

414. Franz Hinteregger: Diffusionsversuche an Lösungen sauer reagirender Salzgemische.

[Aus dem Laboratorium von Prof. R. Maly in Graz.]
(Eingegangen am 11. August.)

Seit den berühmten Arbeiten von Graham sind die Einzelheiten der Hydrodiffusion vielfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen, indem man einerseits durch Diffusion von stationär concentrirt erhaltenen Lösungen die endosmotischen Aequivalente selbst zu bestimmen suchte, andererseits die ungleich schnelle Diffusion verschiedener Substanzen in der darstellenden Chemie oder Technik benutzte, oder indem man die Differenzen in der Zusammensetzung der zu diffundirenden und der diffundirten Lösungen für die Erklärung der Stoffvertheilung in den Organismen heranzog. Ein Fall der letzteren Art, auf den Maly¹⁾) ausführlich aufmerksam gemacht hat, besteht in der Möglichkeit, die Bildung saurer Flüssigkeiten resp. saurer Secrete aus nicht sauren, oder auch aus alkalisch reagirenden Mutterflüssigkeiten zu erklären. Es scheint sich nämlich ziemlich allgemein zu zeigen, dass die Säuren und sauren Salze schneller diffundiren als die neutralen Salze, so dass das Verhältniss von Base zu Säure im Diffusat ein anderes wird, als es in der ursprünglichen Flüssigkeit war. Mehrere solcher Beobachtungen sind schon in den Arbeiten Graham's²⁾) enthalten; so diffundirt z. B. Schwefelsäure schneller als Magnesiumsulfat, Salzsäure schneller als Kochsalz, Salpetersäure schneller als salpetersaures Natron. Aehnliche Versuche hat Posch³⁾) mit Gemischen von Mono- und Dinatriumphosphat angestellt, welche, wenn sie auch keine vollständige Uebereinstimmung zeigten, doch im Allgemeinen ein rascheres Diffundiren des sauren Phosphates ergaben.

Sehr zahlreiche Bestimmungen der relativen Diffusionscoefficienten bei gleichzeitiger Diffusion von zwei Salzen (welche entweder die Säure oder die Base gemeinsam hatten) hat Marignac⁴⁾) angestellt.

Da Marignac wesentlich einen anderen Zweck verfolgte, nämlich den, zu untersuchen, welche Beziehungen zwischen den relativen Coefficienten der gleichzeitigen Diffusion der zwei Salze und ihren Diffusionscoefficienten im getrennten Zustande obwalten, so wurden meist neutrale Salze und nur in wenigen Fällen Säuren mit in den Versuch gezogen. In den letzteren Fällen verhielten sich die mittleren Coefficienten der gleichzeitigen Diffusion von:

¹⁾ Untersuchungen über die Mittel zur Säurebildung im Organismus etc. Zeitschrift für physiologische Chemie I, 174.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 56 u. 129.

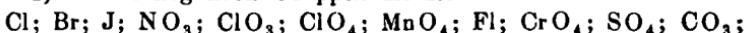
³⁾ Diese Berichte IX, 164.

⁴⁾ Gmelin u. Kraut I. Naumann's allg. u. physikal. Chem. S. 597.

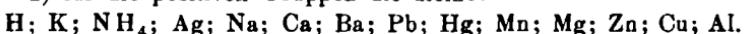
$$\begin{aligned} \text{H Cl : K Cl} &= 4.1 : 1 \\ \text{N}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5 &= 3.7 : 1 \\ \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 &= 2.1 : 1. \end{aligned}$$

Maignac stellte auf Grund seiner Untersuchungen den Erfahrungssatz auf, dass in den Verbindungen die einzelnen Basen und Säuren dieselbe Reihenfolge der Diffusibilität behaupten als im freien Zustande, und indem er sowohl für die negativen als positiven Radicale Reihen mit abnehmender Diffusibilität construirt, erhält er:

1) für die negativen Gruppen die Reihe:



2) für die positiven Gruppen die Reihe:



