

	Gefunden im Diffusat		
	At. P	At. Na	Mol. H_3N
Nach einer Stunde diffundirten 13.8 pCt. des Salzes ¹⁾	1	1	1.17
($\pm 6\frac{1}{2}$ ccm Wasser nach innen gegangen)			
Nach zwei Stunden diffundirten 27.4 pCt. ²⁾	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.

¹⁾ 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.

²⁾ 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

Für Anhänger eines specifischen Unterschiedes zwischen sogenannten atomistischen und molekularen Verbindungen wäre die Beständigkeit solcher Salze gewünscht, insofern sie dafür eine Formel annehmen $M'' \cdot OR' \cdot OR'$. ($R' = \text{Säureradical}$).

Ich habe Hrn. Ingenhoes veranlasst, die Diffusion von Bariumacetat (Lucius) und Calciumacetochlorür (Fritsche) in Wasser zu untersuchen; ob sich dabei die Dissociation der Salze ergibt oder das Gegentheil. Dabei ist es Hrn. Ingenhoes gelungen, ein neues Salz zu bereiten: das Bariumformionitrat.

Nach Sachsse (Chem. Centr. 1874, 237) lässt sich aus Graham's Diffusionsversuchen ableiten, dass bei isomorphen Salzen mit gleichem Molekularvolum die Zahl der diffundirten Salzmoleküle umgekehrt proportional ist mit den Molekulargewichten. Es ist also wünschenswerth, dass die Salze, in die sich das Doppelsalz spaltet, nicht isomorph sind, oder dass ihr Molekulargewicht bedeutend differirt, sonst wäre es beschwerlich aus den diffundirten Mengen abzuleiten, ob das Doppelsalz sich in viel Wasser zersetzt oder bestehen bleibt. Bariumnitrat (Mol.-Gew. 261) krystallisirt regulär, Bariumacetat (Mol.-Gew. 255) in klinorhombischen Prismen, Bariumformiat (Mol.-Gew. 127) in orthorhombischen Prismen. Das M.-Gew. des Chlorcalciums (111) ist um 40 niedriger als das des Acetats (150) und die Krystallform ist verschieden. Ausserdem hat Graham gefunden, dass das Nitrat vom Barium schneller diffundirt als das Acetat (dieselbe Menge in 11.43 und 16.16 Tagen). Zweitens war es die Frage, ob die einzelnen Salze selber durch Wasser zersetzt werden. Chlorür und Nitrat des Bariums bestehen, wie bekannt, unzersetzt in wässriger Lösung. Aber beim Bariumacetat hat Dibbitts (P. A. 147, S. 195—245) beim Eindampfen der Lösungen Zersetzung beobachtet. Hr. Ingenhoes beobachtete dagegen, dass 10.15 und 20procentige Lösungen der drei genannten Doppelsalze beim Eindampfen keine Spur Säure abgaben, was Bariumformiat wohl that. Calciumacetochlorür, bis 160° erwärmt, gab einen Gewichtsverlust, der genau 5 g Wasser entsprach (40 pCt.; gefunden 40.1 pCt.), und sein Gewicht blieb unverändert, nachdem es wieder in Wasser gelöst und bei 165° eingetrocknet war. Zwei Dialysatoren von der alten Graham'schen Form (Diameter 14.7 cm) wurden benutzt. Aus den Untersuchungen ergab sich, dass sie unter einander ganz vergleichbare Resultate gaben und sich beim Gebrauch nicht änderten. Die geringen Aenderungen der Temperatur konnten keinen nennenswerthen Einfluss bei der angewendeten Verdünnung ausüben. Die Salpetersäure wurde nach der Methode von Harcourt bestimmt; die

Abdestilliren mit Kali und Auffangen in titrirter Schwefelsäure in einem Apparat, in dem ich Controlversuche ausgeführt habe, die bewiesen, dass eine Genauigkeit bis auf 0.03 Mol. H_3N erreicht wurde, angestellt.

