

	Versuch	$((C_9H_7N.HCl)_2 + PtCl_4$
C	32.27	32.23
H	2.65	2.38
N	4.48	4.17
Cl	31.45	31.75
Pt	29.20	29.45.

Die Ausbeute bei der Zinkstaubdestillation ist gut, ich fand sie bis zu 65 pCt. der theoretischen Menge. Ich unterlasse es einstweilen, die naheliegenden Beziehungen zwischen Kynurensäure und Chinolin auseinander zu setzen und hoffe in Bälde dieser Notiz eine ausführliche Mittheilung folgen lassen zu können, der ich auch die definitive Feststellung der Formel der Kynurensäure vorbehalte.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

#### 430. J. M. van Bemmelen: Ueber den Zustand der Alkaliphosphate in wässeriger Lösung.

(Eingegangen am 15. August.)

In diesen Berichten XI, 2230 schrieb ich: „In den verdünnten Lösungen alkalisch reagirender Salze kann man einen theilweise dissociirten Zustand annehmen (Borate, Phosphate und Carbonate), es scheint solches aus den calorimetrischen Bestimmungen von Thomsen und Berthelot hervorzugehen <sup>1)</sup>“. Wenn dem so ist, müssen die Diffusionserscheinungen einen schnelleren Durchgang des Natrons beim Salze  $Na_3PO_4$  anzeigen, während  $NaH_2PO_4$  unverändert diffundiren muss.

Bei  $Na_2HPO_4$  und  $NaH_2PO_4$  kann eine geringe Dissociation vorkommen.

Die Versuche wurden mit einem Dialysator gemacht, wie sie im hiesigen physiologischen Laboratorium bei Prof. Heynsius im Gebrauch sind <sup>2)</sup>. Bei allen Versuchen waren 100ccm Salzlösung im Dialysator und 1000ccm draussen.

<sup>1)</sup> In den landwirthl. Versuchstat. XXIII, S. 268 schrieb ich (August 1878) noch: „Ist es nicht wahrscheinlich, dass die Wärmemenge bei Bildung von  $Na_3PO_4$  aus  $Na_2HPO_4$  und  $NaOH$ , in verdünnter Lösung auch darum geringer ist als bei Bildung von  $Na_2HPO_4$  und  $NaH_2PO_4$ , weil einzelne Moleküle Natron frei bleiben. Vorläufige Diffusionsversuche haben mir eine Zersetzung des  $Na_3PO_4$  ergeben.“ (Irrthümlich steht hier  $Na_2HPO_4$ ). Diese Versuche waren schon veröffentlicht in der Dissertation von Hrn. P. H. B. Ingenhous. Leiden 1877, S. 51—55. Seitdem hat Hr. A. Kossel (der davon natürlich keine Kenntniss hatte) Diffusionsversuche veröffentlicht über  $Na_3PO_4$  und  $Na_2HPO_4$  im Maihefte dieses Jahrganges der Zeitschr. für physiol. Chemie III, S. 207—211.

<sup>2)</sup> Ein viereckiges Bäckchen aus Pergamentpapier, um einen Rahmen von Glasstäben befestigt, wobei die Diffusion sowohl von der Seite als durch den Boden stattfindet. Die Phosphorsäure wurde mit Uranlösung bestimmt und mitunter die

1)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  in Krystallen:

	Gefunden	Berechnet
$\text{H}_2\text{O}$	56.0	56.8
$\text{P}_2\text{O}_5$	18.58	18.68
$\text{Na}_2\text{O}$	24.30	24.47.

20 Moleküle des Salzes in Milligrammen ( $17^\circ\text{C}$ ., ausgekochtes Wasser innen und aussen, vor Kohlensäure geschützt).

Nach 1 Stunde<sup>1)</sup> waren diffundirt 12 pCt. des Phosphors

-	$1\frac{1}{2}$	-	-	15.5	-	-	-
-	2	-	-	$\pm 20$	-	-	-
-	$2\frac{1}{2}$	-	-	$\pm 24$	-	-	-

Gefunden im Diffusat

Nach 1 Stunde 1 Atom P auf 5.4

-	$1\frac{1}{2}$	-	1	-	P	-	5.1
-	2	-	1	-	P	-	4.7
-	$2\frac{1}{2}$	-	1	-	P	-	4.35.

