Nernst¹⁾ über die Diffusion von Elektrolyten lehrt, könnte dadurch zwar eine merkliche Trennung des H-Ions von dem SO_4 -Ion nicht erreicht werden, da bei diesem Vorgang sofort elektrostatische Kräfte auftreten, die eine merkliche Scheidung der Wasserstoff- und Säure-Ionen nicht gestatten. Im ersten Augenblick findet diese aber doch wohl statt, die vorausseilenden H-Ionen suchen dann

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie (VII. Aufl., 1913), S. 396.

sofort infolge der elektrostatischen Gegenwirkung die negativ elektrisch geladenen Säure Ionen nachzuziehen. Da nun aber in konzentrierten Lösungen weniger H- und SO_4 -Ionen vorhanden sind im Verhältnis zu den verdünnten, so müßten bei einer Erklärung der SO_4 -Differenz in diesem Sinne bei den konzentrierten Lösungen geringere Differenzen gefunden werden. Da aber gerade das Gegenteil der Fall ist, befriedigt eine solche Deutung der teilweisen Zerlegung des sauren Salzes bei der Dialyse nicht völlig. Bemerkenswert dürfte auch die Tatsache sein, daß die Differenz im allgemeinen ganz gleichmäßig mit der Konzentration ansteigt. Ein wesentlicher Einfluß auf die Umsetzung des sauren Salzes scheint also der Konzentration nicht zuzukommen.

Dialyse der wäßrigen Lösung von freier Schwefelsäure und von normalem Kaliumsulfat.

Durch getrennte Dialysen äquivalenter Mengen von Schwefelsäure und normalem Kaliumsulfat sollte der Unterschied in der Geschwindigkeit ihrer Diffusion ermittelt und hieraus auf die in den Kaliumbisulfatlösungen enthaltenen Mengen dieser beiden Stoffe ein Schluß gezogen werden.

Eine Lösung von 3.66 g H_2SO_4 auf 250 ccm Wasser entsandte im kleinen Dialysator während einer 5-stündigen Dialyse bei 22° gegen 500 ccm Wasser 2.1985 g SO_4 in das Diffusat, eine Lösung der äquivalenten Menge (6.5066 g) K_2SO_4 unter denselben Bedingungen 1.1906 g SO_4 . Die Differenz von 1.0079 g SO_4 als freie Schwefelsäure wurde erhalten bei der Dialyse von 3.66 g H_2SO_4 und 6.5066 g K_2SO_4 , die 10.1666 g KHSO_4 entsprechen. Die Dialyse von 20 g KHSO_4 (V) hatte einen Überschuß des sauren SO_4 -Anteiles ergeben gleich 0.5605 g. Hieraus würde sich die Menge des umgesetzten sauren Kaliumsulfates berechnen gleich 5.654 g, also ungefähr gleich 28.3 %.

Auf die dieser Zahl anhaftenden Fehler habe ich bereits im theoretischen Teil hingewiesen.

Dialyse der wäßrigen Lösung von saurem Kaliumsulfat während kürzerer Zeit.

Um den Einfluß der Dauer der Dialyse auf den Unterschied der sauren und neutralen SO_4 -Menge festzustellen, wurde eine Lösung von 20 g KHSO_4 auf 250 ccm Wasser (Konzentration von Versuch V) gegen 500 ccm Wasser nur 2 Std. im kleinen oben beschriebenen Dialysator dialysiert.

Nach der Dialyse enthielt:

die Lösung einen neutralen SO_4 -Anteil = 5.9521 g sauren » = 5.4210 » <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> Differenz 0.5311 g	das Diffusat einen sauren SO_4 -Anteil = 1.6507 g neutralen » = 1.1085 » <hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> Differenz 0.5422 g
Durchschnitt 0.536 g SO_4 .	

