

Mitteilungen.

138. J. Matuschek: Experimenteller Nachweis der Bedingungen für die quantitative äquimolekulare Umsetzung von Chlorbarium und Natriumnitrit in Wasser und die Gewinnung des Bariumnitrits daraus.

(Eingegangen am 25. Februar 1907.)

Die unmittelbare Veranlassung zu dieser Arbeit gab mir das »Lehrbuch für anorganische Chemie, IV. Aufl., 1906« von H. Erdmann, in welchem Buche auf S. 556 wörtlich angeführt wird: »Bariumnitrit, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht durch doppelte Umsetzung aus Chlorbarium mit überschüssigem Natriumnitrit in der Siedehitze.« Offenbar hat der Verfasser auf die Abhandlung der HHrn. O. N. Witt und Kurt Ludwig: »Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Bariumnitrit« Rücksicht genommen¹⁾. Die genannten Autoren sagen in der Erwiderung²⁾ an H. W. Meyerhoffer, »wir haben gefunden, daß die Gewinnung von Bariumnitrit nach dem von Matuschek³⁾ ausgearbeiteten Verfahren durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumnitrit und Chlorbarium nur in sehr unvollständiger Weise gelingt, daß aber dieses Salz ganz glatt erhalten werden kann, wenn man einen Überschuß an Natriumnitrit verwendet« (4 Mol. NaNO_2 auf 1 Mol. BaCl_2). Die Umsetzung äquivalenter Mengen gebe deshalb nicht die erwarteten Resultate, weil das durch die Reaktion entstandene Kochsalz noch fast die Hälfte des angewendeten Chlorbariums enthalte. Zur Begründung dieser Wahrnehmung wurde die aussalzende Wirkung des entstandenen Bariumnitrits und des Kochsalzes auf das Chlorbarium angegeben. Um diese vermeintliche Ursache umgehen zu können, wendeten eben die genannten Forscher statt der äquivalenten Menge an Natriumnitrit die doppelte Menge dieses Salzes an. Sie führten die Versuche in der Weise aus, daß sie die äquimolekularen Gewichtsmengen von Chlorbarium und Natriumnitrit in eine siedend heiße, nahezu konzentrierte Lösung vom selben Natriumnitritgehalt brachten. »Es wirke dann das äußerst leicht lösliche Natriumsalz so stark aussalzend auf das durch die Reaktion entstandene Salz, daß dieses sich ausscheidet, ehe es aussalzend auf das Chlorbarium wirken kann« etc.

Nun hat W. Meyerhoffer⁴⁾ in seiner schönen Abhandlung »Über Darstellung von Salzen auf dem Wege der doppelten Um-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4384 [1903].

²⁾ Diese Berichte **37**, 382 [1904].

³⁾ Chem. Ind. **25**, 207 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **37**, 261 [1904].

