

2. V. Merz und J. Tibiriqá: Ueber synthetische Beschaffung der Ameisensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Zürich.]

(Eingegangen am 29. Decbr. 1879; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Es sind wohl manche Synthesen organischer Substanzen aus unorganischem Material bekannt, trotzdem dürfte es gegenwärtig kaum möglich sein, einen technisch nutzbaren organischen Körper mit Vortheil in dieser Weise im Grossen darzustellen.

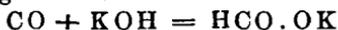
Bezüglich einer ersten Anbahnung in das hier vorliegende Gebiet schienen Versuche mit dem Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd, d. s. gewissermassen Schlackenprodukte des Kohlenstoffs und der organischen Substanzen, von besonderem Interesse zu sein.

Die zwei genannten Oxyde sind, wie bekannt, schon beide in das Anfangsglied aus der Reihe der einbasischen Fettsäuren, die Ameisensäure, übergeführt worden.

H. Kolbe und R. Schmidt¹⁾ fanden, dass dünn ausgebreitetes, metallisches Kalium durch feuchtes Kohlendioxyd in eine Mischung von Kaliumhydrocarbonat und Kaliumformiat übergeht. Die Ausbeute an Formiat ist eine ziemlich bedeutende. Aehnlich, jedoch weniger ergiebig, verläuft die Reaction c. p. mit metallischem Natrium.

Wie Maly²⁾ angiebt, wirkt nascirender Wasserstoff unter gewissen Bedingungen auch auf Carbonate ein und entstehen Formiate.

Berthelot³⁾ hat schon 1855 gezeigt, dass Kohlenoxyd, wenn man es mit angefeuchtetem Aetzkali mehrere Tage lang auf 100° erhitzt, unter Hervorgehen von Kaliumformiat, absorbirt wird. Die gleiche Reaction erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, erheischt aber dann noch längere Zeit.



Spätere Untersuchungen von Berthelot⁴⁾ thun dar, dass die Absorption des Kohlenoxyds mit der Menge von Aetzbase und zudem, sind dritte flüssige Substanzen vorhanden, gemäss seiner Löslichkeit in diesen Flüssigkeiten zunimmt. — Aehnlich wie das Aetzkali reagirt mit dem Kohlenoxyd auch das Aetznatron; gelöschter Kalk und Aetzbaryt stehen den Aetzkalkalien weit nach. Weingeistiges Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Kohlenoxyd nicht ein.

Die hier erwähnten Synthesen der Ameisensäure sind zu einer ausgiebigen Gewinnung der Säure offenbar nur wenig geeignet. Indessen war nicht unwahrscheinlich, dass die Aetzkalkalien bei passend

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 251.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 118.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 97, 125.

⁴⁾ Jahresber. 1861, 107.

erhöhter Temperatur rapid Kohlenoxyd aufnehmen, bezüglich so auch Ameisensäure entstehen würde.

Wir haben übrigens meistentheils nicht unvermischte Aetzalkalien, sondern der grösseren Porosität wegen Natron- oder Kali-Kalk angewandt. — Das erforderte Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure entwickelt, von mitentstandnem Dioxyd wie üblich befreit und im Gasbehälter aufgefangen. — Es hatte bei den Absorptionsversuchen vorerst auch Barytwasser zu passiren, welches indessen bei selbst vielständigen Versuchen ganz ungetrübt blieb und war somit das benutzte Gas absolut frei von Kohlendioxyd. Weiterhin strömte das Kohlenoxyd, noch feucht oder zuvor getrocknet, über das in U-förmigen Röhren enthaltene und im Oelbade erhitzte Absorptionsmittel. Da indessen die U-förmigen Gefässe, wie die Erfahrung lehrte, durch das Anschwellen der Reactionsmasse und auch beim Erkalten an den gekrümmten Stellen leicht reissen, so sind bei späteren Versuchen halbkreisförmige Röhren genommen und in der That als weit haltbarer befunden worden. Das unabsorbirte Gas wurde wieder aufgefangen.

