

ich nicht veranlasst durch Wroblevsky's Versuche über Bromtoluole warten möchte, bis jene Versuche ausführlicher veröffentlicht und bestätigt worden sind.

Ich glaube nach dieser Auseinandersetzung wird mir jeder unbefangene Chemiker zugeben, dass sich Ladenburg seine ganz unnütz gereizte Vertheidigung, auf deren Schlusssatz ich gar nicht eingehen will, da ich sonst sehr unhöflich werden müsste, wenigstens in dieser Form hätte ersparen können.

Göttingen. den 28. Januar 1876.

44. Julius Thomsen: Die Neutralisationsphänomene der Phosphorsäure.

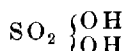
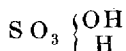
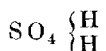
(Eingegangen am 28. Januar 1876.)

Die Neutralisationsphänomene der Ortho-Phosphorsäure sind vor Kurzem von HH. Berthelot und Louguin in einer thermischen Untersuchung unterworfen worden (Compt. rend. 81). Die Resultate derselben bestätigen nicht allein die von mir im Jahre 1869 (Pogg. Ann. 140, 90) erreichten Zahlenwerthe, sondern auch die von mir damals aus den Versuchen abgeleitete wahrscheinliche Constitution der Phosphorsäure. Die letztgenannte Uebereinstimmung scheint den geehrten Verfassern entgangen zu sein.

Sie schliessen aus ihrer Untersuchung, dass die 3 Aequivalente der Base in verschiedener Art mit der Phosphorsäure verbunden sind: das erste nach Art der alkalischen Nitrate und Chlorüre, das zweite nach Art der Carbonate und Borate, das dritte nach Art der Alkoholate.

Dieses ist aber ganz dasselbe Resultat, welches ich bezüglich der Constitution der Phosphorsäure aus meinen Versuchen zog. Es steht nämlich in der Abhandlung VIII (Pogg. Ann. 140, 536), in welcher ich die Resultate bezüglich der Neutralisationsphänomene der Säuren zusammengestellt habe, folgendes:

„Die drei Gruppen, welche ich in der Classe der zweibasischen Säuren dargethan habe, und von welchen auch zwei sich in der Classe der dreibasischen Säuren wiederfinden, haben ihren wahrscheinlichen Grund in der verschiedenen Constitution der Säuren. In der That lässt sich für eine zweibasische Säure die Stellung der zwei durch Natrium ersetzbaren Atome Wasserstoff auf dreierlei Weise denken. Es lässt sich z. B. Schwefelsäurehydrat durch folgende drei Formeln darstellen:

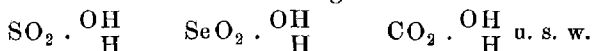


„Die erste Formel möchte die wahrscheinlichste sein, wenn die Säure eine Wasserstoffsäure wäre; die zweite Formel ist die wahrscheinlichste für eine Säure, dessen Anhydrid eine geringe Affinität zum Wasser zeigt; die dritte Formel ist endlich die Formel für eine zweibasische Hydroxylsäure.“

„Die durch die erste Formel ausgedrückte Constitution entspricht wahrscheinlich derjenigen einer der zweibasischen Wasserstoffsäuren: z. B. der Fluorsiliciumwasserstoffsäure und der Chlorplatinwasserstoffsäure

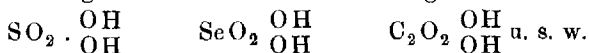


„Der zweiten Formel entspricht wahrscheinlich die schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure, Chromsäure und Borsäure, von welchen wenigstens die vier ersten sich leicht und von selbst in Anhydrid und Wasser spalten, so dass die Hydrate (die eigentliche Säure) für mehrere dieser Säuren kaum dargestellt sind. Es wären demnach

