

identisch erklären und daraus für diese die vorhin gewählte Formel eines Jodbleipolysulfides, $J.Pb.S_2.Pb.S_2.Pb.J$, ableiten.

Beim trocknen Erhitzen auf 100° färbt sich diese Verbindung ohne Gewichtsverlust schwarz und zeigt dann unter dem Mikroskop glänzend schwarze, rechteckig prismatische Krystalle. Bei höherer Temperatur sublimirt Jodblei gemischt mit etwas Schwefel, und es hinterbleibt eine graphitartig glänzende, feinschuppige Masse.

Um zu erfahren, welche Lichtarten die Bildung des rothen Jodbleipolysulfides und des analogen Chlorides am schnellsten herbeiführen, bedeckten wir die Gefässe der Reihe nach mit rothen, gelben, grünen und blauen Gläsern und fanden, dass in dieser Reihenfolge die Wirksamkeit der Sonnenstrahlen steigt, dass also Licht von kurzer Wellenlänge besonders günstig wirkt.

Ueber den Mechanismus des Vorganges lässt sich vermuthen, dass unter dem Einfluss der Lichtschwingungen primär theilweise freie Schwefelreste aus den Thiosulfat- oder Tetrathionat-Molekülen abgespalten werden, die sich secundär zu Polysulfidgruppen zusammenschliessen. Damit steht die Thatsache im Einklang, dass ein Zusatz von einigen Milligrammen Kaliumchlorat oder noch besser von Eisenchlorid die Reaction sichtlich beschleunigt.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass in den hier beschriebenen Fällen entgegen der Mehrzahl sonstiger Erfahrungen die Belichtung anders wirkt als eine Temperatursteigerung; denn im Besonderen die Chlorbleithiosulfatmischung liefert nur in der Kälte bei intensiver Bestrahlung das rothe Chlorbleipolysulfid, während in der Hitze schwarzes Schwefelblei ausfällt.

48. C. Harries und Wilhelm Haarmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester.

(Vorgetr. von C. Harries ind. Sitzung am 11. Jan. 1901; eingeg. am 13. Jan. 1904.)

Vor ca. 3 Jahren¹⁾ haben wir der Gesellschaft über Versuche berichtet, die darauf hienzielten, die Resultate, welche sich bei dem Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone ergeben hatten, zu verallgemeinern, also festzustellen, ob auch andere Systeme von Doppelbindungen als diejenigen der Ketone zur Addition von Hydroxylamin befähigt seien. Wir haben einige Beispiele aus

¹⁾ Vergl. Diss. von W. Haarmann, Berlin 16. März 1901.

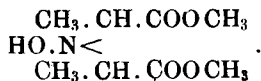
der Fettsäure gewählt, für die Klasse der Aldehyde das Acrolein und den Crotonaldehyd, für diejenigen der Säuren den Acrylsäureester. Da lange bekannt ist, dass ungesättigte Säuren Ammoniak anzulagern vermögen, so war es nicht besonders auffallend, dass der Acrylester Hydroxylamin addirt. Diese Untersuchungen sind bisher nicht publicirt worden, weil sie noch nicht abgeschlossen erschienen. Nach der Veröffentlichung des Hrn. Posner¹⁾ sehen wir uns indessen doch genöthigt, die Ergebnisse unserer Untersuchungen über ungesättigte Säureester mitzuthellen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Acrylsäuremethylester.

Es zeigte sich, dass bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Acrylsäuremethylester zwei Producte gebildet werden, und zwar kann aus ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung geschlossen werden, dass sie Anlagerungsproducte darstellen. Der eine Körper ist ölig und sehr zersetzlich. Seine Zusammensetzung wurde zu $\text{HO.N}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$ ermittelt; es muss also ein Molekül Hydroxylamin mit 2 Molekülen Acrylsäureester reagirt haben. In Anlehnung an die Erfahrung bei den ungesättigten Ketonen nehmen wir an, dass sich das Hydroxylamin in β -Stellung zum Carboxymethyl addirt hat:



es könnte natürlich auch folgendes Product entstanden sein²⁾:

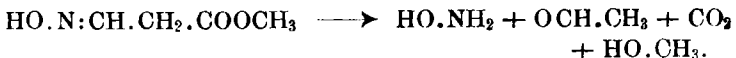


Nun lässt sich dieser Körper durch gelbes Quecksilberoxyd oxydiren, wobei Acrylsäureester abgespalten wird. Kocht man dann das Oxydationsproduct mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Hydroxylamin gebildet, und der stechende Geruch eines Aldehyds, den wir für den des Acetaldehyds ansprechen, tritt auf. Wir erklären die Reaction folgendermaassen:

Durch die Oxydation entsteht zuerst das Oxim des Halbaldehyds der Malonsäure, bezw. seines Esters:



Nach der Untersuchung von Wohl³⁾ zersetzt sich der Halbaldehyd der Malonsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Acetaldehyd:



¹⁾ Diese Berichte 36, 4305 [1903].