Wir liessen zunächst über einen käuflichen Natron-Kalk langsam Kohlenoxyd strömen; bis 190° war die Zahl der eingeleiteten und ausgetretenen Gasblasen ungefähr dieselbe, dann trat aber Absorption ein; sie wuchs bei stärkerm sowie auch längerem Erhitzen erheblich an, so dass schliesslich und zwar gegen 230° ein Gasstrom zu 180 Blasen (etwa 30 ccm) per Minute rücksstandlos absorbirt wurde. Später nahm die Absorption allmählig ab und nach 10 Stunden hatte sie fast ganz aufgehört. Die Reactionsmasse, welche wohl Natriumformiat enthalten musste, wurde mit Wasser erschöpft und der Auszug mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, wobei eine scharf sauer reagirende Flüssigkeit überging. Sie zeigte auf Zugabe von Silberlösung, Sublimatlösung u. s. w., alle Reactionen der Ameisensäure. Die Hauptmenge des Destillats haben wir unter Anwendung von Bleicarbonat auf Metallsalz verarbeitet; in der That schossen aus der vom überschüssigen Carbonat heiss filtrirten Lösung die weissen, lebhaft glänzenden Nadeln an, welche für das Bleiformiat so charakteristisch sind. Durch concentrirte, heisse Schwefelsäure entstand Kohlenoxyd in Strömen.

Wie der Natron-Kalk verhielt sich zu Kohlenoxyd auch ein Kali-Kalk mit 3 Gewichtstheilen gelöschtem Kalk auf ein Gewichtstheil Aetzkali. Die Reaction begann hier gleichfalls um 180 — 190° , war etwas über 200° sehr lebhaft und verlief im Uebrigen ähnlich wie beim Natron-Kalk. Sie ergab reichliche Mengen von Ameisensäure, welche als Bleisalz isolirt wurde.

Dass die unter Anwendung a) von Natron-Kalk, b) von Kali-

Kalk erlangte Bleiverbindung wirklich das Ameisensäuresalz ist, be-
weisen auch die folgenden Metallbestimmungen:

	Gefunden		Berechnet
	a.	b.	
Blei	69.58	69.45	69.69.

Die Metamorphose des Kohlenoxyds zu Ameisensäure durch Natron-Kalk oder Kali-Kalk steht hiernach sicher.

Versuche mit diversen Sorten von Natron-Kalk liessen zwar immer eine Kohlenoxydabsorption wahrnehmen, also auch Bleiformiat erhalten, doch war der Reactionsbetrag, obschon die gleichen Präparate durchweg kräftig Kohlendioxyd absorbirten, beträchtlich verschieden. Hiernach musste die physikalische Beschaffenheit des Natron- und Kali-Kalks auf die Bindung des Kohlenoxyds von starkem Einfluss sein; namentlich war an den Feuchtigkeitsgrad und an die Porosität der Absorptionsmittel zu denken.

Wir leiteten zunächst über scharf getrockneten Natron-Kalk, mit 50 pCt. Aetznatron, gleichfalls trocknes Kohlenoxyd; das Gas wurde bei der sonst günstigen Temperatur nur wenig absorbirt. Daraufhin ersetzten wir die Trockengefässe im Apparat durch eine Wasserflasche; wirklich begann nach etlicher Zeit eine wachsende und schliesslich so lebhaft Kohlenoxydaufnahme, dass 180 bis 200 Gasblasen per Minute ohne Rückstand aufgenommen wurden.

Durch Ausglühen im trocknen und kohlendioxydfreien Luftstrom entwässerter Natron-Kalk wirkte auf trocknes Kohlenoxyd kaum sichtbar ein, indessen ergab die übliche Verarbeitung der Absorptionsmasse doch einige wenige Krystalle von Bleiformiat. Das durch warmes Wasser gestrichene, bezüglich reichlich feuchte Gas wurde von demselben Natron-Kalk, allerdings erst nach längerer Zeit recht lebhaft absorbirt.

Aehnliche Verschiedenheiten im Verhalten zu Kohlenoxyd, wenn gleich nicht in ganz demselben Belauf, zeigte auch der trockne und der feuchte Kali-Kalk.

Die eben erwähnten Beobachtungen beweisen, dass das Wasser beim Uebergang des Kohlenoxyds durch Kali- oder Natron-Kalk in Ameisensäuresalz eine wichtige Rolle spielt. Wahrscheinlich ist die zu dem feuchten Gase zweifellos stärkere Oberflächenattraction des Aetzkalks von durchgreifendem Belang. — Von dem durch die Porosität des Natron-Kalks geübten Einfluss wird etwas später die Rede sein.

