

weise verkohlten Röhreninhaltes mit Wasserdämpfen wird das flüchtige Nitrophenol in reinem Zustande gewonnen (Schmelzpunkt 45°). Analysirt wurde das Kalisalz.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OK + \frac{1}{2}H_2O$.	
H ₂ O	4.84	15.10
K	21.01	21.26

Die nach dem Uebertreiben des Nitrophenols zurückbleibende Säure war unveränderte Nitroanissäure, wovon wir uns durch eine Analyse überzeugten.

Königsberg i. Pr., Univ.-Laborat., d. 29. Juni 1877.

325. H. Salkowski: Ueber Doppelsalze zweier organischer Säuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im vorigen Jahrgang dieser Berichte S. 24 habe ich ein Barium-Doppelsalz der Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure beschrieben und Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen in Aussicht gestellt. Es ist mir erst jetzt möglich gewesen, einige Versuche in dieser Richtung auszuführen, und ich erlaube mir, das Resultat derselben der Gesellschaft in Kürze mitzuthellen.

Ich habe zunächst die Darstellung des dem obigen Bariumsalz entsprechenden Strontium- und Calciumsalzes ins Auge gefasst, und bin in der That zu dem erstrebten Ziele gelangt. Benzoëssäure und Paranitrobenzoëssäure wurden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogen und in der Wärme mit Strontium- resp. Calciumcarbonat unter Anwendung von so viel Wasser behandelt, dass die filtrirten Lösungen beim Abkühlen klar blieben. Die Lösungen wurden dann der Krystallisation durch freiwillige Verdunstung an der Luft überlassen.

Aus der Strontianlösung krystallisirt zuerst nur paranitrobenzoësaures Strontium in grossen Blättern; erst aus der stark concentrirten Mutterlauge schieden sich kleine Drusen in geringer Menge ab, die sich durch die Analyse als das gesuchte Doppelsalz erwiesen. Es unterscheidet sich von dem Bariumsalz durch den Gehalt an Krystallwasser, welcher 1 Mol. entspricht.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_6H_4(NO_2)CO_2 \cdot Sr \cdot CO_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$.	
H ₂ O	4.59	4.48
Sr	22.29	22.21

Die aus dem Salze abgeschiedene Säure schmolz recht scharf bei 192° , also bei derselben Temperatur wie die Säure des Bariumdoppelsalzes.

Leichter erfolgt die Bildung des Calciumsalzes. Es ist ins einem Aeussern vom Bariumsalz nicht zu unterscheiden, enthält aber 3 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet für	Gefunden.	
	$C_6 H_4 (NO_2) CO_2 \cdot Ca \cdot CO_2 \cdot C_6 H_5 + 3 H_2 O$.	I.	II.
$H_2 O$	14.17	13.85	13.72
Ca	10.51	10.38	10.53

Die aus dem Calciumsalz abgeschiedene Säure fing erst über 192° zu erweichen an und war bei 210° grösstentheils geschmolzen. Diese Abweichung im Schmelzpunkt enthält nichts Ueberraschendes, wenn man die aus dem Doppelsalz abgeschiedene Säure nicht als eine Molekularverbindung, sondern als ein Gemisch ansieht, da auf die Zusammensetzung eines solchen und somit auf den Schmelzpunkt z. B. schon die Art des Auswaschens selbstverständlich von grossem Einfluss ist.

Doppelsalze derselben Basen habe ich dann versucht aus einem Gemisch von Benzoëssäure und Metanitrobenzoëssäure auf demselben Wege zu erhalten, jedoch nur beim Calciumsalze mit Erfolg, während der Bildung eines Barium- und Strontiumdoppelsalzes die grosse Differenz in der Löslichkeit der Salze hinderlich zu sein scheint, welche jedes dieser Metalle mit Benzoëssäure und Nitrobenzoëssäure allein bildet. Die verwendete Metanitrobenzoëssäure war aus ihrem zweimal umkrystallisirten Barytsalz dargestellt und schmolz bei 140° .