²⁾ Vergl. Posner, loc. cit.

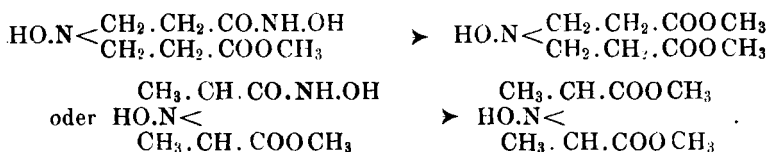
³⁾ Diese Berichte 33, 2760 [1900].

Hätte sich das Hydroxylamin an die α -Stellung zum Carboxymethyl angelagert, so müsste bei der Oxydation Brenztraubensäure entstehen. Einen strengeren Beweis haben wir seiner Zeit mit Rücksicht auf die Publicationen von Wohl zu führen unterlassen.

Das zweite Product, welches bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Acrylester entsteht, bildet sich folgendermaassen:



Es gelang uns, nachzuweisen, dass es ein Hydroxamsäureabkömmling des Hydroxylaminodiacrylsäureesters ist, indem es sich unter geeigneten Bedingungen in diesen unter Abspaltung von 1 Mol. Hydroxylamin überführen lässt:



Hydroxamsäure des Hydroxylaminodiacrylsäureesters.

Der Acrylsäuremethylester wurde nach dem Verfahren von A. Papendieck¹⁾ aus Allylalkohol durch Bromanlagerung, Oxydation zur Säure, Esterificiren und Bromabspaltung durch Reduction dargestellt.

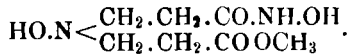
Auf 1 Mol. Acrylester liessen wir in methylalkoholischer Lösung 1 Mol. freies Hydroxylamin einwirken.

80.8 g salzsaures Hydroxylamin wurden in Methylalkohol gelöst, ebenso 26.7 g metallisches Natrium in einer anderen Portion Methylalkohol. Dann wurde unter Umschütteln die heisse Hydroxylaminlösung langsam zu der heissen Natriumlösung gegeben und nach dem Abkühlen mit Eis das entstandene Chlornatrium abgesaugt. Unter guter Kühlung wurden dann 100 g Ester zu der Hydroxylaminlösung gegeben. Es ist namentlich sehr auf gute Kühlung zu achten, da sich sonst die Lösung stark erwärmen und den Ester theilweise verseifen würde.

Nach 24 stündigem Stehen unter Luftabschluss wird die methylalkoholische Lösung im luftverdünnten Raume unter Hindurchleiten eines Wasserstoffstromes bei 40–50° bis ca. 100 ccm eingedampft, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, und weitere 24 Stunden sich selbst überlassen. Es schieden sich aus dieser Lösung 54 g Krystalle ab, die abgesaugt und durch 5–6-faches Umkrystallisiren aus sehr wenig kochendem Methylalkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute an reinem Körper betrug nur 17 g, da beim Umkrystallisiren durch Zersetzung viel verloren geht.

¹⁾ Diss. München 1892, S. 37–39.

Der Körper erwies sich durch die Analyse, sowie durch seine Reactionen und seine Zersetzung mit Säuren als Hydroxylamino-diacrylestermonohydroxamsäure,



Diese Verbindung krystallisirt in sternförmig gruppirten, perlmutterglänzenden Nadeln vom Schmp. 124°.

Doch drücken schon geringe Verunreinigungen den Schmelzpunkt ganz erheblich herab. Ein frisch dargestelltes Product zeigte nach 24-stündigem Stehen nur noch den Schmp. 120.5°.

Beim Aufbewahren tritt schon nach kurzer Zeit Gelbfärbung und schliesslich Zerfliessen ein.

Die Säure ist leicht löslich in Alkalien, Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in Aethylalkohol, unlöslich in Aether und Kohlenwasserstoffen.