setzung«, gestützt auf van't Hoff'sche Lehrsätze und auf eigene Beobachtungen, theoretisch bewiesen, daß »der Grund, weshalb die Autoren kein $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ beim Zusammenbringen von $2\text{NaNO}_2 + \text{BaCl}_2$ mit wenig Wasser erhielten, ganz einfach in der angewendeten Wassermenge, welche alles $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ löste, liege«. Er sagte unter anderm auch, daß »ein komplizierendes Moment noch dadurch hinzutrete, daß die Autoren nicht bei einer Temperatur, sondern zwischen 100° und Zimmertemperatur gearbeitet haben«. Daß nur diese Umstände, der entsprechende Wassergehalt und die Temperatur von 100° für die Gewinnung des Bariumnitrits aus äquimolekularen Mengen von Chlorbarium und Natriumnitrit eine Rolle spielen, läßt sich leicht aus den Löslichkeitsverhältnissen der Salzpaare ableiten. Bedenkt man nun, daß die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser fast unabhängig von der Temperatur ist (bei 10° sind in 100 Teilen H_2O : 35.69 g NaCl, bei 40° (Maximum der Löslichkeit): 36.32 g NaCl löslich), daß in 100 Teilen H_2O von 35° 97 Teile $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, bei 100° aber etwas mehr als 300 Teile dieses Salzes löslich sind, daß ferner bei 0° in 100 Teilen H_2O 31.6 g BaCl_2 , bei 40° 40.8 g BaCl_2 , bei 104° nur 60 g BaCl_2 löslich sind, so ist doch ganz klar, daß, wenn durch Umsetzung von Bariumchlorid und Natriumnitrit neben Kochsalz Bariumnitrit entsteht, dieses schon bei Temperaturen über 40° aussalzend auf Kochsalz wirken müsse, wenn die entsprechende Menge Wasser zur Lösung angewendet wurde. Diese Wirkung wird ein Maximum sein, wenn auf 100 g Lösungswasser bei 100° wenigstens 300 g Bariumnitrit kommen. Somit unterstützt nur der von den Autoren O. N. Witt und Kurt Ludwig angewendete Überschuß von 2 Teilen NaNO_2 die aussalzende Wirkung des $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ in bezug auf NaCl. Daß aus dem Filtrate nach dem Absaugen von Kochsalz das Bariumnitrit auskrystallisierte, ist dadurch begründet, daß z. B. bei 20° in 100 Teilen H_2O nur 63 Teile $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, während im selben Wasserquantum bei 15° schon 83.3 Teile NaNO_2 löslich sind. Da nun BaCl_2 mit 2 Mol. H_2O krystallisiert, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ aber nur 1 Mol. Krystallwasser enthält, so ist ein Wasserüberschuß schon vorhanden. Es muß also in kürzerer Zeit schon eine Umsetzung erfolgen, wenn man die beiden Salze BaCl_2 und NaNO_2 , möglichst fein gepulvert, nachher innig mengt. Auf Grund dieser Erwägung machte ich folgende Versuche: Ich nahm 50 g getrocknetes BaCl_2 und 28.4 g NaNO_2 und brachte sie in eine Reibschale. Während des Reibens bemerkte ich nach und nach ein Zusammenballen der Substanz, was ich mir nur durch die bereits teilweise eingetretene Umsetzung und Lösung des entstandenen $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ im überschüssigen Krystallwasser erklären konnte. Zur Kontrolle meiner Annahme brachte ich etwas von dem Salzgemisch auf ein Uhrglas, setzte

einige Tropfen fast absoluten Alkohols hinzu (in welchem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ in ganz geringer Menge löslich ist) und konnte nach dem Verdunsten desselben unter dem Mikroskope deutlich das Vorhandensein von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ feststellen. Infolge dieser Wahrnehmung gab ich das Salzgemisch in einen Extraktionsapparat (nach Landsiedl) und extrahierte es mit fast absolutem Alkohol durch 4 Stunden. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhielt ich 4.7 g reines $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Denselben Versuch wiederholte ich in der Weise, daß ich die Reibschale vorher auf 100° erwärmte und das Reiben einige Male unterbrach, um die Schale im Trockenkasten wieder auf diese Temperatur zu bringen und so zu verhindern suchte, daß das Salzgemisch Feuchtigkeit aus der Luft enthielte, was die Umsetzung beeinflussen müßte. Nach 4 Stunden Extraktion erhielt ich nur wenig mehr als 4.7 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Würde man nun einem äquimolekularen Salzgemenge von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_2$ nur soviel an Wasser zusetzen, als dem dritten Teile des durch quantitative Umsetzung berechneten $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zukäme, so enthielte nach dem Absaugen die Mutterlauge Bariumnitrit und nur soviel Kochsalz, als seinem Lösungsvermögen in einer konzentrierten Bariumnitritlösung bei der gegebenen Temperatur entspricht. Denkt man sich nun demselben Quantum des ursprünglichen Salzpaars dieselbe Menge Wasser wie vorhin hinzugefügt, aber die Temperatur z. B. über 40° erhöht, dann muß die Mutterlauge reicher an Bariumnitrit und ärmer an Kochsalz sein. Sinkt nun die Temperatur des Filtrates unter 40° , dann nimmt das Lösungsvermögen des Wassers für Bariumnitrit ab, das für Kochsalz aber zu. Die Folge davon muß die Ausscheidung von Bariumnitritkrystallen sein. Somit muß es gelingen, aus äquimolekularen Gewichtsmengen von $\text{BaCl}_2 + \text{NaNO}_2$ und der entsprechenden Wassermenge bei 100° die Maximalmenge an $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und die Minimalmenge an NaCl in Lösung zu bringen, aus welcher beim Abkühlen Bariumnitrit auskrystallisiert und Kochsalz nur in gelöster Form in der Mutterlauge sich befindet. In dem Maße aber, als Wasser im Überschuß angewendet wird, werden neben $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und NaCl auch wechselnde Mengen von BaCl_2 und NaNO_2 in Lösung gehen, und die Versuche werden zu jenen ungünstigen Resultaten führen, wie sie in der bereits erwähnten Abhandlung der HHrn. Otto N. Witt und Kurt Ludwig beschrieben wurden.