Die in früher erörterter Weise hergestellte Lösung des benzoëmetanitrobenzoësauren Calcium setzt dieses Salz erst bei ziemlich starker Concentration in halbkugelförmigen Warzen ab, die aus mikroskopischen, concentrisch vereinigten Nadeln zusammengesetzt sind. Es entspricht, wie die folgende Analyse zeigt, nur annähernd der Formel $C_6 H_4 (NO_2) CO_2 \cdot Ca \cdot CO_2 \cdot C_6 H_5 + 3 H_2 O$ und ist somit keineswegs ein reiner Körper.

	Berechnet.	Gefunden.
$H_2 O$	14.57	13.50
Ca	10.50	10.96
N	3.67	4.56

Gleichwohl ist an der Natur der Verbindung als Doppelsalz der Benzoëssäure und Metanitrobenzoëssäure nicht zu zweifeln, da sich in der Flüssigkeit bis zuletzt nur dies eine Salz zu bilden schien und da die Säure des analysirten Salzes sich als ein Gemisch von Benzoëssäure und Metanitrobenzoëssäure erwies. Sie schmolz zwischen 125 und 135° und gab bei der Destillation mit Wasser eine flüchtige Säure von den Charakteren der Benzoëssäure und einen Rückstand von Metanitrobenzoëssäure. Die Benzoëssäure zeigte nach der Sublimation den sehr niedrigen Schmelzpunkt 116 — 117° , welcher wohl auf eine Verunreinigung durch Metanitrobenzoëssäure hindeutet, die nach der neu-

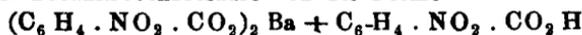
lich veröffentlichten Beobachtung von Widnmann (diese Ber. S. 1159) mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Auch die rückständige Metanitrobenzoëssäure schmolz zu niedrig, der Schmelzpunkt stieg erst nach anhaltendem Kochen mit Wasser auf 136 bis 137°.

Aus den Lösungen von benzoësaurem und metanitrobenzoësaurem Baryt und Strontian schieden sich büschelförmig vereinigte Nadeln vom Aussehen der reinen metanitrobenzoësauren Salze aus. Die Analyse bestätigte diese Vermuthung.

	Berechnet für	Gefunden.
	$(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2 Ba + 4H_2O$.	
H ₂ O	13.31	12.91
Ba	25.32	25.51
	Berechnet für	Gefunden.
	$(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2 Sr + 4H_2O$.	
H ₂ O	14.65	14.29
Sr	17.82	17.91

Das letztere Salz scheint noch nicht beschrieben zu sein; Mulder giebt als Wassergehalt $2\frac{1}{2}H_2O$ an. Die Säure aus beiden Salzen schmolz genau bei 142°.

In der vorhin citirten Mittheilung habe ich eines sauren Bariumsalzes der Paranitrobenzoëssäure von der Formel



Erwähnung gethan. Ich habe dasselbe auch bei späteren Darstellungen beobachtet und seine Zusammensetzung durch die Elementaranalyse festgestellt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	39.62	40.07
H	2.02	2.33

Diese Verbindung schliesst sich somit den sauren Acetaten, dem 4fach oxala. Kali etc. an. Analog ist auch ein kürzlich von Montgolfier ¹⁾ erwähntes Kupfersalz der Campbinsäure von der Formel $(C_{10}H_{15}O_3)_2 Cu + C_{10}H_{16}O_3$, welches freilich durch seine physikalischen Eigenschaften nicht gerade als ein chemisches Individuum charakterisirt ist.

Von Doppelsalzen zweier organischer Säuren sind mir seit meiner ersten Mittheilung noch folgende zur Kenntniss gelangt: Ladenburg ²⁾, Mangantriacetoformiat; Debus ³⁾, glyoxyl-milchsaurer Kalk; Schwarz ⁴⁾, benzoë. -hippursaurer Baryt; Gundelach ⁵⁾, chinaessigsaurer Kalk.

Königsberg i. Pr., den 29. Juni 1877.

¹⁾ Bull. soc. chim. (2) 25, 13.

²⁾ Jahresbericht für 1870, 384.

³⁾ Gmelin, Suppl. 607.

⁴⁾ Gmelin, 6, 61.

⁵⁾ Compt. rend. 82, 1268.