Es hat sich bei den zahlreichen Versuchen, welche die variirte Darstellung des Natrium- und Kaliumformiat mit sich brachte, ergeben, dass die Kohlenoxydabsorption (durch Natron- oder Kali-Kalk) keineswegs stets bei derselben Temperatur und auch bei einer wirk-
samen Temperatur nicht immer sogleich beginnt, wie sie auch ihr

Maximum nie unmittelbar, sondern erst nach längerer und zwar wiederum nicht immer nach derselben Zeit erreicht. Während z. B. Kali-Kalk und Kohlenoxyd einmal schon bei 120° ganz deutlich reagierten, war eine Absorption in anderen Fällen erst gegen 150, 160 oder sogar 180° wahrzunehmen — Natron-Kalk schien nicht unter 150—160° auf Kohlenoxyd einzuwirken. Doch mag bei sehr langsamer Temperatursteigerung die Absorption wohl auch früher sichtbar werden. Die schnellste Bindung erfährt das Kohlenoxyd wie durch Natron- so auch durch Kali-Kalk zwischen etwa 190 bis 220° oder 230°.

Man darf übrigens bei der Gewinnung von Natriumformiat 220 bis 230° nicht überschreiten, bei derjenigen des Kaliumsalzes nicht ganz so hoch gehen, sonst nimmt die Absorption ab und hört schliesslich scheinbar ganz auf; mitunter trat sogar eine bedeutende Verstärkung des Gasstromes ein — offenbar durch secundäre Prozesse in den Absorptionsgefässen. Die Reaktionsmasse brauste dann stark mit Säuren; sie enthielt ausser vielem Carbonat meistens zugleich Ameisensäure und geringe Mengen von Oxalsäure, in ein Paar Fällen nur Ameisensäure und einmal blos etwas Oxalsäure.

Wir haben, um die Oxalsäure sicher zu constatiren, das betreffende Reaktionsprodukt (Natron- oder Kali-Kalk) ausgelaugt, dann zur essigsauer gemachten Lösung Calciumacetat gesetzt, wobei ein weisser, feiner, krystallinischer Niederschlag entstand, welcher, gewaschen und bei 120° getrocknet, nach dem Calciumbefund, die Verbindung $\text{Ca C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, war.

	Gefunden		Berechnet
Calcium	27.60	27.77	27.40.

Auch ist aus diesem Präcipitat, unter intermediärer Gewinnung des Bleisalzes, die freie Säure dargestellt und als mit Oxalsäure durchaus identisch erkannt worden.

Eine andere kleine Partie Oxalsäure fand sich im Auslaugungsrückstand der Kohlenoxyd-Reaktionsmasse.

Weiterhin haben wir das Verhalten des Kohlenoxyds zu unvermischem Aetznatron und Aetzkali untersucht. Die Absorption beginnt bei ungefähr derselben Temperatur wie wenn Natron- bezüglich Kali-Kalk genommen wird, ist aber, offenbar wegen der mehr compacten Substanz, um Vieles langsamer; andererseits treten die secundären Reactionen, von denen später noch ausführlich zu reden sein wird, hier früher ein.

Versuche, um unter Anwendung von Bariumdihydrat c. p. Ameisensäure zu erhalten, sind erfolglos geblieben. Das Destillat, in welchem die Ameisensäure hätte sein müssen, reagierte so gut wie neutral. Dagegen lieferte Calciumdihydrat unter sonst denselben Umständen ganz unerwartet, ein wenn auch nur schwach saures Destillat, welches, mit Bleicarbonat versetzt u. s. w., etwas Bleiformiat erhalten liess.

Die stattgehabte Ameisensäurebildung entsprang möglicher Weise einem Alkalimetallgehalt des Aetzkalks und wirklich konnten durch Anskochen u. s. w. von 40 g gelöschten Kalks sowohl Kalium wie Natrium, jedoch in nur sehr geringer Menge, nachgewiesen werden. — Das ausgekochte Calciumdihydrat wurde noch auf einem Saugfilter sorgfältig gewaschen, dann getrocknet und schliesslich mehrere Stunden lang im feuchten Kohlenoxydstrom erhitzt, allein die übliche Untersuchung auf Ameisensäure ergab auch nicht eine Spur dieser Substanz, wesshalb die früher wahrgenommene Säurebildung auf die Alkalimetalle im Kalk zurückzuführen ist.

Einige mit den Aetzkalken bis zum Aufhören jeder Kohlenoxydabsorption durchgeführte Versuche fügten zufällig, dass auf 2 Molek. Kalium- bezüglich Natriumhydrat nahezu ein Molekul Kohlenoxyd gebunden worden war. Wir haben das Reactionsprodukt jeweilen vollständig ausgelaut, dann die wässrige Lösung mit verdünnter, wenig überschüssiger Schwefelsäure so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Die Ameisensäure wurde als Bleiformiat gewogen.

