

gelöste, hochmolekulare Säuren die Eiweissreaction charakteristisch ist; einen klassischen, besonders typischen Fall bietet die Unterscheidung der pseudogelösten Metaphosphorsäure von der in wahrer Lösung befindlichen Orthophosphorsäure mit Hülfe der Eiweissreaction.

Zu viel bedeutsameren Resultaten gelangt man indessen, wie es scheint, wenn man die bisherigen Erfahrungen über »Zustandsaffinität« der Bearbeitung physiologischer und biologischer Probleme zu Grunde legt. Ein Versuch in dieser Richtung zur Deutung der Vorgänge bei der Agglutination der Bacterien ist von mir soeben publicirt worden<sup>1)</sup>. Wie in dieser Abhandlung angedeutet, scheint auch das Problem der Wirkung von Toxin auf Antitoxin in Zukunft einer entsprechenden Behandlung fähig zu sein. Auch die Zymaseforschung dürfte Nutzen aus der Weiterentwicklung der Colloidchemie ziehen.

Verschiedenen technisch ausgeübten Methoden, so der biologischen Abwasserreinigung, liegen im wesentlichen nur die Sätze von der gegenseitigen Beeinflussung von festen und flüssigen Colloïden zu Grunde. Eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Kröhnke ausgeführte, diesbezügliche Untersuchung wird demnächst veröffentlicht werden. Schliesslich müssen die Vorgänge bei der Färbung, wie schon von anderen Autoren betont und wie bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes immer deutlicher wird, als typische Colloidreactionen aufgefasst werden.

Eine vorläufige, hierauf bezügliche Mittheilung ist bereits erschienen<sup>2)</sup>.

---

**169. W. Meyerhoffer: Zur Theorie der reciproken Salzpaare. (Erwiderung an die HH. Witt und Ludwig.)**

(Eingegangen am 23. Februar 1904.)

Meine theoretische Erörterung über die Darstellung des Baryumnitrits (diese Berichte 37, 261 [1904]) haben die HH. Witt und Ludwig mit einem überaus scharfen Artikel beantwortet (diese Berichte 37, 382 [1904]). In demselben wird mir vor allen Dingen mein Ausdruck »unbewusst« verübelt. Ich habe jedoch damit nur sagen wollen, dass die HH. Witt und Ludwig einen Ueberschuss von  $\text{NaNO}_2$  an-

---

<sup>1)</sup> Ein Versuch zur Deutung der Agglutinationvorgänge, Nachrichten der K. Ges. der Wissensch. zu Göttingen, Sitzung vom 5. März 1904.

<sup>2)</sup> Ueber das Verhalten einiger anorganischer Colloïde zur Faser in seinen Beziehungen zur Theorie des Färbevorganges, ebenda, Sitzung vom 23. Jan. 1904.

wandten, ohne dass ihnen meine, diesen Zusatz voraussehende, Theorie bekannt gewesen wäre. Etwas anderes habe ich mit diesem Ausdruck nicht im Auge gehabt. Im Uebrigen zwingt mich der Angriff der genannten Herren, näher auf ihre beiden Abhandlungen einzugehen.