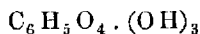


die rationellen Formeln dieser Säuren. Auch stimmt dieses ganz mit dem Verhalten der Homologen der Kohlensäure wie Glycolsäure und die übrigen Glieder der Milchsäurereihe, die wohl zweiatomige Säuren sind, aber gewöhnlich als einbasische auftreten, indem das zweite Wasserstoffatom sich nicht leicht durch Natrium, dagegen leicht durch Säure und Alkoholradicale ersetzen lässt.“

„Der dritten Formel entspricht dann die Schwefelsäure, Selen-säure, Oxalsäure und Weinsäure, deren Formeln dann übereinstimmend mit der gewöhnlichen Annahme die folgenden werden:



Die Analogie der dreibasischen Säuren mit den zweibasischen führt dann für die Citronsäure zur Formel



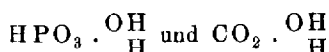
während die Formel für die drei Modificationen der Phosphorsäure die folgenden wären:



wodurch der thermische Unterschied der Citronsäure und der Säuren des Phosphors und Arsens sich erklären lässt in Einklang mit den herrschenden Ansichten der Chemie.“

Nachdem ich l. c. S. 503 dargethan hatte, dass in der Orthophosphorsäure und Arsensäure „die drei Atome Wasserstoff nicht denselben Werth haben, indem die zwei Atome sich weit leichter als das dritte Atom durch Metall ersetzen lassen, und dass diese Säuren demnach eher als zweibasisch-dreiatomige Säuren zu betrachten sind“,

zeige ich an der folgenden oben citirten Stelle, dass die Ortho-Phosphorsäure als zweibasische Säure nicht mit der Classe der stärkeren Wasserstoffsäuren oder derjenigen der Schwefelsäure und Oxalsäure verglichen werden kann, sondern mit derjenigen, welche die Kohlensäure, Borsäure u. s. w. enthalten, was ich deutlich durch die beiden Formeln



ausgedrückt habe. In der Orthophosphorsäure und der Arsensäure haben die drei Wasserstoffatome einen verschiedenen Werth; das eine ist näher an das Radikal der Säure geknüpft, die beiden anderen aber in der Art, wie bei der Kohlensäure u. s. w. gebunden. Es ist dieses ganz dasselbe Resultat, zu welchem die HH. Berthelot und Louguinin gelangten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1876.

45. R. Maly: Ueber die Aenderung der Reaction (in der Lösung eines Salzgemisches) durch Diffusion und die dadurch mögliche Erklärung beim Vorgange der Secretion von saurem Harn aus alkalischem Blute.

(Im Wesentlichen nach Versuchen von Hrn. Franz Posch.)

(Eingegangen am 1. Februar.)

Es war 1874 in Innsbruck die Aufgabe gestellt worden: es sollen endosmotische Versuche am Dialysator in dem Sinne gemacht werden, zu sehen, ob sich Salzlösungen finden lassen, die als Diffusat eine Flüssigkeit geben, in der das Verhältniss des Metalles zum Säurerest ein geändertes ist, worin also die Reaction eine andere geworden ist.

Solche Versuche an und für sich interessant, sollten namentlich eine gewisse experimentelle Grundlage für biologische Erscheinungen liefern, so z. B. für den bisher ganz unaufgeklärten Modus der Diffusion oder Abfiltration des Harns aus dem Blute. Die Carl Ludwig'sche Theorie der Harnsecretion erklärt in befriedigendster Weise die Harnabscheidung, indem sie annimmt, dass der Blutdruck, welcher auf der inneren Fläche der Gefässe des Glomerulus der Niere ruht, das gesammte Blutserum minus Eiweissstoffe und Fette durch die feinen Gefässwandungen in die Harncanälchen treibt, und dass zwischen dem Inhalt dieser Harncanälchen und dem Blut in den umspinnenden Capillaren ein weiterer Austausch von den krystalloiden Plasmabestandtheilen stattfindet, der die ursprünglich durchgepresste Flüssigkeit zum Harn mache.

Diese längst fast allgemein angenommene C. Ludwig'sche Vorstellung, dass die Harnabsonderung ein Diffusionsprocess sei, wird