

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 Subst.: 0.4960 g CO<sub>2</sub>, 0.1439 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>. 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 BaCl<sub>2</sub> und NaNO<sub>2</sub> auf nassem Wege haben O. N. Witt und Ludwig<sup>1)</sup> versucht, die auffälligen Unterschiede zwischen diesem Vorgang und dem bekannten Conversionsprocess — Darstellung von KNO<sub>3</sub> aus NaNO<sub>3</sub> 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 + NaNO<sub>3</sub> und NaCl + KNO<sub>3</sub>, bezeichnet man als reciproke. van 't Hoff<sup>2)</sup> 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 + KNO<sub>3</sub> bei den gewöhnlichen Temperaturen und wohl bis 100° das stabile. Demgemäss werden KCl und NaNO<sub>3</sub>, mit einander zusammengebracht, auch auf einander einwirken und das andere

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

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

Paar bilden. Im trocknen Zustande dauert die Umwandlung sehr lange. Sie wird beschleunigt, wenn man ein wenig Wasser zusetzt, so wenig, dass es die beiden Salze  $\text{KCl}$  und  $\text{NaNO}_3$  nicht ganz zu lösen vermag. Dann werden sich Antheile dieser beiden Salze lösen, und aus der Lösung wird das stabile Salzpaar  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  herausfallen. Dies wird successive weitergehen, bis endlich nur noch  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  nebst ihrer gesättigten Lösung vorhanden ist, wobei noch zu bemerken ist, dass mechanisches Schütteln oder Rühren den ganzen Vorgang begünstigt, indem es sonst eintreten kann, dass das ausfallende  $\text{NaCl}$  und  $\text{KNO}_3$  die beiden ursprünglichen Salze umkrustet und so dieselben mechanisch verhindert, in Lösung zu gehen.

2. Gründe, weshalb der van't Hoff'sche Satz fast unbekannt geblieben ist. Die altbekannt und den Chemikern in Fleisch und Blut übergegangene Lehre Berthollet's von den chemischen Gleichgewichten und in weiterer Folge das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage waren es hauptsächlich, die sich einer Verbreitung des Satzes von der Stabilität nur des einen Salzpaars in den Weg stellten. Nach Berthollet sollen in einer Lösung von  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  nicht nur diese beiden Salze, sondern auch die beiden anderen vorhanden sein, und diese Anschauung war, wie gesagt, zu einem der populärsten Sätze der theoretischen Chemie geworden. Dieses Theorem ist gewiss richtig, es gilt aber nur für Lösungen, während seine Uebertragung auf feste Salze unzulässig ist. Im festen Zustande bildet sich eben zwischen den 4 Salzen kein Gleichgewicht heraus, vielmehr müssen zwei Salze verschwinden resp. das stabile Salzpaar bilden. Es ist eine merkwürdige Erscheinung, dass die Chemie sich weit früher mit der Frage beschäftigte, was in der Lösung vorgeht, statt die näher liegende Frage anzufassen, was neben der Lösung — also mit den Bodenkörpern — geschieht. Und doch bilden die Zustände innerhalb der Lösung nur Gegenstand einer Hypothese, während die Veränderung der Bodenkörper Sache der unmittelbaren und unzweideutigen Beobachtung ist. Vielleicht war es gerade das Hypothetische, das die Forscher reizte, während die einfachen chemischen Vorgänge zwischen den festen Salzen kein Interesse boten.

3. Bodenkörperlösung. Im vorliegenden Falle sahen wir, dass sich die beiden Salze  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  ganz anders verhalten, wenn sie sich in der Lösung und wenn sie sich neben der Lösung befinden. Man erleichtert daher das Verständniss, wenn man den Ausdruck Bodenkörperlösung von  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  einführt, worunter also eine Lösung verstanden wird, die mit festem, überchüssigem  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  in Berührung ist. Wir werden mithin sagen können, dass eine Bodenkörperlösung von  $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$  ein labiles

Gleichgewicht darstellt und mit der Zeit in die stabile Bodenkörperlösung von  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  übergeht<sup>1)</sup>.