54 g Natron-Kalk mit 21.6 g Aetznatron lieferten 38.3, 24 g Kalikalk mit 9.6 g Aetzkali 12.1, endlich 6.59 g gepulvertes Aetznatron 10.6 g Bleiformiat, d. s. 47.7, 47.6 und 43.3 pCt. der theoretischen Menge gleich 80.2, 25.4 und 24.5 g.

Die Vermuthung, hier möchte das Natriumsalz einer mehrbasischen Ameisensäure (nach Art etwa der Orthoameisensäure) vorliegen, hat sich nicht bestätigt, weil nämlich bei spätern Versuchen mit sehr lockerem Natron-Kalk erheblich mehr Kohlenoxyd gebunden wurde.

Der Natron-Kalk fällt recht brauchbar aus, wenn Aetznatron in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, dann der gelöschte Kalk allmählig hinzugefügt und die Masse unter fortwährendem Durchrühren so lange erhitzt wird, bis sie nur noch etwa 5 bis 10 pCt. Feuchtigkeit enthält. Das Präparat soll sehr locker sein, also auch unschwer sich vertheilen lassen.

Wir benutzten zunächst Natron-Kalk mit, nach dem Analysenbefund, 52.5 pCt. Aetznatron (einschliesslich Spuren von Carbonat) und 6 pCt. Feuchtigkeit. Davon kamen 45 g in ein einzelnes halbkreisförmiges Rohr; Länge der Schicht circa $2\frac{3}{4}$ dcm. Die Absorption begann gegen 170° , war gegen 200° sehr deutlich, erreichte übrigens um 230° ihr Maximum erst nach 5 Stunden, indem jetzt ein Liter Kohlenoxyd in 16 Minuten vollständig absorbirt wurde. Später sank die Gasaufnahme sichtbar; sie liess sich durch Erwärmen des Waschwassers wieder mehr beleben, ohne jedoch die vorhin erwähnte Höhe zu erreichen. Versuchszeit circa 10 Stunden.

Alles Weitere zeigt die folgende Tabelle:

Temperatur	1 Liter zugeführt in Minuten	Eingeströmtes Gas: Liter	Angeströmtes Gas: Liter
170—230°	30	1	0.4
230 -	25	2	0.5
230 -	25	3	0.6
230 -	25	4	0.65
228 -	30	5	0.7
228 -	30	6	0.7
229 -	30	7	0.75
230 -	32	8	0.75
230 -	31	9	0.8
230 -	20	10	0.8
230 -	17	11	0.85
230 -	16	12	0.85
230 -	17	13	0.9
230 -	27	14	1.1
230 -	35	15	1.3
230 -	35	16	1.65
228 -	35	17	2.1
230 -	40	18	2.55
240 -	45	19	2.95
240 -	50	20	3.9

Die Verarbeitung der Reaktionsmasse auf Bleiformiat ergab 70 g, d. h. nahezu 80 pCt. der theoretischen Menge. Diese ist gleich 87.7 g.

Wir erwähnen hier, dass die verschiedenen Gasvolumina, weil ein Ueberblick der Verhältnisse bloß im Ganzen und Grossen angestrebt war, auch stets summarisch, d. i. ohne einschliessliche Druck- und Temperaturreduktionen aufgeführt sind.

Ein anderer Versuch mit nahezu 100 g des gleichen Natron-Kalks in 2 halbkreisförmigen Röhren führte um 220°, nach kurzer Zeit, was sonst nie beobachtet worden ist, zu einer so rapiden Gasaufnahme, dass 4 l Kohlenoxyd in 7 Minuten zu $\frac{9}{10}$ absorbiert wurden. Dann begann aus dem Absorptionsrohr eine kurz andauernde Gasentwicklung, worauf die Absorption wieder anhub, indessen den früheren Betrag nicht mehr erreichte.

Temperatur	1 Liter zugeführt in Minuten	Eingeströmtes Gas: Liter	Angeströmtes Gas: Liter
180—220°	8	1	0.2
215 -	7	5	0.6
210 -	5	6	1.2
200 -	7	7	1.3
205 -	8	8	1.5
200 -	6	9	2

u. s. w.

Der Versuch, welcher wegen Bruch an dem einen Absorptionsrohr vorzeitig sistirt werden musste, lieferte auf 15.25 l (eingeströmt 18 l) fixirtes Kohlenoxydgas 77.5 g Bleiformiat.