Essigsäure nach der Methode von Wirtz (Dingler's P. J. 214, S. 312), die eine wenn auch nicht grosse Genauigkeit, doch auf $\frac{1}{2}$ pCt. übereinstimmende Zahlen gab. Bei allen Versuchen wurden 100 ccm in den Dialysator, 1000 ccm in das Gefäss gebracht. Die Salze wurden nach der Bereitung durch Analyse geprüft und rein befunden.

Bariumacetonitrat, krystallisirt:

		Gefunden		Berechnet		bei 100° getrocknet:	
						Gefunden	Berechnet
Bereitet nach Lucius	$C_2H_3O_2$	17.95	17.88	22.87	22.86		
	NO_3	18.42	18.78	24.08	24.03		
	Ba	41.3	41.5	53.58	53.10		
	$4H_2O$	21.72	21.82	—	—		

Calciumacetochlorür, krystallisirt:

	Berechnet	Gefunden
Ca	17.83	17.71
$C_2H_3O_2$	26.28	25.95
Cl	15.81	15.69
$5H_2O$	40.08	39.72

Es war bereitet aus heissen Lösungen von zweimal umkrystallisiertem und abgewogenen Calciumchlorür und Calciumacetat (mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt) durch Vermischen und Krystallisiren unter Abkühlung.

Bariumformioacetat. Hr. Ingenhoes bereitete dieses Salz durch Behandlung einer warmen, fast gesättigten Lösung von reinem Bariumformiat mit Bariumnitrat, bis von diesem Salze sich nichts mehr löste. Beim Abkühlen schied sich erst Bariumnitrat ab und aus der Mutterlauge kleine Krystalle des neuen Doppelsalzes.

	Gefunden	Berechnet
Ba	49.17	48.92
NO_3	21.89	22.14
CHO_2	16.05	16.07
$2H_2O$	12.77	12.86
	99.88.	

Die Salpetersäurebestimmung wurde mit Aluminium ausgeführt (Methode Koppeschaar); die Ameisensäurebestimmung nach Portes und Ruyssens ausgeführt. (Fresenius Zeitschrift XVI, S. 250.)

Wie aus der Tabelle ersichtlich, diffundirt Bariumacetonitrat genau wie ein Gemisch der zwei Salze, in dem Verhältniss von 1 Mol. Acetat auf 1.34 Mol. Nitrat. Das gilt auch vom Calciumacetochlorür und vom Bariumformionitrat. Das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeit von $Ca(C_2H_3O_2)_2$ und $CaCl_2$ bei verschiedener Stärke und verschiedener Zeit (in den Grenzen der Versuche) ist 1:1.56 Mol. Beim Doppelsalz ist 1:1.66 und 1:1.87 Mol. gefunden. Calciumacetat diffundirt langsamer als Bariumacetat.

Im Dialysator 100 ccm. Im Gefäss 1000 ccm Wasser.

	Menge Salz in 100 ccm gelöst	Dauer der Diffusion	Diffundirte Mengen der Salze	Verhältniss zwischen den diffundirten Mengen der zwei Salze
	Moleküle in Milligrammen	Stunden	Atome oder Moleküle (in Milligrammen)	Moleküle
I. Bariumnitrat	23	6	$\left\{ \begin{array}{l} 15.65 \text{ aus Dialysator I} \\ 16.15 \text{ - } \\ 15.64 \text{ - } \\ \text{Mittel } 15.78 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Acetat auf } 1.34 \text{ Nitrat} \\ \text{(einzelne Salze)} \end{array} \right\}$
II. Bariumacetat	23	6	$\left\{ \begin{array}{l} 11.69 \text{ aus Dialysator II} \\ 12.04 \text{ - } \\ 11.65 \text{ - } \\ \text{Mittel } 11.79 \end{array} \right.$	
III. Bariumacetatnitrat	24.8	3	$\left\{ \begin{array}{l} 13.07 \text{ At. Ba} = 26.07 \text{ Aeq.} \\ 15.24 \text{ Aeq. AcO} = 26.15 \text{ -} \\ 10.91 \text{ - NO}_3 \end{array} \right.$	
V. Calciumchlorür	46	3	$\left\{ \begin{array}{l} 22.42 \text{ At. Ba} = 44.84 \text{ Aeq.} \\ 19.00 \text{ Aeq. AcO} = 44.85 \text{ -} \\ 25.85 \text{ - NO}_3 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Acetat auf } 1.36 \text{ Nitrat} \\ \text{(Doppelsalz)} \end{array} \right\}$
VII. Calciumacetat	67	6	41.13	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Acetat auf } 1.56 \text{ Chlorür} \\ \text{(einzelne Salze)} \end{array} \right\}$
VIII. Calciumacetat	37	3	17.62	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Mol. Acetat auf } 1.56 \text{ Chlorür} \\ \text{(einzelne Salze)} \end{array} \right\}$
VIII. Calciumacetat	37	3	11.3	

