

Die sichere Feststellung der Constitution dieser Verbindungen sowohl wie das Studium der Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte, cyclische Ketone und Ketonsäuren behalten wir uns vor, und bitten die Herren Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Basel. Universitätslaboratorium II.

741. Otto N. Witt und Kurt Ludwig:

Ueber ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Baryumnitrit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. N. Witt.)

Von den Salzen der salpetrigen Säure sind Kalium- und Natriumnitrit Gegenstand einer regelmässigen Fabrication. Sie sind daher zu billigem Preise und in beliebigen Mengen zugänglich. Das von der Farbenindustrie in gewaltigen Mengen verbrauchte Natriumsalz ist trotz seiner Hygroskopicität und ausserordentlichen Löslichkeit doch ein willig krystallisirendes Salz; es erweist sich daher schon in seiner gewöhnlichen technischen Form als ein recht reines Präparat, welches ausser wechselnden Mengen von Feuchtigkeit nur noch etwas Bleihydroxyd und Kochsalz als Verunreinigungen enthält. Von diesen ist das Kochsalz für die meisten Verwendungen belanglos, während sich das Bleihydroxyd meist schon beim ruhigen Stehen der wässrigen Lösung ausscheidet oder doch durch Einleiten weniger Blasen Kohlendioxyd leicht entfernt werden kann.

Im Gegensatz zu der leichten Zugänglichkeit dieser beiden Alkalisalze sind alle übrigen Nitrite mit alleiniger Ausnahme des schwer löslichen Silbersalzes kaum erhältlich. Da sie alle viel unbeständiger sind als die beiden Alkalisalze, so gelingt es nicht, sie in der für diese üblichen Weise durch Reducion der entsprechenden Nitrate bei hohen Temperaturen herzustellen. Schon die Nitrate der Erdalkalimetalle verhalten sich in dieser Hinsicht ganz anders als die Alkalinitrate. Die Temperaturen, bei welchen die Erdalkalinitrite in Stickoxyd und Metallsuperoxyd zerfallen, liegen tiefer als diejenigen, bei welchen die Nitrate dieser Metalle ihren Sauerstoff abzuspalten beginnen; es werden daher beim Erhitzen dieser Nitrate stets nur geringe Mengen von Nitrit in dem Glührückstand gefunden, welche zudem von dem vorhandenen, noch unzersetzten Nitrat nur sehr schwer getrennt werden können.

Da in Folge dieser Schwierigkeiten die Nitrite der Erdalkalien fast unzugänglich sind, so sind auch die übrigen Nitrite, welche man

am bequemsten aus ihnen durch Wechselerzsetzung mit den betreffenden Sulfaten gewinnen könnte, bisher nur ungenügend erforscht worden, obgleich sich von vielen derselben ein eigenartiges und mancher neuen Anwendung fähiges Verhalten erwarten lässt.

Erwägungen dieser Art sind die Ursache gewesen, dass wiederholt von verschiedenen Forschern Versuche zur bequemen Darstellung von Baryumnitrit unternommen worden sind, welches sich natürlich für die Wechselerzsetzung mit Sulfaten am besten eignen würde. Alle älteren Versuche dieser Art haben unbrauchbare Resultate ergeben. K. Arndt, welcher neuerdings eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht¹⁾, ist schliesslich, ebenso wie vor ihm schon Berthelot, dabei stehen geblieben, aus Natriumnitrit das unlösliche Silbernitrit herzustellen und dieses alsdann mit der berechneten Menge von Chlorbaryum umzusetzen. Da das als Nebenproduct entstehende Chlorsilber wieder aufgearbeitet werden kann, so ist das Verfahren auch in etwas grösserem Maassstabe durchführbar, und in der That hat die Firma E. Merck in Darmstadt ein nach dieser Methode hergestelltes, ziemlich reines Präparat in den Handel gebracht; doch war der Preis desselben selbstverständlich noch immer ein sehr hoher, wie denn auch eine wirkliche Fabrication nach diesem Verfahren als ausgeschlossen erscheinen musste.