Der Überschuß des sauren SO_4 ist hier nach 2 Stdn. im Verhältnis bedeutend stärker als nach 5 Stdn. Er beträgt ungefähr $\frac{1}{2}$ der gesamten sauren SO_4 -Menge in dem Diffusat, während er bei der 5-stündigen Dialyse der Lösung von derselben Konzentration nicht ganz $\frac{1}{2}$ betrug. Es läßt sich dies so erklären, daß zu Beginn der Dialyse das Diffundieren der freien Schwefelsäure am stärksten erfolgt; der Gehalt der Lösung an freier Schwefelsäure nimmt während der Dialyse viel rascher ab als an normalem und saurem Kaliumsulfat, so daß die Konzentration der Lösung an Salzmolekeln allmählich immer höher wird als an Schwefelsäuremolekeln, während für die Vorlage das Umgekehrte der Fall ist. Somit wird auch das Konzentrationsgefäll der Salze allmählich immer höher als das der freien Säure, und daher nimmt die Geschwindigkeit der Diffusion der Schwefelsäure rascher ab als die der Salze.

Hieraus ergeben sich bei längerer Dauer der Dialyse im Verhältnis geringere Unterschiede als bei kurzer, bis schließlich die einzelnen Bestandteile des ursprünglich gelösten sauren Salzes sich auf die Lösung und das Diffusat in dem Verhältnis der Verbindung KHSO_4 verteilt haben.

Diffusion von saurem Kaliumsulfat in wäßriger Lösung.

Da die Dialyse nicht nur abhängig ist von der Diffusionsfähigkeit der gelösten Stoffe, sondern auch von der Membran beeinflusst sein kann, erschien auch das Studium der Diffusion des KHSO_4 ohne Membran angezeigt.

20 g des KHSO_4 wurden auf 250 ccm Wasser gelöst; 100 ccm dieser Lösung = 8 g KHSO_4 schichtete man in einem Meßzylinder mittels einer Pipette vorsichtig unter 900 ccm H_2O und überließ diese Flüssigkeitsschichten 68 Stdn. bei einer Temperatur von durchschnittlich 20° der Diffusion. Um das Vordringen der H-Ionen in die wäßrige Schicht beobachten zu können, versetzte ich diese mit etwas Dimethylaminoazobenzol. Nach 68 Stdn. war die Lösung bis oben hin schwach rot gefärbt, was ein Vordringen der H-Ionen bis zu dieser Stelle anzeigte. Es wurden sodann 300 ccm von obenher vorsichtig mit der Pipette abgehoben. Sie enthielten 0.077763 g neutrales und 0.096828 g saures SO_4 . Der Überschuß an diesem beträgt: $0.096828 - 0.077763 = 0.019065$ g. Sodann hob man ein zweites Mal 300 ccm

der Lösung von oben ab. Sie enthielten 0.15562 g saures und 0.12693 g neutrales SO_4 . Somit beträgt der Überschuß an saurem SO_4 0.02869 g. Auch hier bei der einfachen Diffusion zeigt sich ein rascheres Wandern des sauren SO_4 -Anteiles als des neutralen. Die Differenz beträgt in den beiden abgehobenen Schichten ungefähr $\frac{1}{5}$ des in den Schichten hindurchdiffundierten sauren SO_4 , ein Resultat, das auch bei den Dialyseversuchen V und VI erhalten wurde.

Krystallisation der wäßrigen Lösung von saurem Kaliumsulfat.

Ich löste 32 g KHSO_4 auf 100 ccm Wasser unter Erwärmen und überließ die Lösung einen Tag bei einer Temperatur von $5-10^\circ$ der Krystallisation. Es hatten sich große, rhombische Krystalle von hexagonalem Habitus abgeschieden, die nach 3 Tagen abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen, zerkleinert, bei 100° im Lufttrockenschrank getrocknet und gepulvert wurden. Ihr Gewicht betrug 5.697 g.