	Menge Salz in 100 cem gelöst		Dauer der Diffusion		Diffundirte Mengen der Salze		Verhältniss zwischen den diffundirten Mengen der zwei Salze	
	Moleküle in Milligrammen		Stunden		Atome oder Moleküle (in Milligrammen)		Moleküle	
IX. Calciumacetochlorür . . .	{ 27.85		3		{ 5.15 At. Ca = 11.3 Aeq. 4.27 Aeq. AcO } = 11.39 - 7.12 At. Cl		{ 1 Mol. Acetat auf 1.66 Chlorür (Doppelsalz)	
			3½		{ 23.54 At. Ca = 47 Aeq. 15.94 Aeq. AcO } = 46 - 30.02 At. Cl		{ 1 Mol. Acetat auf 1.87 Chlorür (Doppelsalz)	
			3		10.18		{ 1 Mol. Formiat auf 1.17 Nitrat (Einzelne Salze)	
X. Bariumnitrat	23		3		8.79		{ 1 Mol. Formiat auf 1.17 Nitrat (Einzelne Salze)	
XI. Bariumformiat	23		3		{ Mittel 8.71 8.64		{ 1 Mol. Formiat auf 1.12 Nitrat (Doppelsalz)	
XII. Bariumformiat	23		3		{ 17.91 At. Ba = 35.82 Aeq. 16.85 Aeq. CHO ₂ } = 35.73 - 18.88 - Cl		{ 1 Mol. Formiat auf 1.12 Nitrat (Doppelsalz)	
XIII. Bariumformionitrat	46		3		{ 17.91 At. Ba = 35.82 Aeq. 16.85 Aeq. CHO ₂ } = 35.73 - 18.88 - Cl		{ 1 Mol. Formiat auf 1.12 Nitrat (Doppelsalz)	

Was schon durch Marignac beobachtet ist (Ann. Ch. Phys. II, p. 456), dass die Diffusion des Salzes mit der kleinsten Diffusion oft verzögert wird durch die Anwesenheit eines Salzes mit grösserer Diffusion, ergibt sich auch hier. Calciumacetat diffundirte langsamer beim Doppelsalze. Die Diffusion von Bariumacetat dagegen wird durch Bariumnitrat sehr wenig verzögert. Die Diffusion des Bariumnitrats wird durch das Bariumacetat nicht beeinflusst. In Versuch III und X diffundirten die gleichen Mengen Nitrat in derselben Zeit. (Siehe die Tabelle.)

Für die Bestimmungen wurden 300 oder 400 ccm der Flüssigkeiten genommen.

Auch wurden immer 300 ccm Flüssigkeit eingedampft, getrocknet, und das Gewicht des Residuums mit der Summe der bestimmten Bestandtheile (Oxyd und Säure) verglichen. Bis auf wenigen Milligramme stimmten beide Zahlen. Zum Beispiel:

In 300 ccm	1.0295 g	
Darin	0.3430 - AcO	gefunden ($\text{AcO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{OO}$)
	und 0.9404 - Ba	-
In einer anderen	} 0.4906 - NO_3	-
Menge von 300 ccm		
Summe	1.023 g	Differenz 6.5 mg.

Ich bemerke noch, dass die Diffusion nicht zu lange fortgesetzt wurde, so dass die Stärke der Lösung im Dialysator noch bedeutend von der äusseren verschieden war, wie man aus den gegebenen Zahlen sehen kann.