Hierin läge eigentlich schon die Lösung der Frage über das relative Diffusionsvermögen der Salze zu dem der in ihnen enthaltenen Säuren im freien Zustande, denn der Wasserstoff steht allen Metallen voran, aber gerade die Versuche mit Säuren sind sehr wenige, Gemische von freien Säuren und sauren Salzen oder von sauren und neutralen Salzen sind gar nicht in den Bereich der Untersuchungen gezogen, und die Versuche auf organische Säuren ebenfalls nicht ausgedehnt worden, so dass ich, um hierzu einen Beitrag zu liefern, an einer Reihe von Gemischen Diffusionsversuche anstelle, die in Folgendem hier mitgetheilt werden.

Versuche mit Kaliumsulfaten und Schwefelsäure.

Sofern nichts anderes angegeben, dienten zu den folgenden Diffusionsversuchen Kautschukringe, mit Pergamentpapier überspannt, als Aussengefäße flache Glasschalen. In den ersten zwei Versuchsreihen wurden Gemische von Schwefelsäure und saurem Sulfat, in der dritten solche von neutralem und neutralem Sulfat angewandt. Behufs der Analyse wurde in einer Portion die über das neutrale Sulfat vorhandene Säure mit Viertelnormalnatronlauge titriert und eine andere Portion im Platintiegel eingedampft, geglättet und mit kohlensaurem Ammon behandelt. Die sämmtlichen Zahlen bedeuten Procente der gelösten Substanzen, nicht der Lösung.

Versuch I. Lösung von saurem Kaliumsulfat und Schwefelsäure.

In der ursprünglichen Lösung waren auf 98.20 pCt. KHSO_4 1.79 pCt. H_2SO_4 , also ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure über das Monosulfat. Die Aussenflüssigkeit wurde anfänglich alle zwei, später alle vier Stunden gewechselt, und bei jedesmaligem Wechsel die zur Analyse nötige Menge von Innenflüssigkeit herausgenommen. Die Aussenflüssigkeit wurde bei diesem Versuche nicht analysirt.

	K ₂ SO ₄ pCt.	KHSO ₄ pCt.	H ₂ SO ₄ pCt.
ursprüngliche Flüssigkeit	—	98.20	1.80
Innenflüssigkeit in 2 Stunden . . .	7.50	92.48	—
- - - 4 - . .	16.89	83.10	—
- - - 6 - . .	28.42	71.57	—
- - - 10 - . .	35.78	64.32	—
- - - 14 - . .	42.94	57.05	—
- - - 18 - . .	69.02	30.97	—

Versuch II. Lösung von saurem Sulfat und Schwefelsäure.

Hierbei enthielt die ursprüngliche Lösung die Substanzen in dem Verhältniss von 64.05 pCt. KHSO₄ auf 35.94 pCt. H₂SO₄, also einen grossen Ueberschuss von freier Schwefelsäure. In den Dialyseator wurden 150 ccm der Lösung gebracht, während das Aussenwasser 300 ccm. betrug.

In Intervallen von 2 Stunden wurde die Aussenflüssigkeit erneuert, und dann sowohl Innen- als Aussenflüssigkeit analysirt.

Zur grösseren Sicherheit wurde bei dieser Reihe das Kalium nicht nur als Sulfat, sondern auch als Kaliumplatinchlorid gewogen, und aus beiden Bestimmungen das Mittel genommen.

