

63. Otto N. Witt und Kurt Ludwig: Ueber die Darstellung von Baryumnitrit.

(Erwiderung an Hrn. W. Meyerhoffer).

(Eingegangen am 28. Januar 1903).

Unsere vor kurzem (diese Berichte 36, 4384) veröffentlichte Untersuchung über die Darstellung von Baryumnitrit ist von Hrn. W. Meyerhoffer im letzten Hefte dieser Zeitschrift (diese Berichte 37, 261) zum Gegenstande einer theoretischen Erörterung gemacht worden, welche wir nicht mit Stillschweigen übergehen möchten.

Wir haben gefunden, dass die Gewinnung von Baryumnitrit nach dem von Matuschek ausgearbeiteten Verfahren durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumnitrit und Baryumchlorid nur in sehr unvollständiger Weise gelingt, dass aber das gesuchte Salz ganz glatt erhalten werden kann, wenn man einen Ueberschuss an Natriumnitrit verwendet (wir empfehlen das Doppelte der äquivalenten Menge, also 4 Mol. auf ein Mol. Chlorbaryum), und wir haben die Nothwendigkeit einer derartigen, auf den ersten Blick paradox erscheinenden Arbeitsweise aus dem seit langer Zeit bekannten Aussalzungsgesetz abgeleitet, wobei wir der Bequemlichkeit halber von den Ionen der in Betracht kommenden Salze gesprochen haben. Dies veranlasst nun Hrn. Meyerhoffer zu der Behauptung, dass wir unsere Erklärung aus der elektrolytischen Dissociationstheorie abgeleitet hätten, welche in ihrem heutigen Zustande zu einer solchen Erklärung ungeeignet sei. Hr. Meyerhoffer geht dann dazu über, von anderem Standpunkte aus eine Erklärung der von uns »unbewusst« gefundenen Thatsachen zu suchen.

Wie es mit der »Erklärung« des Hrn. W. Meyerhoffer bestellt ist, werden wir sogleich zeigen. Zunächst wollen wir dem uns gemachten Vorwurf, in rein empirischer Weise gearbeitet zu haben, durch die Mittheilung der Art und Weise begegnen, in welcher unser Verfahren ausgearbeitet worden ist. Wir haben, als wir den ungünstigen Verlauf der von Matuschek gegebenen Vorschrift erkannt hatten, genau wie wir es in unserer ersten Mittheilung angegeben haben, zunächst die Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen und Salzausscheidungen bestimmt. Dann aber haben wir lediglich durch Anwendung des Aussalzungsgesetzes a priori abgeleitet, dass die Anwendung eines Ueberschusses von Nitrit zum Ziele führen würde. Nun erst wurde ein entsprechender Versuch angestellt, der auch sofort das erwartete Resultat lieferte.

Aus dieser Thatsache ergibt sich, dass, so ungeeignet auch die elektrolytische Dissociationstheorie nach der Ansicht des Hrn. Meyer-

hoffer zur Deutung des vorliegenden Falles sein mag, das Aussetzungsgesetz jedenfalls vollkommen geeignet ist, um dem praktisch arbeitenden Chemiker mit voller Sicherheit den richtigen Weg zu weisen und ihm das zeitraubende Probiren zu ersparen, welches Hr. Meyerhoffer ganz unberechtigter Weise als den Weg betrachtet, der uns zum Ziele führte.

Natürlich steht es Hrn. Meyerhoffer frei, neben unserer, durch die vorstehend mitgetheilten Thatsachen als correct und fruchtbar erwiesenen theoretischen Ableitung auch eine andere, ihm als brauchbar erscheinende mitzutheilen, und wir würden gegen eine derartige Belehrung niemals den geringsten Einwand erheben. Nachdem aber Hr. Meyerhoffer versucht hat, seine Theorie des Vorganges dadurch annehmbar zu machen, dass er die unsrige trotz des gegebenen Beweises ihrer Anwendbarkeit für unbrauchbar und die von uns mitgetheilten experimentellen Daten für »unbewusst« gefunden erklärt, halten wir es doch für unsere Pflicht, die »Theorie« des Hrn. Meyerhoffer etwas genauer auf ihren Werth zu untersuchen.