Etwa um dieselbe Zeit, während welcher K. Arndt seine Untersuchung durchführte, veranlasste der Eine von uns Hrn. J. Matuschek zu Arbeiten in ähnlicher Richtung, deren Resultat etwas später veröffentlicht wurde²⁾. Nachdem auch Matuschek die Unbrauchbarkeit aller früher bekannt gewordenen Methoden zur Darstellung von Baryumnitrit experimentell bestätigt hatte, gelangte er schliesslich zum Ziel durch Anwendung eines Verfahrens, welches der in der Technik gebräuchlichen Methode der Ueberführung des Chilesalpeters in Kalisalpeter nachgebildet ist, indem er äquimolekulare Mengen von käuflichem Natriumnitrit und Chlorbaryum mit wenig Wasser übergoss und die aus diesem Gemisch nach einander auskrystallisirenden Salze trennte und durch vorsichtiges Waschen und mehrfaches Umkrystallisiren reinigte. Auch dieses Verfahren führt zu einem brauchbaren Präparat, aber es ist mühsam und umständlich, und die von Matuschek angegebene schliessliche Ausbeute von bis zu 78 pCt. der Theorie an noch unreinem Salz ist nur bei Verarbeitung aller Ausscheidungen, Waschwässer und Mutterlaugen in recht zeitraubender Arbeit zu erzielen. Eine Verbesserung und Vereinfachung des Verfahrens war aus

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 341 [1901].

²⁾ Chem. Industrie 25, 207 [1902].

der Untersuchung der bei der Umsetzung von Natriumnitrit und Chlorbaryum sich abspielenden Vorgänge zu erhoffen

Vermengt man die mit Hülfe von möglichst wenig siedendem Wasser hergestellten Lösungen äquimolekularer Mengen von Natriumnitrit und Chlorbaryum, so findet eine Ausscheidung statt, und das Gleiche geschieht, wenn man, wie Matuschek verfuhr, die gemengten Salze mit einer geringen Menge siedenden Wassers übergießt und einige Zeit unter Umrühren erhitzt. Aber weder im einen, noch im anderen Falle besteht diese Ausscheidung aus Kochsalz, wie Matuschek es in Analogie mit dem Verfahren der Kalisalpeterfabrication ohne weiteres als selbstverständlich angenommen hat. Der auf dem Heisswasserfilter abgesaugte Niederschlag ist stark baryumhaltig, und sein Baryumgehalt beruht keineswegs bloß auf der zwischen den Kochsalzkrystallen eingeschlossenen Lauge. Der Niederschlag enthält fast die Hälfte des angewandten Chlorbaryums in der Form feiner, mit dem Kochsalz innig vermischter Kryställchen. In der abfiltrirten Lauge befindet sich natürlich eine entsprechende Menge von Natriumnitrit in unverändertem Zustande. Wie man auch das Verfahren umgestalten mag, man findet stets, dass die Wechselersetzung sich nur auf etwa die Hälfte der in Arbeit genommenen Salze erstreckt und alsdann stillsteht.

Sucht man nach der Ursache dieser seltsamen Erscheinung, so findet man dieselbe in der aussalzenden Wirkung, welche die in der Lösung vorhandenen Salze auf einander ausüben. Namentlich ist es das Chlorbaryum, welches von anderen, leichter löslichen Chloriden oder Baryumsalzen ausserordentlich leicht ausgesalzen wird. In diesem Sinne wirken die beiden, bei der Wechselersetzung des Chlorbaryums mit Natriumnitrit entstehenden Salze, das Kochsalz sowohl, wie das Baryumnitrit. Sobald sich daher von ihnen eine gewisse Menge gebildet hat, so wird der noch nicht in Reaction getretene Rest des Chlorbaryums vollständig unlöslich in der Flüssigkeit und scheidet sich mit dem bei der stattgefundenen Wechselersetzung gebildeten Kochsalz auf das innigste gemischt aus. Damit erreicht dann natürlich auch die Wechselersetzung ihr Ende.

Bei der diesem Verfahren als Vorbild zu Grunde gelegten Kalisalpeterfabrication liegen die Verhältnisse anders. Das hier benutzte Chlorkalium wirkt seinerseits aussalzend auf das in der Reaction entstandene Chlornatrium, weil es in der Hitze wesentlich löslicher ist als dieses. Es begünstigt also, so lange es noch vorhanden ist, den Fortgang der Wechselersetzung und die Ausscheidung des einen Productes derselben, anstatt, wie es im geschilderten Falle das Chlorbaryum thut, sich selbst dem Orte des chemischen Vorganges zu entziehen.