Ursprüngliche Lösung:

$$\text{KHSO}_4 = 64.05 \text{ pCt.}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 35.94 -$$

Innenflüssigkeit nach 2 Stunden : Aussenflüssigkeit nach 2 Stunden :

$$\text{KHSO}_4 = 69.25 \text{ pCt.} \quad \text{KHSO}_4 = 32.61 \text{ pCt.}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 30.74 - \quad \text{H}_2\text{SO}_4 = 67.38 -$$

Innenflüssigkeit nach 4 Stunden : Aussenflüssigkeit nach 4 Stunden :

$$\text{KHSO}_4 = 71.50 \text{ pCt.} \quad \text{KHSO}_4 = 58.13 \text{ pCt.}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 28.49 - \quad \text{H}_2\text{SO}_4 = 41.86 -$$

Innenflüssigkeit nach 6 Stunden : Aussenflüssigkeit nach 6 Stunden :

$$\text{KHSO}_4 = 80.12 \text{ pCt.} \quad \text{KHSO}_4 = 68.83 \text{ pCt.}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 19.87 - \quad \text{H}_2\text{SO}_4 = 31.16 -$$

Versuch III. Lösung von neutralem und saurem Sulfat.

Nachdem die beiden vorstehenden Reihen gezeigt haben, dass die Innenflüssigkeiten immer an Kalium reicher, und ärmer an Schwefelsäure wurden, wurde versucht an einem Gemisch, das sehr reich an neutralem und ärmer an neutralem Sulfat war, ersteres vollständig hinweg zu diffundiren, so dass die Innenflüssigkeit nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirte. Dies konnte zwar nicht erreicht werden wegen der nach einiger Zeit eintretenden, zu grossen Verdünnung der Flüssigkeit, aber die folgenden Zahlen zeigen doch, dass bei forcirter Diffusion der Gehalt der Innenflüssigkeit von 29.74 pCt.

K_2SO_4 auf 90.03 pCt. K_2SO_4 gesteigert werden konnte. Um solche forcirte Wirkung zu erreichen, wurde die Diffusion durch Anwendung von fliessendem Wasser als Aussenflüssigkeit beschleunigt und die dialysirende Fläche verdoppelt, was mit einem in folgender Weise construirten, übrigens keineswegs neuen Apparate erreicht werden konnte. Derselbe bestand aus zwei äusseren Holzrahmen, die mit Glasplatten versehen waren und aus drei inneren, je $1\frac{1}{2}$ cm starken Kautschukrahmen; zwischen den letzteren waren zwei ausgespannte Pergamentblätter eingeklemmt, wodurch drei parallelopipedische Räume entstanden, von denen der innere die zu dialysirende Flüssigkeit, die beiden äusseren das durch Röhrchen zu- und abfliessende Wasser aufnahmen. Durch Schrauben, welche die Rahmen aneinander pressten, war wasserdichter Verschluss hergestellt. Durch diese Anordnung des Versuches war die zu dialysirende Flüssigkeit an beiden Seiten von fliessendem Wasser umgeben und die Diffusion konnte mit doppelter Geschwindigkeit stattfinden.

Die Menge des beim Versuche den Apparat passirenden Wassers wurde gemessen und die Innenflüssigkeit nach je 4 Stunden analysirt.

Die zu dem folgenden Versuche angewandte Lösung enthielt 29.74 pCt. K_2SO_4 und 70.25 pCt. $KHSO_4$; natürlich konnte nur die Innenflüssigkeit analysirt werden.

Versuchsdauer in Stunden	K_2SO_4 pCt.	$KHSO_4$ pCt.	Liter Wasser passirten den Apparat
—	29.74	70.25	—
4	41.60	58.40	15
8	63.54	36.46	27
12 ¹⁾	75.75	24.24	34.5
16	90.03	9.97	53

Die vorstehenden 3 Tabellen geben das bestimmte Resultat, dass das Verhältniss von Säure und Base in den Diffusaten der angewandten Gemische ein anderes ist, als in der ursprünglichen Flüssigkeit, und zwar diffundirt freie Schwefelsäure schneller als das saure Sulfat, und letzteres schneller als das neutrale Sulfat.