0.6229 g der gepulverten Krystalle gaben beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0.622 g K_2SO_4 . Eine Lösung von 0.9596 g Subst. färbte sich nach Zusatz von Phenol-phthalein und einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -Kalilauge rot. Die erhaltenen Krystalle bestanden somit aus reinem K_2SO_4 , das noch Spuren von Feuchtigkeit enthielt.

Dialyse der wäßrigen Lösung von saurem Natriumsulfat und normalem Natriumsulfat.

Das aus dem Handel bezogene Natriumbisulfat enthielt 62.1 % SO_4 als saures Salz und 8.14 % SO_4 als Neutralsalz und entsprach der Zusammensetzung: 77.66 % NaHSO_4 , 12.05 % Na_2SO_4 , 10.29 % Feuchtigkeit. Dieses als Natrium bisulfuricum purissimum crystall. bezeichnete Salz enthielt also erhebliche Mengen normales Sulfat. Im Verlauf der weiteren Arbeit findet diese Erscheinung eine einfache Erklärung.

Um es in reines NaHSO_4 überzuführen, löste ich es in Wasser, gab dieser Lösung die dem Fehlbetrag entsprechende Menge Schwefelsäure zu und versuchte die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen. Bei der Darstellung des Kaliumbisulfates erhielt man nach diesem Verfahren einen trocknen Rückstand von krystallinischem Bisulfat. Im Gegensatz dazu wurde der Rückstand der Natriumbisulfatlösung auf dem Wasserbade nicht fest und krystallinisch, obwohl bereits Gewichtskonstanz bestand. Deshalb erhitzte man ihn über freier Flamme unter Umrühren weiter, wobei bei einer konstanten Temperatur von $135-140^\circ$ unter lebhaftem Schäumen Wasserdampf entwich. Als dieses Aufbrausen nachgelassen hatte und die Temperatur

der Schmelze zu steigen begann, beendete man das Erhitzen und überließ das Produkt der Krystallisation. Die erhaltene Krystallmasse wurde gepulvert und analysiert.

1.1406 g Sbst.: 0.5908 g Na_2SO_4 . — 0.6279 g Sbst.: 45.75 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.
Gef.: 35% neutrales, 35% saures SO_4 .

Das Salz entspricht somit der Zusammensetzung: 87.53% reines NaHSO_4 , 12.47% H_2O . Es wurde zu den Versuchen verwendet.

Zu den Dialysen des NaHSO_4 und des Na_2SO_4 benutzte ich den bereits früher verwendeten kleinen Dialysator und auch dieselbe trennende Membran. Die Versuche fanden unter denselben Bedingungen wie bei KHSO_4 statt, und es wurden dialysiert: Lösungen von I. 5.6 g des analysierten Salzes = 4.902 g reinem NaHSO_4 , II. der 4-fachen Menge und III. der 16-fachen Menge von Versuch I, auf je 250 ccm Wasser.

Die Differenz des sauren und neutralen SO_4 in den Lösungen und den Diffusaten betrug nach den Dialysen im Mittel

bei Versuch I	0.2665 g,
» » II	1.075 »,
» » III	4.24 ».

Es steigt also die Differenz ziemlich gleichmäßig mit der Konzentration an, so daß ein größerer Einfluß der Konzentration auf den Grad der Umsetzung auch hier nicht ersichtlich ist.

Eine Lösung von 5.305 g Na_2SO_4 auf 250 ccm Wasser entsandte unter denselben Bedingungen in das Diffusat 1.0586 g SO_4 , also um 1.1399 g weniger als eine ebensolche Lösung der äquivalenten Menge Schwefelsäure (= 3.66 g). Hieraus würde sich nach Versuch I die Menge des in der Lösung vorhandenen Gemisches von H_2SO_4 und Na_2SO_4 berechnen ungefähr gleich 2.096 g, d. h. 42.76%.

Krystallisation der wäßrigen Lösung von saurem Natriumsulfat.