Hr. Witt — ich darf mich wohl der Kürze halber mit der Nennung des einen Autors begnügen — erblickt eine »seltsame Erscheinung« darin, dass, ausser dem gebildeten  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  zurückbleibt, falls  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{NaNO}_2$  mit siedendem Wasser angerührt werden. Diese Erscheinung ist nun nichts weniger als seltsam, wenigstens nicht für den, der die Literatur dieses Gebietes studirt hat. Ihre Erklärung liegt darin, dass das Salzpaar  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{NaNO}_2$  labil ist und sich in das stabile  $2 \text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  umwandelt, welches Salzpaar  $\text{BaCl}_2$  als drittes Salz abscheidet. Diese Ausscheidung eines dritten Salzes ist schon vorher unzählige Male beobachtet worden. Bringt man z. B.  $2 \text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit etwas Wasser in Berührung, und analysirt die bei  $25^\circ$  entstehende Lösung, so findet man<sup>1)</sup> in 1000 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  in Molen  $52 \text{NaCl} \cdot 34 \text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{MgCl}_2$ . Die Anwesenheit von  $\text{MgCl}_2$  in der Lösung weist darauf hin, dass — neben dem in Lösung-Gehen von  $\text{NaCl}$  und  $\text{MgSO}_4$  —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus der Lösung ausgetreten ist. Dieses ergibt sich auch sogleich aus der mikroskopischen Beobachtung der Bodenkörper, wo man neben den Würfeln von  $\text{NaCl}$  und den Nadeln vom Bittersalz, glashelle, flächenreiche Krystalle eines neuen Körpers beobachtet, der sich als Astrakanit ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) erweist. Das ausgeschiedene  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist also secundär mit dem  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zu einem Doppelsalz zusammengetreten. Das gleiche Verhalten zeigt das Salzpaar  $2 \text{KCl} + \text{MgSO}_4$ . Bringt man es bei  $100^\circ$  mit Wasser zusammen, so fällt ein drittes Salz aus, nämlich  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , das sich wieder mit dem  $\text{MgSO}_4$  zu einem Doppelsalz Langbeinit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{MgSO}_4$ ) verbindet<sup>2)</sup>. Gerade bei diesen beiden bestuntersuchten Stassfurter Salzpaaren zeigt sich das von Hrn. Witt als seltsam bezeichnete Phänomen auf Schritt und Tritt, und in den 26 Löslichkeitsbestimmungen, durch welche Hr. van't Hoff und seine Mitarbeiter die Stassfurter Isotherme bei  $25^\circ$  festlegten, zeigen nicht weniger als 13 jene Erscheinung der Ausscheidung eines dritten Salzes<sup>3)</sup>.

Hr. Witt und ich sind darüber einig, dass man der Ausscheidung des  $\text{BaCl}_2$  durch einen Ueberschuss von  $\text{NaNO}_2$  begegnen kann.

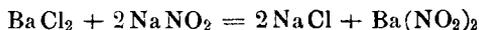
<sup>1)</sup> van't Hoff und Meyerhoffer, Stassfurter Abh. No. 23, Sitz.-Ber. Preuss. Akad. 1901, 1043.

<sup>2)</sup> Meyerhoffer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 145 [1903].

<sup>3)</sup> loc. cit., vergl. auch van't Hoff und Barschall, Stassf. Abh. No. 30, Sitz.-Ber. Preuss. Akad. 1903, 363.

Nach Hrn. Witt liegt hier eine »Aussalzung« (Löslichkeitsbeeinflussung) vor, indem durch das  $\text{NaNO}_2$  das  $\text{NaCl}$  ausgesalzen wird. Das  $\text{BaCl}_2$ , das früher durch das  $\text{NaCl}$  ausgesalzen wurde, kann jetzt in Lösung verbleiben, da das  $\text{NaCl}$  aus der Lösung ausgefällt wird, mithin seine aussalzende Wirkung auf das  $\text{BaCl}_2$  nicht mehr ausüben kann. Nach Hrn. Witt's Ansicht wird also durch den Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  die Lösung in ihrer Zusammensetzung geändert. Ich behaupte jedoch, dass die Lösung keine Veränderung erfährt, und dass das Verschwinden des  $\text{BaCl}_2$  lediglich darauf zurückzuführen ist, dass das zugesetzte  $\text{NaNO}_2$  sich mit dem festen, am Boden liegenden  $\text{BaCl}_2$  zu festem  $\text{NaCl}$  und  $\text{Ba(NO}_2)_2$  umsetzt.