Betrachtet man die Ausführungen des Hrn. Meyerhoffer sorgfältig, so erkennt man, dass die von ihm gegebene Erklärung gar keine Erklärung der von uns gefundenen Thatsachen ist, sondern nur eine Umschreibung derselben. Hr. Meyerhoffer theilt uns mit, dass von zwei bei einer Wechselsersetzung in Betracht kommenden Salzpaaren das Eine das stabilere sein müsse. Das ist selbstverständlich; es gehört aber die Angabe einer Regel oder eines Gesetzes dazu, nach welchem man a priori ableiten kann, welches Salzpaar das stabilere sein muss. Die Angabe dieses Gesetzes bleibt uns Hr. Meyerhoffer schuldig, ja er erweckt bei dem Leser sogar Zweifel daran, ob die Regel von der Bildung der stabilen und labilen Salzpaare anwendbar sei, indem er auseinandersetzt, dass sich manchmal statt Salzpaaren auch Gruppen von 3 Salzen bilden, wobei das vierte Salz in der über dem Bodenkörper stehenden Lösung sich wiederfindet. Das kann logischer Weise nicht anders verstanden werden, als dass, trotz der gegentheiligen Behauptung des Hrn. Meyerhoffer, sich zunächst die vier überhaupt möglichen Salze bilden, wie wir es bisher immer gewusst haben.

Hr. Meyerhoffer klagt ferner darüber, dass die zwischen festen Salzen sich abspielenden Umsetzungen zu wenig studirt würden, dass es aber gerade darauf ankäme, nicht auf das, was in der Lösung vorgehe. Hr. Meyerhoffer vergisst, dass seine Arbeit dazu bestimmt ist, die von uns beobachtete Umsetzung zu »erklären«. Wir aber haben mit Lösungen gearbeitet, aus denen die festen Salze theils in Folge ihrer Unlöslichkeit unter den obwaltenden Verhältnissen, theils beim Erkalten ausfielen. Ein »Bodenkörper« kommt daher für unsre

Beobachtungen garnicht in Betracht, und alles, was Hr. Meyerhoffer über die »Bodenkörper« sagt, ist für die Erklärung unserer Beobachtungen völlig belanglos.

In seinem Bestreben, die — für andere Zwecke gewiss recht nützliche — Untersuchung der Bodenkörper in nur theilweise gelösten Salzgemischen zu fördern, vergisst Hr. Meyerhoffer ganz und gar, dass das, was für die schrittweise Ausscheidung der von uns untersuchten Salze aus ihren Lösungen einzig und allein den Ausschlag giebt, schliesslich doch nur ihre Löslichkeit in Wasser und in den Lösungen der anderen in Betracht kommenden Salze sein kann. Lässt man dies gelten — und wer wollte es bestreiten? —, so muss man auch das Aussatzungsgesetz mit in Betracht ziehen. Dieses aber ist, man mag es nun unter Benutzung der Ausdrucksweise der elektrolytischen Dissociationstheorie oder in der Sprache der älteren Chemiker formuliren, eine uralte Erfahrungsregel, welche sich in zahllosen Fällen bewährt und noch in der jüngsten Zeit der chemischen Technik zu den glänzendsten Erfolgen (wir erinnern an die Entsalzung der elektrolytischen Alkalilaugen und an das von Vis erfundene Vacuumsiedesalzverfahren) verholfen hat.

Im Gegensatz zu dieser bewährten Regel, welche wir für das von uns für einen bestimmten Zweck auszuarbeitende Verfahren mit Erfolg als Richtschnur benutzten, hat die von Hrn. Meyerhoffer empfohlene theoretische Betrachtungsweise der fraglichen Vorgänge den Nachtheil (wenigstens in der Form, welche Hr. Meyerhoffer ihr in seiner Abhandlung giebt), dass für sie die experimentellen Thatsachen erst »unbewusst« festgestellt sein müssen, ehe sie theoretisch »erklärt« werden können. Allen denen, welche sich für den Gegenstand interessiren, möchten wir empfehlen, die Abhandlung des Hrn. Meyerhoffer einmal so zu lesen, dass man überall an Stelle des von ihm genannten stabilen oder labilen Salzpaares genau das Entgegengesetzte einfügt. Die Ableitung wird dadurch nicht das Geringste von ihrer Folgerichtigkeit einbüssen, und man wird die Freude haben, wenigstens auf dem Papier, ganz nach Belieben jedes gewünschte Salz durch doppelte Umsetzung herstellen zu können.

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