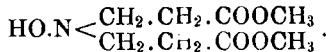
Ihre wässrige Lösung färbt sich beim Zufügen von Eisenchlorid dunkelroth. Beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit ammoniakalischer Kupferacetatlösung entsteht ein dunkelgrünes Kupfersalz, das sich jedoch nicht rein isoliren lässt. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme schnell reducirt.

0.1659 g Sbst.: 0.246 g CO₂, 0.1169 g H₂O. — 0.119 g Sbst.: 14.1 ccm N (23°, 745.5 mm). — 0.1939 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.1281 g H₂O. — 0.1145 g Sbst.: 13.4 ccm N (25°, 755 mm).

C₇H₁₄N₂O₅. Ber. C 40.78, H 6.80, N 13.59.

Gef. » 40.45, 40.98, » 7.83, 7.34, » 13.26, 12.96.

Hydroxylamino-diacrylsäuredimethylester,



Sowohl aus der von der Hydroxamsäure abfiltrirten als auch aus den beim Umkrystallisiren derselben erhaltenen Mutterlaugen wurde durch Versetzen mit methylalkoholischer, wasserfreier Oxalsäure nach 24-stündigem Stehen ein weisses Salz erhalten, dessen Ausbeute durch Fällen mit absolutem Aether noch bedeutend vermehrt wird, und das aus einem Gemisch von Hydroxylaminoxalat und oxalsaurem Hydroxylaminodiacrylester besteht. Beim Behandeln einer Lösung der Hydroxamsäure in Methylalkohol mit Acetylchlorid, oder beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine solche Lösung erhält man das salzsaure Salz des Hydroxylaminodiacrylesters neben salzsaurem Hydroxylamin.

Man reinigt die so erhaltenen Salzgemische, indem man sie in Wasser löst, mit Kaliumcarbonatlösung neutralisirt und mit festem Kaliumcarbonat

aussalzt. Nachdem man diese Operationen ausgeführt hat, schwimmt der Hydroxylaminodiacrylester als gelblich gefärbtes Oel auf der alkalischen Lösung.

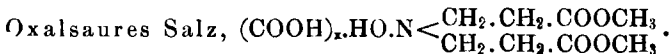
Diese Lösung wird ausgeäthert, wobei der Ester in den Aether geht, während das Hydroxylamin in der wässrigen Lösung bleibt. Die ätherische Lösung wird mehrfach durch ein trocknes Faltenfilter gegossen und mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich dann plötzlich das Oxalat ab, indem es die ganze Masse des Aethers mit seinen verfilzten, silberglänzenden Nadeln durchsetzt. Es wird abgesaugt und mit absolutem Aether nachgewaschen, um überschüssige Oxalsäure zu entfernen.

Die Ausbeute war folgende:

1. Aus der ursprünglichen Mutterlauge 14 g
2. Aus den vom Umkrystallisiren der Hydroxamsäure herstemmenden Mutterlauge 13 ».

Der freie Hydroxylaminodiacrylester, den man durch Eindampfen seiner ätherischen Lösung im Vacuum erhält, bildet ein gelblich gefärbtes, dickes Oel, das sich beim Destilliren im Vacuum unter Explosion zersetzt. Er reducirt Fehling'sche Lösung leicht in der Kälte und wird durch Eisenchloridlösung kaum nennenswerth gefärbt.

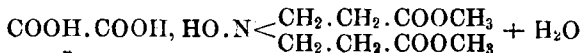
Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Körpers scheidet sich das salzsaure Salz als Oel aus, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Ein Pikrat konnte nicht isolirt werden. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Alkali nach Schotten-Baumann scheinen sich Benzoësäureester, Hydroxylamin und acrylsaures Natrium zu bilden. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid zersetzte sich der Körper vollständig.



Das oxalsaure Salz, dessen Darstellung oben beschrieben ist, besitzt den Schmp. 131—132° (Sint. 125°).

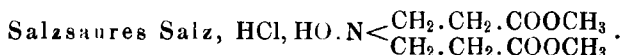
Ein Umkrystallisiren desselben ist nicht möglich, da sich hierbei oxalsaures Hydroxylamin abspaltet.

Die Analysen stimmen auf den Körper



0.2332 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.1286 g H₂O. — 0.1545 g Sbst.: 6.1 ccm N (22°, 753 mm). — 0.1787 g Sbst.: 0.253 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 750 mm).

COOH			
R.	+ H ₂ O.	Ber. C 38.34,	H 6.07, N 4.47.
COOH		Gef. » 38.44, 38.62, » 6.13, 6.21, » 4.43, 4.76.	