Zum Beweise führen wir die Phasenregel in's Treffen. Reciproke Salzpaare bestehen bekanntlich aus drei Componenten. Das Wasser ist die vierte, also muss bei Anwesenheit von  $(n + 1) = 5$  Phasen ein monovariantes System bestehen, d. h. ein solches dessen Lösung bei gegebener Temperatur eine unveränderliche Zusammensetzung besitzt. Nun befanden sich bei den auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösungen (mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$ ) des Hrn. Witt 3 feste Phasen:  $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2 + \text{Ba(NO}_2)_2$ . Lösung und Dampf kommen hinzu; wir haben also 5 Phasen. Solange die 3 festen Phasen vorhanden sind, muss die Lösung unverändert dieselbe Zusammensetzung haben. Zusatz von festem  $\text{NaNO}_2$  wird also nicht die Lösung ändern, sondern nur den Erfolg haben, dass das am Boden liegende feste  $\text{BaCl}_2$  gemäss der Gleichung:



neues festes  $\text{NaCl}$  und  $\text{Ba(NO}_2)_2$  bilden wird. Das rührt eben daher, dass das links stehende Salzpaar labil, das rechts stehende stabil ist, und der grosse Nutzen dieser Unterscheidung tritt von neuem zu Tage. Der principielle Fehler des Hrn. Witt besteht darin, dass er die Erklärung der hier beobachteten Phänomene in den Zuständen der Lösung sucht (Dissociationstheorie, Aussalzungs- und Massenwirkungs-Gesetz), während sich in Wirklichkeit die Reactionen lediglich zwischen den Bodenkörpern abspielen. Die constant bleibende Lösung spielt hierbei gar keine Rolle<sup>1)</sup>, mithin kann auch von irgend einer Aussalzung nicht die Rede sein.

Noch zwei ergänzende Bemerkungen: Wenn durch fortgesetzten Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  das  $\text{BaCl}_2$  vollständig aufgezehrt war, wurde das System divariant, konnte also auch bei einer Temperatur mehrere Zusammensetzungen annehmen. Die Endlösungen des Hrn. Witt

<sup>1)</sup> Höchstens dient sie dazu, das neu entstehende  $\text{Ba(NO}_2)_2$  mit Krystallwasser zu versehen.

waren offenbar divariant, denn er hatte wohl viel  $\text{NaNO}_2$  zugesetzt, aber nicht so viel, dass dieser Körper ausgefallen war.

Die zweite Bemerkung bezieht sich darauf, dass von einer Löslichkeit des  $\text{BaCl}_2$  in diesem System überhaupt nicht gesprochen werden kann, da das in seinem Umwandlungsintervall befindliche stabile Salzpaar  $\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  das  $\text{BaCl}_2$  abscheidet, die Lösung also an diesem Salze incongruent gesättigt ist. Die Zusammensetzung der Lösung lässt sich nur durch  $\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{NaNO}_2$  ausdrücken, es figurirt also überhaupt kein  $\text{BaCl}_2$  darin<sup>1)</sup>. Hr. Witt hat die betreffenden Lösungen analysirt. Wenn er die Zahlen mittheilen wollte, so wird sich die Richtigkeit meiner Behauptung ergeben.

Nunmehr liegt mir noch die Pflicht ob, jenen Bemerkungen des Hrn. Witt entgegenzutreten, die sich auf meine eigene Theorie beziehen. Ich habe den — durchaus keine theoretischen Neuheiten darbietenden — Fall des Hrn. Witt zum Anlass genommen, um den Lesern der »Berichte« die Elemente der Lehre von den reciproken Salzpaaren mitzutheilen, zumal dieselbe in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie noch nicht aufgenommen ist<sup>2)</sup>. Diese Lehre sucht nun Hr. Witt durch allerlei Randglossen ad absurdum zu führen.