Zum experimentellen Nachweis dieser Erwägungen wählte ich das äquimolekulare Salzgemisch von 200 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 113.58 g NaNO_2 mit 60 g H_2O bei 100° . Als Begründung dafür, daß ich gerade 60 g H_2O auf 313.6 g Substanz wählte, diene folgende Betrachtung: 200 g kryst. BaCl_2 enthalten 29.63 g H_2O , 200 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen 202.47 g kryst. $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ mit 14.81 g H_2O ; somit bleiben vom Krystallwasser des BaCl_2 noch 14.82 g H_2O als

Lösungsmittel übrig. Die Gesamtmenge des Wassers, welche als Lösungsmittel in Betracht kommt, beträgt 74.82 g. Nun löst Wasser von 100° ca. 300 Teile $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Diese Wassermenge könnte also bei 100° fast 224.46 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ lösen, was beinahe 22 g mehr als der theoretischen Ausbeute an $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ entspricht. Den geringen Überschuß an Wasser (7 g) wählte ich, um damit den durch Verdunstung beim Erhitzen auf 100° hervorgerufenen Verlust auszugleichen.

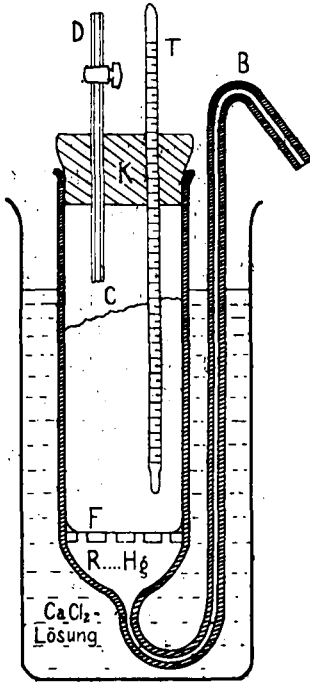
Nachdem also 313.6 g des Salzgemisches mit 60 g Wasser auf 100° erhitzt waren, saugte ich ab. Aus dem Filtrate krystallisierte $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ aus. Es wurde abgesaugt, gewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt so 81 g reines $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Die Mutterlauge, samt Waschwasser eingedampft, ergab als Salzurückstand 103 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{NaCl}$.

In diesem Rückstande bestimmte ich den Gehalt an $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

1.685 g desselben entsprachen 1.28 g BaSO_4 oder 1.3572 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. 103 g des Rückstandes enthielten also 82.96 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und 20.04 g NaCl . Dadurch, daß während des Absaugens die Temperatur rasch fiel, trotzdem ich den Trichter durch Wasserdampf erhitze (am Ende des Saugens zeigte das in die Salzmasse eingeführte Thermometer kaum 63°), wurde die Ausbeute an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ sicher beeinträchtigt. Ich habe daher den 2. Versuch in der Weise abgeändert, daß ich vor dem Absaugen den Trichter durch überhitzten Wasserdampf auf die Temperatur von 115° [die Zersetzungstemperatur des $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$] brachte und dann erst mit dem Absaugen des auf 100° erhitzten Reaktionsgemisches begann. Dennoch fiel die Temperatur auf fast 80°. Wie ich auch bemerkte, hatte diese Methode den Übelstand, daß das Filter durch ausgeschiedenes $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ an Durchlässigkeit verlor. Ich erhielt auf dem angegebenen Wege 100 g reines Salz und 88 g Rückstand. 1.49 g desselben entsprachen 0.8455 g BaSO_4 oder 0.8965 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Daher enthielten 80 g des Rückstandes 55.56 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und 22.44 g NaCl . Durch die Änderung in der Ausführung des Versuches ist die Ausbeute an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ gesteigert worden. Daß eine weitere Steigerung in der Ausbeute stattfinden müsse, wenn während des Experiments konstant die Temperatur von 100° eingehalten werden könnte, war wohl nahelegend. Um dieses Ziel zu erreichen, wendete ich nach dem Vorschlag des Adjunkten am hiesigen Institut, Hrn. Priv.-Doz. Dr. Böck, der meinen Versuchen ein großes Interesse entgegenbrachte (weshalb ich mich verpflichtet fühle, ihm auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen) den auf S. 994 abgebildeten Apparat an.