4. Ausscheidung eines dritten Salzes aus der Bodenkörperlösung des stabilen Salzpaares. Die hier zu besprechende Erscheinung vervollständigt in wesentlicher Weise die Lehre von der doppelten Umsetzung. Gewisse stabile Salzpaare verhalten sich, mit ein wenig Wasser zusammengebracht, anders als unser bisher besprochenes Paar  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ . Sie scheiden nämlich hierbei noch ein drittes Salz aus, sodass nunmehr eine Bodenkörperlösung von 3 Salzen vorliegt. So verhält sich z. B. das  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , das bei Zimmertemperatur, mit Wasser in Berührung gebracht,  $\text{NaCl}$  abscheidet<sup>2)</sup>. Diese Erscheinung muss nicht bei allen Temperaturen stattfinden, im erwähnten Falle tritt sie erst oberhalb von etwa  $5^\circ$  auf. Unterhalb  $5^\circ$  gehen  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ohne weiteres in Lösung. Aus gewissen, hier nicht näher zu besprechenden Ursachen wird jenes Temperaturintervall, in welchem die Ausscheidung des dritten Salzes vor sich geht, das Umwandlungsintervall des betr. Salzpaares genannt.

5. Die Zusammensetzung der Bodenkörperlösung innerhalb des Umwandlungsintervalls. Falls sich aus einer Bodenkörperlösung von z. B.  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  noch  $\text{NaCl}$  abscheidet, so ist es klar, dass eine dem abgeschiedenen  $\text{NaCl}$  äquivalente Menge von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , also dem vierten Salze, in der Lösung zurückbleiben muss. Die Zusammensetzung der Lösung in Berührung mit  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$  würde etwa sein: In 100  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{NaNO}_3$ , b  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , c  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Es sei eigens darauf aufmerksam gemacht, dass es nicht möglich ist, die Zusammensetzung der Lösung in denjenigen Salzen zu geben, die als Bodenkörper auftreten. Vielmehr enthält die Lösung einen Ueberschuss an dem Salze, das nicht am Boden liegt, in unserem Fall  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Eben damit die Lösung jenen Ueberschuss am vierten Salz ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) bekommt, ist es nöthig, dass das dritte Salz ( $\text{NaCl}$ ) ausfällt. Würde man von vorn herein die beiden Salze  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  nicht mit reinem Wasser, sondern mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigem Wasser in Berührung bringen, so würde sich entsprechend weniger  $\text{NaCl}$  abgesondert haben. Hätten wir gar auf 100  $\text{H}_2\text{O}$  c  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

<sup>1)</sup> Der Zustand der Salze innerhalb der Lösung kommt also hierbei garnicht in Betracht. Diese an sich so interessanten Fragen gehören in ein ganz anderes Gebiet.

<sup>2)</sup> Meyerhoffer, Wiener Akad. Ber. 104, II b, 840 [1895]. Vergl. auch desselben Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, pag. 63. Siehe ferner Löwenherz, Ztschr. physik. Chem. 13, 459 [1895].

zugesetzt, so würde sich garkein  $\text{NaCl}$  ausscheiden, da die Lösung bereits genügend reich an  $\text{NH}_4.\text{NO}_3$  ist.

6. Anwendung vorstehender Ergebnisse auf die Versuche von Witt and Ludwig. Aus den Angaben und Beobachtungen, die diese Autoren gemacht haben, glaube ich, mit einem grossen Grade von Wahrscheinlichkeit Folgendes schliessen zu dürfen:

I. Das Salzpaar  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{NaCl}$  ist das stabile.

II. Es befindet sich bei den untersuchten Temperaturen innerhalb seines Umwandlungsintervalls und scheidet bei Berührung mit Wasser  $\text{BaCl}_2$  als drittes Salz ab. Ein äquivalenter Ueberschuss von  $\text{NaNO}_2$  bleibt in Lösung.

Mit Hilfe dieser beiden Sätze lassen sich alle von den Autoren beobachteten Erscheinungen ungezwungen erklären.

a) Es besteht allerdings ein Unterschied zwischen dem Conversionsprocess und dem der  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ -Bildung. Derselbe liegt jedoch lediglich darin, dass das erstere Salzpaar ( $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ ) ausserhalb, das zweite ( $\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ) innerhalb des Umwandlungsintervalls liegt<sup>1)</sup>.