Diese Zahlen beweisen, dass das Natron schneller diffundirt, und dass sich eine Menge  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bildet<sup>2)</sup>.

Diese Zahlen stimmen überein mit denen des Hrn. Kossel<sup>3)</sup>. Er erhielt nach

$\frac{1}{2}$ Stunde	1 Atom P	auf	6	Atom Na		
$2\frac{1}{2}$	-	1	-	P	-	4
5	-	1	-	P	-	3.5
$3\frac{1}{2}$	-	1	-	P	-	3.34
22	-	1	-	P	-	2.85

2) Saures Salz  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Es wurde bereitet durch genaue Mischung von titrirten Lösungen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und Phosphorsäure. 40 Mol. Salz in 100 ccm gelöst.

Bestimmung controlirt durch eine Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat. Die Natronbestimmung geschah als Chlornatrium nach Abscheidung der Phosphorsäure mit Bleiacetat, wobei ein langwieriges Auswaschen des Bleiphosphats sich als nothwendig erwies.

<sup>1)</sup> Es wurden 250 ccm zur Phosphorsäurebestimmung und 250 oder 500 ccm zur Natronbestimmung gebraucht. Daraus und aus Controleversuchen habe ich die Fehlergrenze der Zahlen auf höchstens 0.05 At. Natrium im Verhältniss zwischen 1 Atom Phosphor und den Natriumatomen bestimmt.

<sup>2)</sup> Hr. Ingenhoes erhielt im Jahre 1877 mit einem Graham-Dialysator, in welchem die Diffusion langsamer stattfindet

20 Mol. Salz	: 3 Stunden	1 Atom P	auf	5.5 Atom Na
20	- : 3	-	P	- 5 - Na.

<sup>3)</sup> Die Concentration seiner Lösung und Diffusionsfähigkeit seines Apparates scheinen zufälligerweise von den meinigen wenig verschieden gewesen zu sein. Aus seiner letzten Bestimmung vermute ich, dass er 24 Mol. Salz in 100 ccm Wasser gelöst hat.

Im Diffusat gefunden

Nach einer Stunde<sup>1)</sup> diffundierten 22.7 pCt. 1 Atom P auf 1.00 Atom Na  
 - zwei - <sup>2)</sup> - 32.5 - 1 - P - 1.00 - Na.  
 Flüssigkeit im Dialysator <sup>3)</sup> nach zwei }  
 Stunden ( $\pm 113$  ccm betragend) } 1 - P - 0.995 - Na.

Das Natriumdihydrophosphat bleibt also unverändert. Die Diffusion zeigt keine Bildung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und freier Phosphorsäure.

3) Bei  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  habe ich keine Dissociation nachweisen können, wiewohl ich die Diffusionszeit sehr kurz und die Lösung sehr verdünnt genommen habe.

5 Mol. Salz in 100 ccm Wasser gelöst:

nach $\frac{1}{4}$ Stunde diffundierten 4.3 pCt.	}	im Diffusat gefunden
- $\frac{1}{2}$ - - 8.4 -		
- 1 - - 15.0 -		

1 Atom P auf 2 Atom Na.

Die Flüssigkeit im Dialysator besass nach  $\frac{1}{4}$  Stunde noch genau die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (in 25 ccm gefunden 1.186 Atom P auf 1.187 Mol. Salz <sup>4)</sup>). Bei einer concentrirteren Lösung hat Kossel ebensowenig Zersetzung beobachtet.

4) Natriumammoniumphosphat,  $\text{Na.H.NH}_4.\text{PO}_4$ . Es war zu erwarten, dass das sogenannte *Sal mikrokosmicum* oder Phosphorsalz bei der Diffusion unverändert blieb, eine kleine Dissociation des Ammoniaks ausgenommen. Die Ammonsalze zeigen ja alle eine grössere oder kleinere Dissociation, bestimmt durch Dibbits mittelst Durchführung eines Wasserstoffstromes bei Temperaturen von 0° bis 50° (P. A. 150, S. 264).

Der Versuch bestätigte dieses.

Ein Salz aus der Fabrik von Schuchhardt (chlorhaltig) wurde umkrystallisirt unter Zufügung von etwas Ammoniak und tüchtig ausgewaschen. Von den noch etwas feuchten Krystallen wurden zwei Lösungen hergestellt und diese zur Controle analysirt.