Damit ist für die genannten Verbindungen das im positiven Sinne entschieden worden, was untersucht werden sollte. Aus meiner Versuchsreihe I. geht aber noch etwas anderes Erwähnenswerthes hervor, nämlich die Zersetzung des sauren Kaliumsulfates durch Wasser, ein Fall, den schon Graham bekannt hat, der aber in einer so progressiven Weise nie zur Anschauung gebracht worden ist. Die ur-

¹⁾ Die nach 12 Stunden stark verdünnt gewordene Lösung wurde eingeengt und der weiteren Dialyse unterworfen.

sprünghliche Flüssigkeit enthielt zufolge der Analyse mehr Schwefelsäure als das Monosulfat verlangt, daher kein Dikaliumsulfat. Nach 18 stündiger Diffusion sind in der Innenflüssigkeit 69.02 pCt. neutrales Disulfat und nur mehr 30.9 pCt. Monosulfat.

Wie haben wir uns nun diese Zersetzung vorzustellen? Es ist schon längst bekannt, dass bei der Bereitung des sauren Kaliumsulfates, selbst aus einer einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure enthaltenden, wässerigen Lösung zuerst immer neutrales Salz auskrystallisiert. Wir wissen ferner aus Berthelot's Untersuchungen, dass wenn man zu einer neutrales Kaliumsulfat enthaltenden Lösung ein zweites Aequivalent bereits verdünnter Schwefelsäure hinzufügt, eine Wärmeentwicklung nur dann stattfindet, wenn das ursprüngliche neutrale Salz in concentrirter Lösung vorhanden war, dagegen bleibt jede Wärmeentwicklung aus, wenn die Lösung des neutralen Salzes verdünnt ist. Aus diesem folgert Berthelot, dass das saure Kaliumsulfat als solches nur in concentrirter Lösung besteht, während es in verdünnter Lösung durch den Ueberschuss des Wassers dissociirt wird.

Das Resultat der Versuchsreihe I. setzt sich daher aus zwei Prozessen zusammen: 1) aus der Dissociation durch Wasser, 2) aus dem ungleichen Diffusionsvermögen von Säure und Salz.

Versuchsreihe mit Oxalsäure und Oxalaten.

Versuch IV. Ein Versuch mit Oxalsäure und Kaliumhydroxalat am Kautschukringdialysator gab folgendes nicht gleichsinnig verlaufenes Resultat:

Kaliumhydroxalat und überschüssige Oxalsäure.

	C ₂ HKO ₄ pCt.	C ₂ H ₂ O ₄ pCt.
ursprüngliche Flüssigkeit	93.92	6.07
Innenflüssigkeit nach 2 Stunden . .	94.86	5.13
- - 4 - ..	83.99	15.99
- - 6 - ..	93.22	6.78

Man sieht, dass nach Verlauf von 2 Stunden mehr Säure durchgegangen war, nach 4 Stunden dagegen das Verhältniss sich umgekehrt hatte, um nach 6 Stunden wieder den anfänglichen Verlauf zu nehmen. Ganz analoge Ergebnisse zeigten sich bei mehreren solcher Versuche.

Versuch V. Bei einer mit Natriumhydroxalat und überschüssiger Oxalsäure vorgenommenen Gefäßdiffusion, wobei in einem Glascylinder unter eine Schichte destillirten Wassers eine Lösung von 35.46 pCt. C₂HNaO₄ und 64.53 pCt. C₂H₂O₄ gebracht wurde, zeigte die

Analyse der oberen Hälfte der Flüssigkeit nach drei Wochen folgendes Resultat:

	C ₂ HNaO ₄ pCt.	C ₂ H ₅ O ₄ pCt.
ursprüngliche Flüssigkeit	35.46	64.53
obere Hälfte nach 3 Wochen	18.24	81.75

Während bei diesem letzten Versuche V. wie bei der Sulfatreihe die Säuremoleküle die grössere Beweglichkeit gegenüber dem Salze zeigen, ergiebt sich aus Versuch III. eine sprungweise Änderung in der Diffusion, die nur in Änderungen der Versuchsbedingungen ihre Ursache haben kann.

Aehnliches ist schon oft wahrgenommen und die Geduld mancher Versuchsansteller hart erprobt worden. So sind neben den vielen Versuchssreihen in der Arbeit von Posch, die die schnellere Diffusion des Monophosphates ergaben, solche, in denen nach einigen Stunden eine Umkehrung eintrat.