Es bestehen also diese Doppelsalze nicht in verdünnter Lösung; sie diffundiren in Wasser, wie getrennte Salze. Das Resultat stimmt mit den Diffusionsversuchen über Alaune, über Kalimagnesiumsulfat, Kalizinksulfat, Kalikupfersulfat, Kaliferrosulfat und die Doppelchlorüre von Zinnchlorid mit Chlorkalium und Chlorammonium. (N. van de Wal. Inauguraldissertation. Leiden 1869.) Ich erinnere daran, dass Favre und Valson die Nichtexistenz der Alaune in Lösung aus Versuchen über die Wärmeentwicklung, Berthelot die partielle Zersetzung vom sauren Kaliumsulfat durch Wasser, Favre und Valson die totale Zersetzung von $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2$ aus Dichtigkeitsbestimmungen bewiesen haben.

Es ist Hrn. Ingenhoes nicht gelungen, Bariumdoppelsalze aus höheren Fettsäuren (Butter-, Valerian-, Isobutter-, Isovaleriansäure) mit Salzsäure oder mit Salpetersäure zu bereiten; nur mit Essigsäure oder Ameisensäure. Ebenso wenig gelang es, ein Doppelsalz von Kalium- und Thalliumsulfat darzustellen; weder aus der Lösung von gleichen Molekülen beider, noch aus einer gesättigten Thalliumsulfatlösung, in die Kaliumsulfat, noch aus einer gesättigten Kaliumsulfatlösung, in die

Thalliumsulfat gebracht wurde, schieden sich Krystalle aus, welche die Zusammensetzung des Doppelsalzes hatten. Von Kaliumnatriumsulfat ist dasselbe bekannt. Ein Silbernatriumsulfat hat Swensson bereitet (Gmelin III, S. 967, letzte Ausgabe), aber es zersetzt sich durch Wasser.

Die Versuche beweisen, dass diese Doppelsalze in viel Wasser nicht bestehen und sich erst beim Eindampfen bilden, je nachdem das Wasser sich verringert. Eine atomistische Zusammensetzung anzunehmen, ($\text{Ba} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \searrow \text{O} (\text{NO}_2) \end{array}$ u. s. w.), ist hier also ganz bedeutungslos,

ebenso wie bei den Alaunen und bei anderen Doppelsulfaten von Monoxyden, um so mehr als Structurformeln für die Constitution der chemischen Verbindung, das heisst für ihr Gleichgewicht und den Widerstand, den sie zersetzenden Kräften entgegen stellen, keinen oder wenigstens keinen festen Werth haben.

Wird die Wassermenge vermindert, so mehrt sich die Menge der Moleküle des Doppelsalzes, die sich in einer bestimmten Zeit unter Wärmeentwicklung bilden, und allmählig scheiden sich Krystalle aus.

Damit steht in Einklang die Art ihres Entstehens in einer Lösung. Es muss ein gewisses Gleichgewicht entstehen zwischen Bariumacetat (oder Bariumformiat), Bariumnitrat und Wasser, wenn sich Moleküle des Doppelsalzes abscheiden können. Man muss darum das Bariumnitrat in eine warme, gesättigte Lösung des Acetats bringen. Dann bleiben gewisse Mengen Bariumacetat und Bariumnitrat gelöst, welche das Wasser in Anspruch nehmen, so dass dieses nicht mehr zersetzend auf die ausgeschiedenen Doppelsalzmoleküle einwirken kann. Besser gesagt: es bildet sich ein labiles Gleichgewicht zwischen den gelösten Salzen, den ungelösten Salzen und dem Wasser. (Vergleiche Guldberg und Waage, J. f. pr. Ch. 1879.)

Will man aus gleichen Molekülen das Doppelsalz bereiten, so müssen entsprechende Mengen der einzelnen Salze in Wasser gelöst und alles Wasser entfernt werden. Dass das Salz sich dann bildet, beweist die Krystallbildung und auch obiger Versuch, dass die Dissociation des Acetats (die beim Eindampfen einer Lösung von Barium- oder Calciumacetat sonst eintritt) beim Eindampfen der Doppelsalzlösung nicht stattfindet.

Eine nähere Untersuchung des Gleichgewichts bei der Bildung dieser Doppelsalze aus Lösungen wünsche ich mir vorzubehalten.

Leiden, Universitätslaboratorium.