22.28 g des analysierten NaHSO_4 mit 12.47% H_2O löste ich auf 16.72 g Wasser unter Erwärmen und überließ diese Lösung (das sind 19.5 g NaHSO_4 : 19.5 g H_2O) mehrere Tage bei + 5 bis 10° der Krystallisation. Dabei hatten sich große, derbe, rhombische Krystalle ausgeschieden, die auf dem Saugfilter gesammelt, mit Wasser nachgewaschen, im Lufttrockenschrank bei 100° getrocknet (wobei sie zusammenflossen), dann gepulvert und analysiert wurden. 0.2813 g Sbst.: 2.748 $\frac{1}{10}$ -KOH-Lösung. — 0.5002 g Sbst.: 0.4763 g Na_2SO_4 ; hieraus 4.692% saures SO_4 und 30.88% Na. Die Zusammensetzung der Substanz ist gleich: 91.754% Na_2SO_4 , 5.867% NaHSO_4 und 2.38% H_2O . Die ausgeschiedenen Krystalle bestanden also hauptsächlich

aus normalem Natriumsulfat und zwar aus 1.544 g Na_2SO_4 und 0.099 g NaHSO_4 .

Ferner wurde eine Lösung von 22.1 g reinem NaHSO_4 in 22.1 g H_2O (die man erhielt durch Lösen von 25.25 g des analysierten Salzes in 18.95 g Wasser unter Erwärmen) auf 36.8 g auf dem Wasserbade eingedampft und ebenfalls mehrere Tage bei einer Temperatur von $+6$ bis 8° der Krystallisation überlassen.

Die dabei erhaltenen Krystalle enthielten 1.826 g Na_2SO_4 und 1.625 g NaHSO_4 .

Da sich somit aus der konzentrierten heißen Lösung von Natriumbisulfat beim Erkalten nicht reines Bisulfat ausschied, sondern zum Teil normales Sulfat, ist es erklärlich, daß das NaHSO_4 des Handels, wie die obige Analyse ergeben hatte, ebenfalls zum Teil aus normalem Sulfat bestand, da es ja wahrscheinlich auch aus wäßriger Lösung auskrystallisiert wurde.

Ausfällen einer wäßrigen Lösung von saurem Natriumsulfat mit Alkohol.

Von analysiertem Natriumbisulfat löste ich 20 g (= 17.506 g NaHSO_4) in 50 g Wasser und gab zu dieser Lösung allmählich unter Umrühren soviel Alkohol, als noch dadurch eine Trübung bewirkt wurde. Es waren hierzu 200 ccm Alkohol erforderlich. Das Gemisch überließ ich 2 Tage sich selbst, sammelte den Niederschlag auf einem Saugfilter, wusch mit Alkohol nach und ergänzte das mit dem Waschkohol vereinigte Filtrat mit Wasser auf 500 ccm.

Die Analyse des im Lufttrockenschrank bei 100° getrockneten Niederschlages hatte folgendes Ergebnis:

Eine Lösung von 0.8326 g des Salzes färbte sich auf Zusatz von Phenolphthalein und einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -KOH-Lösung sofort rot. Ferner röteten sich 5 ccm einer konzentrierten Lösung des Salzes mit 2 Tropfen alkoholischer Dimethylamino-azobenzol-Lösung (1 : 200) nicht. 0.5602 g der Substanz gaben beim Glühen 0.5598 g Natriumsulfat. Der Gewichtsverlust von 0.0004 g muß auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt zurückgeführt werden. Nach der Analyse bestand die durch Alkohol ausgefällte Substanz aus reinem Natriumsulfat. Der saure Anteil der Schwefelsäure des Bisulfats mußte als freie Schwefelsäure vollkommen abgespalten sein und sich im Filtrat finden. Das Filtrat enthielt noch 0.7376 g NaHSO_4 .