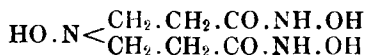
Versetzt man den durch Kaliumcarbonat aus dem Oxalat freigmachten, ausgeätherten und mehrmals durch ein trocknes Faltenfilter gegossenen Hydroxylaminodiacrylester vorsichtig in der Kälte mit Acetylchlorid, welches man ebenfalls mit absolutem Aether verdünnt hat, so fällt das salzsaure Salz als weisser Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Aether vierseitige, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 92° (Sint. 82°) bildet, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind.

Dasselbe Salz wird auch beim Versetzen der ätherischen Lösung des Esters mit Benzoylchlorid erhalten. Beim Eindampfen der vom salzsauren Salze abfiltrirten Lösungen bleiben Oele zurück, die sehr wahrscheinlich den Acetyl- resp. den Benzoyl-Körper darstellen. Beim Destilliren im Vacuum zersetzen sie sich jedoch vollständig. Auch wurden sie nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator nicht fest, so dass der Versuch, sie rein zu erhalten, aufgegeben wurde.

0.1805 g Subst.: 0.2653 g CO₂, 0.1143 g H₂O. — 0.2708 g Subst.: 13.6 ccm N (26°, 763 mm). — 0.1965 g Subst.: 0.1175 g AgCl.

C₈H₁₆NO₅Cl. Ber. C 39.75, H 6.625, N 5.797, Cl 14.7.
Gef. » 40.09, » 7.04, » 5.60, » 14.79.

Um eventuell die Dihydroxamsäure



zu erhalten, wurden folgende Versuche, die jedoch ergebnisslos verliefen, angestellt.

Behandlung des Hydroxylaminodiacrylesters mit Hydroxylamin.

1.24 g salzsaures Hydroxylamin wurden in methylalkoholischer Lösung mit einer Auflösung von 0.41 g metallischem Natrium in Methylalkohol zersetzt, das entstandene Chlornatrium abgesaugt und zu der Lösung 3.65 g Hydroxylaminodiacrylester gegeben. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit im Vacuum eingeengt. Aus ihr schieden sich Krystalle aus vom Schmp. 105—107° nach einmaligem Umkrystallisiren, Schmp. 116° nach zweimaligem Umkrystallisiren. Die Ausbeute war sehr gering.

Behandlung der Hydroxamsäure mit Hydroxylamin.

1.7 g salzsaures Hydroxylamin wurden auf die bekannte Weise mit 0.56 g Natrium in methylalkoholischer Lösung in Freiheit gesetzt und die vom Chlornatrium abgesaugte Flüssigkeit mit einer methylalkoholischen Lösung von 5 g Hydroxamsäure versetzt.

Nach längerem Stehenlassen und darauffolgendem Einengen im Vacuum schied sich ein Körper aus, der den Schmp. 105° nach einmaligem Umkrystallisiren besass:

Eine Vergleichung mit dem oben erhaltenen Producte ergab:

1. Körper aus Hydroxamsäure und Hydroxylamin Schmp. 105°,
2. Körper aus dem Ester und Hydroxylamin » 116°,
3. Ein Gemisch beider schmolz bei » 109°.

Aus der Thatsache, dass bei einem Gemisch beider keine starke Schmelzpunktsdepression eintrat, war zu schliessen, dass sich in beiden Fällen das gleiche Product gebildet hatte.

Da der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren stieg, und das Product ganz das Verhalten der Hydroxamsäure zeigte, so ist anzunehmen, dass in beiden Fällen die Monohydroxamsäure das Endproduct war.

Leider konnte der Schmelzpunkt aus Materialmangel und weil beim Umkrystallisiren immer sehr viel zersetzt wird, nicht durch weiteres Umkrystallisiren bis 124° hinaufgetrieben werden.

Behandlung von Acrylsäureester mit einem Ueberschusse von Hydroxylamin.

40.41 g (= 5 Mol.-Gew.) salzsaures Hydroxylamin wurden mit 13.37 g Natrium in methylalkoholischer Lösung in Freiheit gesetzt und nach dem Absaugen des Chlornatriums mit 10 g (= 1 Mol.-Gew.) Acrylester versetzt. Die Lösung wurde nach einiger Zeit im Vacuum eingeeengt. Nach 24-stündigem Stehen schieden sich Krystalle ab, die nach 7—8-fachem Umkrystallisiren sich durch ihren Schmelzpunkt als die Monohydroxamsäure erwiesen. Die Ausbeute war sehr gering. Aus dem Filtrat wurde mit methylalkoholischer Oxalsäure und Aether ein weisser Körper gefällt, der nach seiner Reinigung als das Oxalaldehyd des Hydroxylaminodiacylesters festgestellt wurde.