Harzer¹⁾ kommt nach zahlreichen Versuchen zu dem Schlusse, dass eine und dieselbe Membran bei öfterer Anwendung Modificationen zeigt, und dass durch Veränderungen, welche die Membran selbst erleidet, wesentliche Unterschiede herbeigeführt werden können.

Runeberg's Untersuchungen haben für die regellosen und widersprechenden Functionen der Membranen (Schafdarm) eine Ursache darin gefunden, dass die Membran unter dem Einflusse des Druckes mit der Zeit impermeabler wird, bei Entlastung dagegen wieder eine permeablere Beschaffenheit annimmt. Bei Runeberg's Arbeit hat es sich um grössere Drucke gehandelt, während bei den von mir angestellten Diffusionsversuchen von wesentlichen Druckveränderungen keine Rede sein konnte.

Es fällt daher diese Ursache der Membranänderung weg, indess scheint nur die Annahme übrig zu bleiben, dass gewisse Salze bei längerer Einwirkung, z. B. die Oxalate, Phosphate, die Membran in ihrem Dichtezustand zu ändern vermögen, während andere, wie die Sulfate, solche Änderungen nicht zu bewirken scheinen; freilich ist es trotzdem noch immer unklar, dass die Diffusate alternirend bald sährereicher, bald salzreicher sind.

Es sind aus diesem Grunde bei Substanzen der ersten Art zur Prüfung ihres relativen Diffusionsvermögens nur Gefäßdiffusionsversuche in Betracht zu ziehen. Unter solcher unbedenklicher Einschränkung gilt auch für die Oxalsäure (Versuch V.) eine schnellere Diffusion als für die Alkalioxalate.

¹⁾ Jahresbericht d. Chemie 1856, 11.

Versuche mit Natronphosphaten

wurden angestellt mit Mischungen von Mono- und Dinatriumphosphat; sie sind eine Fortsetzung der Versuche von Posch und geben daselbe Resultat, d. h. in den meisten Fällen (z. B. besonders schön in Versuch VI.) geht NaH_2PO_4 viel rascher durch die Membran als Na_2HPO_4 , während mitunter auch eine Diffusion im umgekehrten Sinne beobachtet wird. Behufs Analyse bestimmte ich das Gewicht des Glührückstandes $x \text{P}_2\text{O}_5 + y \text{Na}_2\text{O}$ eines gemessenen Volumens der Lösung und zog von demselben das in einer andern Portion mit Uranacetat titrirt P_2O_5 ab; die Differenz gab das Natron.

Versuch VI. Die ursprüngliche Lösung enthielt 39.62 pCt. Na_2O und 60.37 pCt. P_2O_5 . Die Aussenflüssigkeit wurde nach je einer Stunde untersucht, erneuert, und jedesmal auch eine Probe der Innenflüssigkeit analysirt.

Ursprüngliche Lösung:

$$\text{Na}_2\text{O} = 39.62 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 60.37 -$$

Innenflüssigkeit nach 1 Stunde: Aussenflüssigkeit nach 1 Stunde:

$$\text{Na}_2\text{O} = 39.93 \text{ pCt.} \quad \text{Na}_2\text{O} = 34.64 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 60.06 - \quad \text{P}_2\text{O}_5 = 65.35 -$$

Innenflüssigkeit nach 2 Stunden: Aussenflüssigkeit nach 2 Stunden:

$$\text{Na}_2\text{O} = 40.41 \text{ pCt.} \quad \text{Na}_2\text{O} = 32.50 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 59.58 - \quad \text{P}_2\text{O}_5 = 67.50 -$$

Innenflüssigkeit nach 3 Stunden: Aussenflüssigkeit nach 3 Stunden:

$$\text{Na}_2\text{O} = 42.62 \text{ pCt.} \quad \text{Na}_2\text{O} = 31.31 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 57.37 - \quad \text{P}_2\text{O}_5 = 68.68 -$$

Versuch VII. Die ursprüngliche Flüssigkeit enthielt 40.19 pCt. Na_2O und 59.81 pCt. P_2O_5 .