Ein starkwandiger Glaszylinder C, der sich unten rasch verjüngt, endigt in der nach aufwärts gebogenen Barometerröhre B.

Den Abschluß des Zylinders nach unten bildet eine Filterplatte mit nicht zu kleinen Öffnungen und daraufliegendem Filterpapier, nach oben ein Kautschukstöpsel *K*, der an dem Zylinder festgebunden werden muß. In diesen Zylinder brachte ich wieder 313.6 g des Salzgemisches, setzte 60 ccm Wasser hinzu, führte durch den Stöpsel die



Röhre *D* ein und senkte in das Salzgemisch ein Thermometer *T*. Der ganze Apparat wurde in eine Chlorcalciumlösung getaucht und diese erhitzt. In dem Maße, als die Temperatur im Zylinder steigt, merkt man ein Breigwerden des Inhalts. Endlich beginnt sich in dem Raum *R* des Apparates Salzlösung anzusammeln. Als die Temperatur im Apparat 100° erreicht hatte, begann ich mittels einer Luftpumpe die Lösung durch das Barometerrohr herauszupressen. Das Filtrat erstarrte bald durch die Ausscheidung von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. Die Krystalle wurden, wie schon beschrieben, abgesaugt und gewaschen. Die Ausbeute an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ betrug 113 g. Filtrat und Washwasser ergaben an festem Rückstand 87 g. 1.054 g desselben entsprachen 0.636 g BaSO_4 oder 0.6743 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. In 87 g waren also 55.65 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und 31.35 g NaCl . Das Ergebnis dieses Versuchs befriedigte

mich nicht, denn die Ausbeute an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ war gegenüber der im vorhergehenden Versuch keine wesentlich günstigere und der Kochsalzgehalt sogar ein größerer als früher. Dies erklärte sich leicht durch folgende Beobachtungen während des Experimentes: Durch das Filter begann schon von der Salzlösung zu fließen, lange bevor die Temperatur des Salzgemisches 100° erreicht hatte. Obwohl die unterhalb der Filterplatte sich ansammelnde Flüssigkeitsmenge keine beträchtliche war (nahezu 8 ccm), so spielte dies doch schon wegen der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Kochsalzes in Bariumnitritlösungen eine bedeutende Rolle. Dieses Filtrat war also an $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ ärmer, dafür aber an Kochsalz reicher, als das durch das Abpressen erhaltene. Um diesem Übelstand abzuhelpen, ließ ich nach der Beschickung des Apparates in den Raum *R* soviel Quecksilber einfließen, bis die Filterplatte, resp. das darauf gelegte Filterpapier

hiervon berührt wurde. Dadurch wurde das vorzeitige Abfließen eines Teiles des Filtrats verhindert. Das Quecksilber läßt sich leicht während des Abpressens getrennt auffangen. Eine weitere Abänderung, um die Ausbeute an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ zu erhöhen, war die, daß ich das auskristallisierte $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ nicht mit Wasser, wie bei den früheren Versuchen, sondern mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, reinen $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ -Lösung gewaschen habe. Es sei noch bemerkt, daß ich in beiden Versuchen während des Abpressens das Brhitzen fortsetzte, um bis zum Schluß des Experimentierens die Temperatur im Apparat auf 100° zu erhalten.

Ich bekam in diesem Fall an chlorfreiem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 163 g. Das Filtrat enthielt 43 g festen Rückstand. 0.84 g desselben entsprachen 0.40 g BaSO_4 oder 0.4241 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. 43 g Rückstand enthielten demnach 22.18 g $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ und 20.82 g NaCl. Nach dieser Methode erhielt ich also 80.5 % der theoretischen Ausbeute an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$.

Übersichtliche Darstellung der Versuchsergebnisse von 200 g $(\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}) + 113.58$ g $\text{NaNO}_2 + 60$ g H_2O bei 100° .