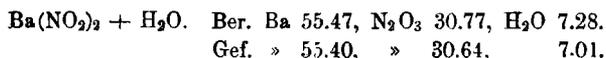
Mit dieser Erkenntniss der Ursache des ungünstigen Verlaufes der beabsichtigten Wechselzersetzung ergibt sich ohne weiteres auch das Mittel zur Beseitigung des Uebelstandes.

Dasselbe besteht darin, die reagirenden Salze nicht im molekularen Verhältniss, sondern in solchen Mengen zur Anwendung zu bringen, dass die Massenwirkung der in der Lösung vorhandenen Salze auf einander eine andere wird. Man benutzt zweckmässig das Doppelte der für die Umsetzung der angewandten Menge Chlorbaryum sich berechnenden Menge an Natriumnitrit. Dann wirkt dieses äusserst leicht lösliche Natriumsalz so stark aussalzend auf das in der Reaction entstehende Kochsalz, dass dieses sich ausscheidet, ehe es aussalzend auf das Chlorbaryum wirken kann. Mit seiner Entfernung aus der Flüssigkeit wird natürlich der Vorgang der Wechselzersetzung activirt. Noch ehe das Chlorbaryum von dem in immer grösserer Menge entstehenden Baryumnitrit ausgesalzen werden kann, ist es seinerseits durch die Wechselzersetzung aufgebraucht. Bei dieser Art des Arbeitens befindet sich das Chlorbaryum, solange es überhaupt noch als solches zugegen ist, stets in Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumnitrit, welches, weil es keines seiner Ionen mit dem Chlorbaryum gemeinsam hat, auch keinerlei aussalzende Wirkung auf dasselbe ausübt. Dagegen wirkt es in hohem Grade aussalzend auf das in der Wechselzersetzung entstehende Baryumnitrit, sodass dieses Salz sich beim Erkalten der von dem ausgefallenen Kochsalz abgesaugten heissen Lauge nahezu vollständig ausscheidet.

In seiner praktischen Durchführung gestaltet sich das auf die vorstehend entwickelten Principien aufgebaute Verfahren so, dass man, ebenso wie Matuschek es gethan hat, für eine Operation äquimolekulare Mengen von Chlorbaryum und Natriumnitrit abwägt und im trocknen Zustande gut mit einander vermengt. Als Lösungsmittel für dieses Salzgemisch aber benutzt man nicht reines Wasser, sondern die ziemlich concentrirte Lösung einer weiteren, der angewandten gleichen Menge von Natriumnitrit. Wir haben bei Beginn unserer Versuche 360 g 96-procentiges Nitrit in 1 L Wasser siedend gelöst und in diese Lösung das Gemisch von weiteren 360 g Nitrit und 610 g Chlorbaryum eingetragen. Die Wechselzersetzung vollzieht sich momentan, und das gebildete Kochsalz scheidet sich als grobes Krystallmehl ab, von welchem die heisse Lauge im Dampftrichter gut abgesogen wird. Beim Erkalten dieser Lauge scheidet sich das entstandene Baryumnitrit in schönen Krystallen vollständig ab. Um diese von der Mutterlauge möglichst zu befreien, ist die Anwendung einer guten Centrifuge sehr zu empfehlen. Mit Hilfe einer solchen erhält man eine unverdünnte Lauge, welche wiederum etwa 1 L beträgt und so ziemlich das gesammte überschüssig angewandte Natriumnitrit enthält. Sie

kann daher sofort wieder zum Sieden erhitzt und als Lösungsmittel für eine neue Partie des Gemisches aus Natriumnitrit und Chlorbaryum benutzt werden. Dies kann beliebig oft wiederholt werden, wobei man nur durch gelegentlichen Zusatz von etwas Wasser dafür sorgen muss, dass das Volumen der in dem Process circulirenden Lauge constant (für die angegebenen Salzmengen also 1 L) bleibt. Die Menge des in unseren Versuchen ausgeschiedenen Kochsalzes ist wiederholt bestimmt worden und betrug pro Operation 280–300 g, während theoretisch 292 g entstehen mussten.