Zunächst wirft mir Hr. Witt vor, dass ich kein Gesetz angebe, nach welchem man entscheiden könnte, welches Salzpaar das stabile ist. Ich habe darauf zu erwidern, dass die Wissenschaft heute noch kein solches genaues Gesetz kennt<sup>3)</sup>, und dass in jedem einzelnen Fall nur der Versuch darüber Aufklärung geben kann. Die blosse Thatsache aber, dass das eine Salzpaar stabil, das andere labil ist, trägt sehr viel zur Klärung dieser complicirten Verhältnisse bei. Sie erklärt u. a. die Thatsache, dass niemals die vier Salze als Bodenkörper einer Lösung auftreten können, sondern höchstens drei<sup>4)</sup>; gerade das ist aber Hrn. Witt nicht deutlich geworden, und obwohl ich in meiner ersten Abhandlung ganz speciell die Unverträglichkeit der vier Salze betont, kommt Hr. Witt durch eine falsche Schlussfolgerung zu dem entgegengesetzten Resultat. Nachdem nämlich Hr. Witt die Regel von der Stabilität nur des einen Salzpaares als »selbstverständlich«

<sup>1)</sup> Sonst müsste die Löslichkeit dieses Systems durch das labile Salzpaar ausgedrückt werden.

<sup>2)</sup> Eine Darstellung dieser Theorie befindet sich in dem soeben erschienenen, trefflichen Buche von A. Findlay: *The Phase Rule and its applications*, London 1904, S. 284 ff.

<sup>3)</sup> Ansätze zur Bildung eines solchen Gesetzes sind vorhanden, siehe van't Hoff und Reicher, *Zeitschr. für physikal. Chem.* 3, 482 [1889].

<sup>4)</sup> Nur im singulären Falle einer Umwandlungstemperatur können die vier Salze gemeinschaftlich auftreten.

bezeichnet, fährt er fort . . . . . »ja er (Meyerhoffer) erweckt bei dem Leser sogar Zweifel daran, ob die Regel von der Bildung des stabilen und labilen Salzpaares anwendbar sei, indem er auseinandersetzt, dass sich manchmal statt Salzpaare auch Gruppen von drei 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<sup>1)</sup>.«

Was Hrn. Witt bei Abfassung dieser durch den Druck hervorgehobenen Stelle vorgeschwebt hat, ist mir räthselhaft geblieben. Sollen sich die vier Salze im festen Zustande ausscheiden? Das ist unmöglich, denn es heisst — im Satz von Hrn. Witt selbst —, dass sich nur das dritte Salz ausscheidet, das vierte aber in Lösung verbleibt. Soll es sich also um Bildung der vier Salze in der Lösung handeln? Dazu hätte es aber nicht erst der Ausscheidung des dritten Salzes bedurft, die vier Salze sind nach Berthollet stets in der Lösung vorhanden, ihre Existenz hat mit meiner Theorie, die sich nur auf feste Salze bezieht, absolut nichts zu thun, sie widerlegt sie nicht und bestätigt sie nicht, und von einer »gegentheiligen Behauptung« meinerseits war nicht die Rede. Im besten Falle hat also Hr. Witt die gelösten Salze mit den festen Salzen verwechselt, ist also wieder in jenen Fehler verfallen, vor dem ich in meiner ersten Abhandlung eindringlich genug gewarnt habe. Die »logische Weise« ist hierdurch wohl zur Genüge gekennzeichnet.

Aus dem gleichen Ideenkreise stammt wohl auch folgender Satz: »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 unsere Beobachtungen garnicht in Betracht, und alles, was Hr. Meyerhoffer über die »Bodenkörper« sagt, ist für die Erklärung unserer Beobachtungen völlig belanglos« (!) Demnach wären die Salze, die bei Hrn. Witt ausfielen, gar keine Bodenkörper. Man wird dieser sonderbaren Interpretation zu Gute halten dürfen, dass sie dem bereits mehrfach erwähnten traditionellen Denkfehler entspringt, welcher einzig und allein in dem Verhalten der Lösung das Maassgebende erblicken will, und der die Reactionen der Bodenkörper, auf die es doch in erster Linie ankommt, völlig ausser Acht lässt.

Berlin-Wilmersdorf, 22. Februar 1904.

<sup>1)</sup> Der Sperrdruck rührt von mir her.