Aus dem Filtrat wurden erhalten:

	an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	aus der Mutterlauge	enthaltend an $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$	an NaCl
im 1. Versuch	81 g	103 g	82.96 g	20.04 g
» 2. »	110 »	88 »	55.56 »	22.44 »
» 3. »	113 »	87 »	55.65 »	31.35 »
» 4. »	163 g = 80.5 %	43 »	22.18 »	20.82 »

Daß diese Ausbeute der theoretischen noch näher gebracht werden kann, darauf lassen folgende Beobachtungen schließen: Nach Beendigung des Abpressens merkt man während des Erkaltes des Zylinders das Auskristallisieren von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ an den Wänden desselben. Der Salzurückstand enthält noch $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, weil durch das Einpumpen von Luft wohl das Filtrat abgepreßt, der Rückstand aber selber nicht zusammengepreßt wird. Würde man dafür sorgen, daß gleichzeitig mit dem Abpressen des Filtrats auch der Rückstand zusammengepreßt würde, so müßte die Menge des Filtrats, somit auch die des $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ vermehrt werden. Ein weiterer Fehler in allen Versuchen war der, daß ich die Verdunstung als größer voraussah, wie sie tatsächlich ist, daher würde weniger Wasser als 60 g die Ausbeute an reinem $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ gleichfalls erhöhen. Bei der Herstellung von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ im großen würde man selbstverständlich die Mutterlauge unter Hinzugabe des entsprechenden Wasserquantums auf das Gemisch äquimolekularer Gewichtsmengen von Chlorbarium und Natriumnitrit einwirken lassen und so, bis auf unvermeidliche Verluste, fast quantitative Resultate erzielen.

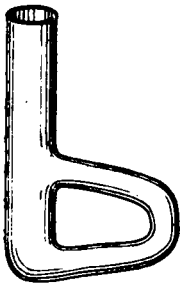
Die Versuche haben also dargetan, daß eine Umsetzung von BaCl_2 und NaNO_2 stattfindet, wenn die beiden Substanzen im pulverisierten Zustande innig gemengt werden, daß ferner die quantitative Umsetzung äquimolekularer Gewichtsmengen beider Substanzen in wäßriger Lösung vor sich geht, wenn Wasser nicht im Überschuß vorhanden ist. Die Ausbeute an $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ wird der theoretisch berechneten nur dann sehr nahe kommen, wenn für die Gewinnung des $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ nur soviel Wasser als Lösungsmittel vorhanden ist, als dem dritten Teile der berechneten Gewichtsmenge dieses Salzes bei 100° entspricht¹⁾.

K. K. Technische Hochschule in Wien. Laboratorium für allgemeine Experimentalchemie.

129. Johannes Thiele: Ein neuer Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung.

(Eingegangen am 27. Februar 1907.)

Der nebenstehend abgebildete Apparat hat sich seit zwei Jahren im Straßburger chemischen Institut und in einigen anderen Laboratorien bestens bewährt.



Er besteht aus einem Rohr von ca. 2 cm Weite und 12 cm Länge, an welches ein Bogen von 1 cm Weite so angesetzt ist, daß er das untere Ende des Rohres mit der Mitte verbindet. Zum Gebrauch füllt man soviel Schwefelsäure ein, daß sie die obere Mündung des Bogens gerade sperrt, wenn das Thermometergefäß sich etwa in der Mitte zwischen den Schenkeln des Bogens befindet. Erhitzt man jetzt die Krümmung des Bogens, so beginnt die Schwefelsäure in dem Apparat zu zirkulieren, wie das Wasser in einer Warmwasserheizung; in dem Rohr bewegt sie sich dabei von oben nach unten und bewirkt ein sehr gleichmäßiges Steigen des Thermometers.

Der Apparat arbeitet viel gleichmäßiger, als alle anderen Apparate ohne mechanischen Rührer, er heizt sich sehr schnell an, geht wenig nach, kühlt sehr schnell wieder ab, und ist durchaus nicht zerbrechlicher, als die anderen Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung. Da die Säure in dem Rohr ein Temperaturgefälle von oben nach unten hat, schmelzen bei raschem Anheizen zuerst die etwa im oberen

¹⁾ Zu allen Versuchen wurden Kahlbaum'sche Präparate verwendet.