b) Beim Zusammenbringen von  $2\text{NaNO}_2 + \text{BaCl}_2$  mit wenig Wasser bleibt, wie Witt und Ludwig fanden, neben  $\text{NaCl}$  auch  $\text{BaCl}_2$  ungelöst zurück. Man kann sich den Vorgang wie folgt zerlegt denken. Erst bildet sich die Bodenkörperlösung des stabilen Systems  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{NaCl}$ . Hierauf fällt  $\text{BaCl}_2$  aus. Der Grund, weshalb die Autoren kein  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  als Bodenkörper vorfanden, sondern nur  $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$ , liegt ganz einfach an der angewandten Wassermenge. Dieselbe hatte alles  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  gelöst. Das hindert aber nicht, dass neben dem ungelöst gebliebenen  $\text{NaCl}$  noch  $\text{BaCl}_2$  ausfällt. Dies ist das durchsichtigere, theoretische Schema. In Wirklichkeit kommt es nicht zur völligen Umsetzung von  $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaNO}_2$ , sondern es bleibt sogleich ein Theil von  $\text{BaCl}_2$  am Boden zurück.

c) Zur praktischen Gewinnung des  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  lassen Witt und Ludwig 1 Mol.  $\text{BaCl}_2$  auf etwa 4 Mol.  $\text{Na}(\text{NO}_2)_2$  einwirken. Was wird dadurch erreicht? Scheidet sich aus der Bodenkörperlösung von  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{NaCl}$ , wie wir es annehmen,  $\text{BaCl}_2$  aus, so muss sich die Lösung an  $\text{NaNO}_2$  anreichern. Um zu verhindern, dass sich  $\text{BaCl}_2$  ausscheidet, muss man von vornherein  $\text{NaNO}_2$  hinzusetzen, gerade so wie man beim Salzpaar  $\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  zur Verhinderung der  $\text{NaCl}$ -Ausscheidung  $\text{NH}_4.\text{NO}_3$  zusetzen muss (vide sub 5). Eben das aber ist in diesem Falle geschehen; denn die

<sup>1)</sup> Bei  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  fehlen übrigens genaue Angaben.

Mischung  $\text{BaCl}_2 + 4 \text{NaNO}_2$  kann auch geschrieben werden  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 2 \text{NaCl} + 2 \text{NaNO}_2$  und man sieht, dass die Autoren unbewusst zu jenem Mittel gegriffen haben, das die Theorie voraussieht.

d) Ein complicirendes Moment tritt noch dadurch ein, dass die Autoren nicht bei einer Temperatur, sondern zwischen  $100^\circ$  und Zimmertemperaturen gearbeitet haben. Jedenfalls war die überschüssige  $\text{NaNO}_2$ -Menge so gross, dass sich auch nach Abkühlung auf Zimmertemperatur kein  $\text{BaCl}_2$  abschied. Die bekannte gleichbleibende Löslichkeit des  $\text{NaCl}$  und die — aus den Versuchen sich ergebende — erhebliche Löslichkeitsabnahme des  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  mit fallender Temperatur, brachte es mit sich, dass aus ihren bei  $100^\circ$  an  $\text{NaCl}$  gesättigten und an  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  fast gesättigten Lösungen sich bei Abkühlung auf Zimmertemperaturen fast nur  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  abschied.

#### Zusammenfassung.

Bei der Darstellung eines Salzes vermittelst doppelter Umsetzung erhält man einen Anschluss an bereits bestehende Lehren, wenn festgestellt wird a) welches Salzpaar das stabile ist, b) ob das stabile Salzpaar sich in seinem Umwandlungsintervall befindet. Im vorliegenden Fall werden diese beiden Fragen beantwortet, und es wird dargethan, wie sich dann die bei der Darstellung des Baryumnitrits beobachteten Erscheinungen erklären lassen.

Berlin-Wilmersdorf, 12. Januar 1904.

#### Berichtigungen.

- Jahrg. 35, S. 1962, 137 mm v. o. /  
 » 35, » 1963, 158 » » » / lies: »4.86« statt »4.76«.  
 » 36, » 2763, 45 » » » / lies: »Orte« statt »Orte<sup>1)</sup>«.  
 » 36, » 4178, 181 » » » / lies: »Diese Berichte 36, 821, Absatz II [1903]«.  
 » 36, » 4182, 41 » » » / lies: »—CH:N.NH« statt »—C:N.NH«.  
 » 36, » 4198, 168 » » » / lies: »auf  $160^\circ$ « statt »auf  $100^\circ$ «.