Versuch	Innenflüssigkeit		Dauer des Versuches	Bemerkung
	Na_2O pCt.	P_2O_5 pCt.		
a	38.76	61.23	2 Stunden	
b	40.29	59.70	2 -	im beschriebenen Apparat
c	30.68	69.31	5 -	

Da die analogen Versuche von Posch mit Natriumhippurat und freier Hippursäure keine vollständige Uebereinstimmung zeigen, so wurden dieselben wieder aufgenommen. Bei den Versuchen mit Hippursäure wurde dieselbe so bestimmt, dass von einer gemessenen Menge der Lösung der Trockenrückstand bestimmt, und dann nach dem Einäschen das Natrium als Sulfat gewogen wurde.

Die gemeinschaftlich für folgende drei Versuche angewandte Lösung enthielt 55.91 pCt. Natriumhippurat und 44.08 pCt. freie Hippursäure.

	Natriumbippurat pCt.	Hippursäure pCt.
a. Innenflüssigkeit nach 1 Stunde .	55.20	44.79
b. - - - 4 Stunden	54.85	45.14
c. ¹⁾ - - - 1 Stunde .	49.94	50.05

Die freie Hippursäure diffundierte also stets langsamer als das Salz.

Schliesslich wurden Diffusionsversuche mit dem Häutchen des Eies angestellt. Auf folgende Weise gelingt es leicht, das ganze Eibüschchen intact zu erhalten. Durch eine Öffnung an der Spitze des Eies saugt man mit einer Pipette den Inhalt desselben aus, und nachdem man es sorgfältig ausgewaschen, füllt man es mit verdünnter Salz- oder Essigsäure. Die durch das Häutchen diffundirende Säure erzeugt zwischen Membran und Schale eine so lebhafte Kohlensäureentwicklung, dass erstere gleichmässig abgehoben und wenn die Öffnung gross genug ist, zu derselben herausgetrieben wird. Eine solche Membran stellt durch ihre Zartheit der Diffusion wohl die geringsten Hindernisse entgegen.

Das osmotische Gleichgewicht auf beiden Seiten der Membran ist sehr schnell hergestellt und deshalb mussten schon nach sehr kurzer Versuchsdauer die Flüssigkeiten analysirt werden.

a. Ursprüngliche Flüssigkeit:

$$\text{Na}_2\text{O} = 39.02 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 60.97 -$$

Innenflüssigkeit nach $\frac{1}{4}$ Stunde : Aussenflüssigkeit nach $\frac{1}{4}$ Stunde :

$$\text{Na}_2\text{O} = 39.64 \text{ pCt.} \quad \text{Na}_2\text{O} = 36.93 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 60.35 - \quad \text{P}_2\text{O}_5 = 63.06 -$$

b. Ursprüngliche Flüssigkeit:

$$\text{Na}_2\text{O} = 40.19 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 59.81 -$$

Innenflüssigkeit nach $\frac{1}{4}$ Stunde : Aussenflüssigkeit nach $\frac{1}{4}$ Stunde :

$$\text{Na}_2\text{O} = 40.78 \text{ pCt.} \quad \text{Na}_2\text{O} = 38.17 \text{ pCt.}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 59.22 - \quad \text{P}_2\text{O}_5 = 61.89 -$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass übereinstimmend mit Marignac's Versuchen in den meisten Fällen die Säure schneller diffundierte als die Base, dass hierbei aber auch Störungen vorkommen können, wie die Versuche mit den Phosphaten gezeigt haben; ganz entgegengesetzt verhielt sich das Gemenge von freier Hippursäure und Natriumbippurat, was seinen Grund in der so verschiedenen Löslichkeit der beiden Körper zu haben scheint.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, Hrn. Prof. Dr. R. Maly für seine gütige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

¹⁾ Wurde bei 40—50° C. angestellt.