	Erste Lösung	Zweite Lösung
	In 25 ccm gefunden	In 100 ccm gefunden
At. P	9.66	2.48 (2.45 als Magnesiumsalz)
Mol. $\text{H}_3\text{N}$	9.60	2.41
At. Na	—	2.45.

Das Salz war also rein.

Diffusionsversuche. 38.6 Mol. Salz in 100 ccm Wasser (von der ersten Lösung) im Dialysator.

<sup>1)</sup> Gefunden in 100 ccm 0.74 Atom P. In 200 ccm 1.47 Atom Na.

<sup>2)</sup> - 250 - 3.27 - P und 3.27 Atom Na.

<sup>3)</sup> - 10 - 2.88 - P. In 25 ccm 5.92 Atom Na.

<sup>4)</sup> Bestimmt als Natriumpyrophosphat durch Eindampfen der Lösung und Glühen.

	Gefunden im Diffusat		
	At. P	At. Na	Mol. $H_3N$
Nach einer Stunde diffundirten 13.8 pCt. des Salzes <sup>1)</sup> . . . . .	1	1	1.17
( $\pm 6\frac{1}{2}$ ccm Wasser nach innen gegangen)			
Nach zwei Stunden diffundirten 27.4 pCt. <sup>2)</sup> . . . . .	1	1	1.10
( $\pm 15\frac{1}{2}$ ccm Wasser nach innen gegangen)			
Hr. Ingenhoes hatte früher (1877) erhalten:			
26.3 Mol. Salz in 100 ccm Wasser gelöst nach drei Stunden . . . . .	1	1.04	1.08.

Die Resultate der Diffusionsversuche stehen also in Uebereinstimmung mit den calorischen Bestimmungen in verdünnter Lösung.

1 Mol. Phosphorsäure mit 1 Mol. NaOH 14.8 Mille calor.

1 -  $NaH_2PO_4$  - 1 - - 13.3 -

1 -  $Na_2HPO_4$  - 1 - - 6.9 -

was  $NaH_2PO_4$  und  $Na_3PO_4$  anbetrifft.

Das erste Salz ist beständig. Das dritte Salz wird nicht ganz gebildet. Man darf annehmen, dass in jedem Augenblick eine bestimmte Zahl Moleküle  $Na_3PO_4$  gebildet und wieder zersetzt wird, welche Zahl eine Function der Temperatur und der Wassermenge ist. Eine geringe Zersetzung des  $Na_2HPO_4$  durch Wasser bleibt möglich; durch Diffusion ist es noch nicht gelungen sie nachzuweisen. Beim Phosphorsalz wird in einer verdünnten Lösung ein geringer Theil des Ammoniaks frei. Dass nun eine Lösung des sauren Calcium-(Sr, Ba) phosphats,  $P_2O_5 \cdot CaO \cdot 2H_2O$ , sich bei Erwärmung theilweise zersetzt in  $P_2O_5 \cdot 2CaO \cdot H_2O$  und freie Phosphorsäure, oder dass die concentrirte Lösung allmählig bei gewöhnlicher Temperatur unlösliches Salz absetzt, findet darin seine Erklärung, dass dabei durch den Uebergang eines gelösten in einen festen Körper Wärme frei wird.

Leiden, Universitätslaboratorium.

#### 431. P. H. B. Ingenhoes: Ueber das Bestehen von Doppelsalzen in Lösungen (Bariumacetonitrat, Calciumacetoehlorür, und Bariumformionitrat).

[Mitgetheilt von J. M. van Bemmelen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Man konnte sich denken, dass Salze, welche aus einer mehrsäurigen Basis und zwei einbasischen Säuren entstehen, sich durch grössere Beständigkeit von gewöhnlichen Doppelsalzen unterscheiden würden, wie das mit einzelnen Salzen von mehrbasischen Säuren der Fall ist.

<sup>1)</sup> Gefunden in 100 ccm 0.537 Atom P. In 250 ccm 1.555 Mol.  $H_3N$ . In 250 ccm 1.33 Atom Na. In 250 ccm 1.27 Atom Na.

<sup>2)</sup> In 100 ccm 1.08 Atom P (nach beiden Methoden). In 250 ccm 2.987 Mol.  $H_3N$ . In 250 ccm 2.66 Atom Na. Die Ammoniakbestimmungen wurden durch