Durch Titration wurden im Filtrat gefunden	7.0040 g saures SO_4
auf das Natriumbisulfat im Filtrat entfallen	0.2949 » » »
daher enthielt das Filtrat an freier Schwefelsäure	<u>6.7091 g SO_4.</u>

Bei der Zerlegung von $17.506 - 0.7376 = 16.7684$ g NaHSO_4 würden 6.705 g SO_4 -Ionen als freie Schwefelsäure erhalten werden. Die gefundene Zahl stimmt somit mit der berechneten überein. Es waren daher von 17.506 g NaHSO_4 16.768 g in normales Sulfat und Schwefelsäure zerlegt worden und dies entspricht 95.79% . 4.21% verblieben in der Lösung und gingen mit der abgeschiedenen Schwefelsäure in das Filtrat über.

Während das Kaliumbisulfat erst durch wiederholtes Ausfällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol in normales Sulfat übergeht¹⁾, genügt beim Natriumbisulfat schon ein einmaliges Ausfällen. Hieraus darf natürlich nicht geschlossen werden, daß das Natriumbisulfat in wäßriger Lösung bereits vollkommen in normales Sulfat und freie Schwefelsäure sich umgesetzt hat.

Dialyse des sauren Kalium-*d*-camphorates.

5 g *d*-Camphersäure und 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge wurden auf 250 ccm Wasser gelöst und diese Lösung im kleinen Dialysator 6 Stunden gegen 500 ccm Wasser bei 20° dialysiert. Der Schmelzpunkt der verwendeten Camphersäure war 187° .

Ich bestimmte sowohl in der Vorlage als auch in der Lösung den sauren und den neutralen Teil der Camphersäure, den ersteren durch Titration eines Teiles der Flüssigkeiten mit $\frac{1}{10}$ -Kalilauge mit Phenolphthalein als Indicator, den neutralen durch Eindampfen eines anderen Teiles, Abrauchen des Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure und Wägen als Kaliumsulfat.

Die Lösung enthielt 1.9304 g sauren Anteil und 1.9209 g neutralen Anteil der Camphersäure.

Die Vorlage enthielt 0.5782 g neutralen Anteil der Camphersäure und 0.5696 g sauren Anteil der Camphersäure.

Die Differenz beträgt im Mittel 0.0091 g Camphersäure.

Es war also ein größerer Camphersäureanteil in der Lösung zurückgeblieben, als dem noch vorhandenen neutralen entsprochen hätte, während umgekehrt in der Vorlage der neutrale größer war als der saure. Dies Ergebnis läßt sich einfach erklären. Nicht dissoziierte Camphersäure dürfte die Membran zwar rascher passieren als das nicht dissoziierte Kaliumsalz. Dissoziierte Stoffe diffundieren aber nach Nernst²⁾ besser als nicht ionisierte, und da nun das normale Kaliumcamphorat stärker dissoziiert ist als die freie Camphersäure, so erscheint eine raschere Dialyse des ersteren wohl möglich.

¹⁾ Thoms und Sabalitschka, B. 50, 1227 [1917].

²⁾ Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl.), S. 401.

Dieser Gedanke sollte durch besondere Dialysen des Neutral-
salzes und der freien Säure bestätigt und das Resultat zur unge-
fähren quantitativen Ermittlung der Umsetzung des sauren Salzes
weiter verwendet werden.

Nach der 6-stündigen Dialyse einer *d*-Camphersäurelösung
1.25 : 250.0 unter denselben Bedingungen enthielt das Diffusat 0.1946 g
Camphersäure. Wurde diese Lösung ebenso dialysiert, nachdem aber
die Säure durch Kalilauge genau neutralisiert war, so gingen in das
Diffusat 0.2152 g Camphersäure als normales Kaliumcamphorat über.
Die Differenz beträgt somit 0.0206 g Camphersäure. Hieraus würde
sich ergeben, daß von den 5 g Säure der obigen Bicamphoratlösung
dort ungefähr 1.04 zu gleichen Teilen als Normalsalz und als freie
Säure enthalten sind. Die freie Säure würde also ungefähr 13.13 %
oder ungefähr den achten Teil der als saures Salz gebundenen Säure
betragen.