Das aus der Centrifuge kommende Baryumnitrit haben wir in Parthien von je 1 kg aus je 300 ccm Wasser umkrystallisirt. Bei langsamem Erkalten der filtrirten, heissen Lösung scheidet sich das Baryumnitrit in sehr schönen, prismatischen Krystallen in einer Menge von 700 g pro Operation ab. Die abcentrifugirten Krystalle werden in gleicher Weise ein zweites Mal umkrystallisirt. Schon bei dieser zweiten Krystallisation wird ein völlig reines, namentlich auch absolut chlorfreies Product erhalten, wie sich aus den nachfolgenden Zahlen ergibt:



Der Krystallwassergehalt des Salzes kann nicht durch den Gewichtsverlust beim Erhitzen, sondern nur nach der Methode der organischen Elementaranalyse durch Absorption im Chlorcalciumrohr bestimmt werden, weil das Salz schon bei 115° unter Abgabe von Stickoxyd sich zu zersetzen beginnt. Aus dem gleichen Grunde kann man Lösungen des Salzes von höherer als der weiter oben für die Rekrystallisation angegebenen Concentration, deren Siedepunkt schon über der Zersetzungstemperatur des Salzes liegt, nicht längere Zeit im Sieden erhalten, ohne dass Zersetzung eintritt. Verdünntere Lösungen sind ebenso wie das Salz selbst vollkommen beständig. Das feste Salz ist, trotz seiner enormen Löslichkeit, garnicht hygroskopisch, sodass seine Anwendung sich überall da empfiehlt, wo es sich darum handelt, ein Nitrit von constanter Zusammensetzung zu verwenden, z. B. zur Herstellung von Normal-Nitritlösungen für die Maassanalyse oder für Diazotirungen, wenn man sich bei Letzteren die vorherige Titirung der Nitritlösungen ersparen will. Man kann auch mit Hilfe dieses Salzes sich sehr leicht Lösungen von Diazoverbindungen bereiten, welche frei von Mineralsalzen sind, indem man die betreffenden Amine in schwefelsaurer Lösung mit Hilfe von Baryumnitrit diazotirt und die erhaltene Lösung von dem ausfallenden Baryumsulfat abfiltrirt. Dies ist z. B. dann von Wichtigkeit, wenn man aus der erhaltenen Lösung die feste Diazoverbindung nach der Methode von

Griess durch Zusatz von Alkohol und Aether ausfällen will. Bei der Verwendung von Natriumnitrit, dessen hygroskopische Eigenschaften die Herstellung von Lösungen von bekanntem Gehalt durch blosses Auflösen abgewogener Mengen unmöglich machen, wird aus den Lösungen der Diazoverbindungen durch Alkohol und Aether stets das der angewandten Säure entsprechende Natriumsalz mitgefällt.

Besonders werthvoll aber ist das durch das beschriebene Verfahren so leicht zugänglich gewordene Baryumnitrit dadurch, dass es die Möglichkeit gewährt, beliebige andere Nitrite durch Wechselersetzung mit den entsprechenden Sulfaten herzustellen und zu untersuchen. Mittheilungen über derartige Untersuchungen, welche im hiesigen Laboratorium bereits in Angriff genommen sind, bleiben vorbehalten.

Bei einer grösseren Reihenfolge von Darstellungsoperationen, welche wir in der beschriebenen Weise unter steter Wiederbenutzung der Mutterlaugen durchgeführt haben, betrug die Gesamtausbeute an zwei Mal umkrystallisirtem, vollkommen reinem Salz 85 pCt. der Theorie, bezogen auf das angewandte Chlorbaryum. Dabei wurden die bei den Krystallisationen sich ergebenden Mutterlaugen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Oberflächenrührers abgedampft, von dem dabei sich ausscheidenden Kochsalz abgesaugt und das beim Erkalten krystallisirende Baryumnitrit dem direct erhaltenen hinzugefügt. Die an einer absolut theoretischen Ausbeute fehlenden 15 pCt. sind auf Rechnung der unvermeidlichen mechanischen Verluste beim Filtriren und Centrifugiren zu setzen. Sie würden beim Arbeiten in grösserem Maassstabe sich noch wesentlich verringern lassen, während sie andererseits bedeutend grösser werden würden, wenn man das Verfahren mit kleineren Mengen, als wir es gethan haben, ausführen und namentlich die Benutzung der beim Arbeiten mit so ausserordentlich leicht löslichen Verbindungen fast unentbehrlichen Centrifuge unterlassen wollte.

Techn.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.