Da die quantitative Bestimmung der Ameisensäure als Bleiformiat nur angenäherte Werthe liefern wird, so haben wir bei andern Versuchen den durch Kohlenoxyd abgesättigten Natron-Kalk vollständig ausgelaugt, das gelöste Calcium durch Kohlendioxyd ausgefällt, worauf die Lösung nach längerem Kochen filtrirt, eingedampft und der scharf getrocknete Rückstand gewogen wurde. — Die Menge an Carbonat im Rückstand ist durch Ausfällen mit Chlorbarium und Wiegen des Bariumcarbonats oder durch Titriren ermittelt, vom Rohprodukt abgezogen und so der Gehalt an reinem Formiat gefunden worden.

Angewandt 30 g des 52.5procentigen Natron-Kalks. Die anfangs schwache Reaction erreichte gegen 230° nach etwa 4 Stunden ihr Maximum, 1 l Kohlenoxyd aufgenommen in 20 Minuten, und hörte nach 9 Stunden ganz auf; auf 14 l zugeführtes Gas waren circa 11 l absorbirt worden.

Die Reactionsmasse lieferte 27 g rohes Formiat, welches 10.4 pCt. Dinatriumcarbonat und somit 24.2 g gleich 89.6 pCt. reine Verbindung enthielt.

Es war noch von Interesse das Kohlenoxyd, welches eine bestimmte Menge Natron-Kalk absorbiren kann, auch durch directe Wägung zu ermitteln.

Wir haben zu dem Behuf das Absorptionsrohr sammt angefügter Wasserflasche und einem vorgelegten Schwefelsäuregefäss vor und nach dem Versuch gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht offenbar dem Betrag an aufgenommenem Kohlenoxyd.

I. 37.1 g 52.5procentiger Natron-Kalk fixirten in nahezu 10 Stunden etwas mehr wie 11 l Kohlenoxyd (völlige Sättigung); Gewichtszunahme 11.9 g, welche 28.9 g Natriumformiat entsprechen. Ausbeute an rohem scharf getrocknetem Natriumformiat 32.47 g; sie enthielten 11.68 pCt. Dinatriumcarbonat, also 28.68 g, d. s. 88.32 pCt. reines Formiat.

II. 29.4 g eines 28.8procentigen Natron-Kalks absorbirten in 6 Stunden (Details der Reaction wie bei I, bezüglich beim Versuch vor I) von 8 l $5\frac{1}{2}$ l. Gewichtszunahme 5.45 g gleich 13.24 g Natriumformiat. Die Reactionsmasse lieferte 14 g rohes Natriumformiat, welches 7.2 pCt. Carbonat, bezüglich 13 g gleich 92.8 pCt. reine Verbindung aufwies.

III. 26.9 g 41procentiger Natron-Kalk fixirten in $6\frac{1}{2}$ Stunden 6.65 g Kohlenoxyd; hiernach wären 16.15 g Formiat entstanden. Ausbeute an rohem Formiat 17.5 g mit 16.3 pCt. Carbonat und 83.6 pCt., d. s. 14.7 g reines Ameisensäure-Natrium.

Es war beim Versuch sub III die Temperatur eine kurze Zeit zu hoch gestiegen und dürfte der grössere Carbonatgehalt des rohen Formiats darauf zurückzuführen sein.

Durch Kochen von derartigem Präparat mit Kalkmilch, Eintrocknen der Lösung, abermaliges Erhitzen im Kohlenoxydstrom u. s. w., wurde Ameisensäuresalz erhalten, welches nur noch 8 pCt. Carbonat aufwies.

Das Natriumformiat, wie es die hier geschilderten Versuche liefern, wird am einfachsten gereinigt, indem man einen kleinen Theil des Präparats mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und dann das Destillat zur Neutralisation der zurückgehaltenen grössern Partie benutzt. Die eingedampfte Masse bildet ohne weiteres reines Formiat.

Aus concentrirter Lösung angeschossenes, schön weisses, prismatisch krystallisirtes Salz ergab, bei 120—130° getrocknet, dann in Sulfat übergeführt, an:

Natrium 33.39 pCt., ber. 33.82 pCt.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass die Absorption des Kohlenoxyds oberhalb einer bestimmten Temperatur, d. i. von etwa 260—270° an, aufzuhören scheint. Das ausströmende Gas brannte jedoch nicht mehr wie Kohlenoxyd bläulich, sondern nahezu ungefärbt; auch war viel Carbonat entstanden, und musste daher wohl eine Zersetzung von präformirtem Formiat durch überschüssiges Alkalimetallhydrat stattfinden.