Wir beabsichtigen, nachdem Hr. Posner die Reaction der ungesättigten Säuren mit Hydroxylamin zu studiren begonnen hat, dieses Gebiet nicht weiter zu bearbeiten. Ueber die Reaction des Acroleins und des Crotonaldehyds mit Hydroxylamin werden wir indessen später berichten.

Zur Kenntnis der Santonsäure.

(Bearbeitet von C. Harries in Gemeinschaft mit A. Stähler¹⁾).

Im Vorstehenden wurde nachgewiesen, dass ungesättigte Säureester mit Hydroxylamin Additionsproducte zu bilden befähigt sind. Nun hat Wedekind²⁾ gezeigt, dass ein Aufspaltungsproduct des Santonins, die Santonsäure bezw. deren Methylester, ausser einem schon länger bekannten Oxim ein Hydroxylaminderivat liefert, welches 1 Mol. Wasser mehr als das normale Oxim enthält. Da die Santonsäure eine ungesättigte Ketosäure ist, so hätte man annehmen können, dass sich die eine doppelte Bindung in α, β -Stellung zur Ketogruppe befände

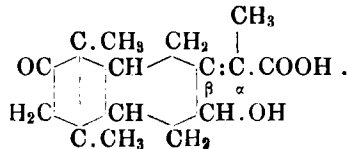
¹⁾ vergl. Diss. von A. Stähler; Berlin, 30. Juli 1902.

²⁾ Diese Berichte 32, 1413 [1899].

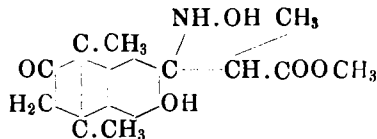
und dass das Wedekind'sche Hydroxylaminderivat durch Anlagerung an diese Doppelbindung entstanden sei. Dem gegenüber wurde nun aber festgestellt, dass der Santonsäuremethylester bei der Reducation sich wie ein gesättigtes Keton verhält: die Doppelbindungen bleiben ganz unverändert und nur die Ketogruppe wird zum secundären Alkohol, dem Santolsäuremethylester, reducirt:



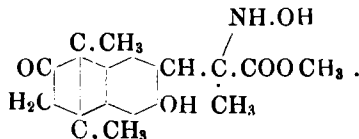
In der Santolsäure lassen sich durch Essigsäureanhydrid zwei Hydroxyle nachweisen, es entsteht der Diacetylsantolsäuremethylester. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Santonsäure kein α, β -ungesättigtes Keton ist; deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Anlagerung von Hydroxylamin an anderer Stelle erfolgt, denn um ein Anlagerungsproduct handelt es sich augenscheinlich, da festgestellt werden konnte, dass es mit Oxydationsmitteln eine Blaufärbung giebt. Es erscheint nun nach den Erfahrungen, die bei dem Studium der Reaction zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Säureestern von Harries und Haarmann¹⁾, sowie Posner²⁾ gemacht wurden, recht wahrscheinlich, dass in der Santonsäure eine α, β -ungesättigte Säure vorliegt, die nach der von Francesconi in ausgezeichneter Weise begründeten Formulirung³⁾ etwa folgende Constitution besitzen würde:



Francesconi hat die Doppelbindung zwischen dem β -Kohlenstoffatom und dem Hydroxyl angenommen. Das Wedekind'sche Oxim wäre dann entweder



oder



¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 25, Ref. 464 [1892]; 27, Ref. 125 [1894]; 29, Ref. 1119 [1896].

In beiden Fällen wäre die Bildung eines tertiären Nitrosokörpers bei der Oxydation vor auszusehen. Auch ein nach dem von Francesconi für die Bereitung des Dioxims¹⁾ der Santonsäure angegebenen Verfahren gewonnener Körper giebt bei der Oxydation eine intensive Blaufärbung, vielleicht liegt in demselben eine Oximoxaminoverbindung vor.

Santonsaures Methyl, $C_{15}H_{19}O_4 \cdot CH_3$.