Ausschüttelung der wäßrigen Lösung von sauren Kalium-
d-camphorat mit Äther.

Durch folgende Versuche sollte ein weiterer Hinweis auf den
Grad der Umsetzung des sauren Kalium-*d*-camphorates in wäßriger
Lösung zu Normalsalz und freier Säure erhalten werden.

Da eine stärkere Hydrolyse der camphersauren Alkalien das
Resultat trüben könnte, untersuchte ich zuerst das Kaliumcamphorat
daraufhin. 400 ccm einer $\frac{1}{200}$ Mol. des normalen Camphorates in
100 ccm enthaltenden Lösung schüttelte ich im Scheidetrichter mit
150 ccm Äther, der mit Wasser gesättigt war, kräftig durch. Der
Äther hinterließ beim Verdunsten auf dem Wasserbade in einer Glas-
schale einen Rückstand von 0.0012 g, der Lackmuspapier rötete. Es
war somit tatsächlich Camphersäure in den Äther übergegangen, aber
nur $\frac{1}{3500}$ der angewandten Säuremenge. Die Hydrolyse des Alkali-
Camphorates ist nicht so bedeutend, daß sie bei den Versuchen stören
könnte. Ferner schüttelte ich eine Lösung von $\frac{1}{200}$ Mol. des sauren
Kaliumcamphorates (= 1.001 g Camphersäure) in 100 ccm Wasser mit
100 ccm mit Wasser gesättigten Äthers kräftig im Scheidetrichter
durch. Der Äther wurde sodann verdunstet, der Rückstand mit
Wasser aufgenommen und mit Phenol-phthalein und $\frac{1}{10}$ -Kalilauge
titriert, ebenso die ausgeätherte Lösung. In den Äther waren über-
gegangen 0.3677 g Camphersäure, in der wäßrigen Lösung verblieben
0.1325 g Camphersäure. Eine Lösung von 0.25 g *d*-Camphersäure
(= $\frac{1}{800}$ Mol.) in 100 ccm Wasser gab beim Schütteln mit 100 ccm
Äther, der mit Wasser gesättigt war, 0.237 g Säure an diesen ab.
Wurde die wäßrige Lösung vor dem Ausäthern mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefel-

säure versetzt, so gingen in den Äther über 0.2374 g Säure; wurde sie mit 0.1462 g Natriumchlorid versetzt, so gingen 0.2377 g Säure über. Durch die Gegenwart der gleiche Ionen gebenden Schwefelsäure oder des aussalzend wirkenden Natriumchlorids wird also der Übergang der freien Säure in den Äther nicht wesentlich erhöht, so daß auch von den Camphoraten ein erheblicher Einfluß beim Ausäthern nicht erwartet werden konnte. Die bei den obigen Versuchen unter Zusatz von Schwefelsäure erhaltenen Zahlen, die gerade Mittelwerten entsprechen, wurden folgender Berechnung zugrunde gelegt. Es waren bei der Ausschüttelung der Lösung des sauren Kaliumcamphorates 0.3677 g Camphersäure in den Äther übergegangen. Nach der Gleichung $0.2374 : 0.01281 = 0.3677 : x$; $x = 0.0198$ müßte in der wäßrigen Lösung nach dem Ausäthern noch 0.0198 g freie Camphersäure enthalten sein. Im ganzen enthielt die Lösung da noch $1.001 - 0.3677 = 0.6333$ g Camphersäure. $0.3677 + 0.0198 = 0.3875$ g der Säure müssen als Normalsalz gebunden sein, also verbleiben noch $0.6333 - (0.3875 + 0.0198)$ Säure für das saure Salz, d. h. 0.2260 g. Nach dem einmaligen Ausäthern verteilt sich somit die in der wäßrigen Lösung gebliebene Menge der Camphersäure zu 0.2260 g auf saures Salz, zu 0.3875 g auf Normalsalz, zu 0.0198 g auf freie Säure.