Nachdem sowohl die Methode Cannizzaro's (Erhitzen mit Jodmethyl und Kalilauge im Einschmelzrohr auf 85°), als auch die Wedekind'sche (Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung) versucht war, ergab sich folgendes Verfahren als das rationellste:

50 g Santonsäure wurden mit 250 ccm Methylalkohol und 5 g concentrirter Schwefelsäure vier Stunden gekocht. Dann wurden 150 ccm Methylalkohol im Luftstrom abdestillirt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist wurden 75 pCt. reinen Methylesters vom Schmp. 85° erhalten.

Reduction des Santonsäuremethylesters.

1. Santolsäuremethylester, $C_{15}H_{21}O_4 \cdot CH_3$.

Analog dem für den Santonsäuremethylester angegebenen Verfahren wurde dieser Ester durch Kochen von Santolsäure mit stark verdünnter methylalkoholischer Schwefelsäure erhalten. Besser verlief die directe Reduction des Santonsäuremethylesters. 10 g desselben wurden mit 250 g Natriumamalgam (2 $\frac{1}{2}$ -procentig) in kaltem Holzgeist reducirt und dann wie die Santolsäure (siehe oben) weiter verarbeitet. Es wurden 8.5 g Santolsäuremethylester erhalten, der aus Holzgeist in langen, weissen Nadeln krystallisirte und bei 111—114° schmolz.

0.1748 g Sbst.: 0.4372 g CO₂, 0.1368 g H₂O. — 0.2126 g Sbst.: 0.5337 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

$C_{16}H_{24}O_4$. Ber. C 68.57, H 8.64.

Gef. » 68.21, 68.47. » 8.75, 8.85.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wurde Santolsäure zurückerhalten. Mit Hydroxylamin trat keine Reaction ein.

2. Acetylderivat des Santolesters: Diacetylsantolsäuremethylester, $C_{14}H_{19} \begin{matrix} \leftarrow (O_2CCH_3)_2 \\ \leftarrow CO_2CH_3 \end{matrix}$.

2 g santolsaures Methyl wurden mit überschüssigem Acetyloxyd und einer Spur Chlorzink drei Stunden lang auf dem Siedepunkt ge-

¹⁾ Gazz. chim. 29 II, 227 [1899]; Chem. Centralblatt 1899 I. 996.

halten. Darauf wurde das Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade vertrieben und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Acetylverbindung krystallisirte in weissen Blättchen vom Schmp. 151°.

0.2062 g Sbst.: 0.4960 g CO₂, 0.1439 g H₂O.

C₂₀H₂₈O₆. Ber. C 65.90, H 7.75.

Gef. » 65.60, » 7.84.

44. W. Meyerhoffer: Ueber Darstellung von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung.

(Eingegangen am 13. Januar 1904.)

Gelegentlich einer Mittheilung über die Darstellung von Baryumnitrit durch Umsetzung von BaCl₂ und NaNO₂ auf nassem Wege haben O. N. Witt und Ludwig¹⁾ versucht, die auffälligen Unterschiede zwischen diesem Vorgang und dem bekannten Conversionsprocess — Darstellung von KNO₃ aus NaNO₃ und KCl — mit Hilfe der electrolytischen Dissociationstheorie zu erklären. In ihrem heutigen Zustand scheint jedoch diese Theorie noch nicht geeignet, eine auch nur qualitative Erklärung für diese Erscheinungen zu liefern. Ein besseres Verständniss für die von diesen Autoren beobachteten Thatsachen gewinnt man jedoch, wenn man sich einige Sätze vergegenwärtigt, die theils von van 't Hoff, theils vom Verfasser herrühren.

1. Stabilität reciproker Salzpaare. Zwei Salzpaare, die sich gegenseitig umsetzen können, wie KCl + NaNO₃ und NaCl + KNO₃, bezeichnet man als reciproke. van 't Hoff²⁾ hat es nun zuerst ausgesprochen, dass bei ein und derselben Temperatur nicht beide Salzpaare im festen Zustande neben einander auftreten können, sondern dass nur ein Paar stabil ist, und dass das andere sich in das stabile umsetzen muss. Von den obigen Salzpaaren ist, wie die Erfahrung lehrt, NaCl + KNO₃ bei den gewöhnlichen Temperaturen und wohl bis 100° das stabile. Demgemäss werden KCl und NaNO₃, mit einander zusammengebracht, auch auf einander einwirken und das andere

¹⁾ Diese Berichte 36, 4384 [1903]; vergl. auch Matuschek, Chem. Industrie 25, 202 [1902].

²⁾ Études de dynamique chimique, 1884 pag. 145. Deutsche Ausgabe von E. Cohen, pag. 177.