Trotz der Anwesenheit der großen Menge von Normalsalz ist ungefähr der elfte Teil, nämlich 8.8 % der im sauren Salz enthaltenen Säuremenge als freie Säure in der Lösung existenzfähig.

Natürlich können diese Zahlen nicht absolut zutreffend sein, da die Methode, durch die sie gewonnen wurden, keineswegs als fehlerfrei zu betrachten ist. Dennoch gestattet diese Arbeitsweise, ungefähr die Umsetzung des sauren Salzes quantitativ zu fassen.

Der durch das Ausäthern gefundene Wert von 8.8 % entspricht der Verteilung der Camphersäure zwischen freier Säure und saurem Salz bei Gegenwart großer Mengen Normalsalz. Er ist geringer als der durch die Dialyse berechnete zwar mit Fehlern behaftete Wert von 13.13 %. Dies läßt sich daraus erklären, daß die Anwesenheit von großen Mengen Normalsalz die Umsetzung des sauren Salzes zurückdrängt, wie auch nach dem chemischen Gleichgewicht wohl verständlich ist.

Krystallisation der wäßrigen Lösung von saurem Kalium-*d*-camphorat.

Jungfleisch und Landrieu¹⁾ hatten bereits beim freiwilligen Verdunsten einer wäßrigen Lösung von saurem Camphorat die Aus-

¹⁾ C. r. 157, 826; 158, 445.

scheidung von Krystallen reiner Camphersäure beobachtet. Ich habe bei der Nachprüfung diese Angaben bestätigt gefunden.

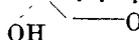
5 g Camphersäure wurden mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge auf 250 ccm Wasser gelöst, diese Lösung von saurem Kaliumcamphorat auf 180 ccm eingedampft und auf dem Wasserbade zur Krystallisation allmählich erkalten lassen. Dabei schieden sich schöne Krystalle ab, die ich auf einem Saugfilter sammelte, mit Wasser nachwusch, im Exsiccator über Schwefelsäure trocknete und analysierte. 0.3423 g dieser Substanz hinterließen beim Glühen einen Rückstand von 0.0001 g. 0.2319 g neutralisierten 23.13 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge. Diese entsprechen 0.2315 g reiner Camphersäure. Somit bestanden die ausgeschiedenen Krystalle aus reiner Camphersäure. Sie betrug 0.8593 g.

In den Bereich meiner Versuche habe ich noch eine Anzahl anderer saurer Salze gezogen. Zur weiteren Ausdehnung dieser Untersuchungen regte der Gedanke an, daß durch das Studium des Zustandes in wäßriger Lösung bei einer größeren Zahl von sauren Salzen die bei der Umsetzung herrschenden Gesetzmäßigkeiten erkennbar werden. Soweit sich bisher das Ergebnis dieser Arbeit beurteilen läßt, dürfte man diesem Ziele ziemlich nahe gekommen sein, worüber in kurzem berichtet werden soll.

72. Karl v. Auwers und Anna Heinze:
Über die Konstitution der aliphatischen γ -Ketonsäuren und
der aromatischen *o*-Aldehydo- und *o*-Keto-carbonsäuren
sowie deren Derivate.

(Eingegangen am 22. Januar 1919.)

Für alle Säuren mit der Atomgruppierung $\cdot\text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOH}$
 kommen bekanntlich auch die isomeren Symbole $\cdot\text{C} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}$ in Be-



tracht, und ebenso erhebt sich bei ihren Derivaten die Frage, ob sie sich von der Keton- oder von der Oxy-lacton-Formel ableiten. Auf rein chemischem Wege läßt sich das Problem nicht restlos lösen, da man bei allen Umsetzungen dieser Verbindungen mit Zwischenreaktionen und Atomverschiebungen rechnen muß. Wir haben daher versucht, wieweit sich mit Hilfe der Spektrochemie eine Entscheidung erzielen läßt.