In der That haben Erlenmeyer und Gütschow¹⁾ vor schon längerer Zeit gezeigt, dass das Natriumformiat beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumhydrat nicht, wie bis dahin geglaubt wurde, Oxalat liefert, sondern unter Bildung von Wasserstoff und Carbonat zerlegt wird.

Es war hinsichtlich der Darstellung des Natriumformiats selbstverständlich von Interesse zu ermitteln, bei welcher Temperatur die Zersetzung des Formiats anhebt, bezüglich das ausströmende Gas wasserstoffhaltig wird.

Diese Versuche sind auf dem Wege der Verbrennung und zwar, um etwelche Vorstellung über den Betrag der secundären Reaction zu erlangen, gewichtsanalytisch (Gasofen für Elementaranalysen) ausgeführt worden. Das ausgeströmte Gas wurde übrigens, um jeder Detonation vorzubeugen, unter Vorausgehen und Nachfolgen eines Stickstoffstromes verbrannt.

Wie sich bald zeigte, fallen die Versuche einerseits mit unvermischem Aetznatron andererseits mit Natron-Kalk keineswegs identisch aus.

¹⁾ Cheurs Centralblatt 1868, 420.

Das als Pulver angewandte käufliche Aetznatron enthielt:

Aetznatron 95.80, Dinatriumcarbonat 1.63,

Feuchtigkeit sowie Chlorür- und Sulfatspuren 2.57 pCt.

Wir haben zunächst über auf 260—270° erhitztes Aetznatron (23 g) während vier Stunden feuchtes Kohlenoxyd geleitet; von 7½ l Gas strömten über 6 l wieder aus. Gewichtszunahme gegen 6 g. Das ausgeströmte Gas brannte nahezu farblos, auch wurde es beim Schütteln mit ammoniakalischer Cuprochlorürlösung nur zum kleinern Theil absorbirt. Seine Analyse ergab:

Kohlenoxyd 14.3, Wasserstoff 85.7 Vol. pCt.

Die Reaktionsmasse enthielt massenhaft Carbonat, aber nur wenig Formiat, nämlich:

Aetznatron 10.8, Dinatriumcarbonat 86.5, Natriumformiat 2.0 pCt.

Wir liessen nun Kohlenoxyd zwischen 220—230° auf das Aetznatron (23.5 g) einwirken. Der Versuch währte 5 Stunden; von 5½ l Gas passirte ungefähr die Hälfte. Sie bestand aus:

Kohlenoxyd 18.62, Wasserstoff 81.38 Vol. pCt.

Gewichtszunahme der festen Reaktionsmasse 4.0 g. Ihre Analyse ergab:

Aetznatron 46.7, Dinatriumcarbonat 31.0, Natriumformiat 20.2 pCt.

Es fällt auf, dass bei 220—230° schon so viel Natriumformiat zersetzt worden war; wahrscheinlich tritt jedoch bei weiterer Saturation die Carbonatbildung um so mehr zurück, je mehr Carbonat bereits entstanden, bezüglich das Aetznatron gewissermassen verdünnt worden ist. Wenigstens sprechen dafür bald zu erwähnende Beobachtungen am Natron-Kalk.

Unterhalb 200° liefern Kohlenoxyd und Aetznatron fast nur Formiat. Bei einem Versuch mit Aetznatron wurden in 6 Stunden auf 6 l Kohlenoxyd 5 absorbirt. Das durchgegangene Gas brannte blau wie Kohlenoxyd und bestand dem Volumen nach aus:

Kohlenoxyd 91.76, Wasserstoff 8.24 Vol. pCt.

Wesentlich anders als bei Anwendung von unvermischem Aetznatron gestalteten sich die Versuche mit einem 28.8procentigen Natron-Kalk.

Das Präparat (52.2 g) wurde im Kohlenoxydstrom schliesslich auf 280—290° erhitzt; zunächst fand erhebliche Absorption statt, später gegen 280° trat Gasentwicklung ein. Im Ganzen sind dem Natron-Kalk in 5½ Stunden 7 l Kohlenoxyd zugeführt und dafür 4½ l eines farblos brennenden Gases erhalten worden. Seine Analyse ergab:

Kohlenoxyd 10.82, Wasserstoff 89.18 Vol. pCt.

Gewichtszunahme des Aetznatrons 5.02 g.

Die carbonatreiche Reaktionsmasse enthielt, wie eine Titration des mit verdünnter Schwefelsäure gewonnenen Destillats bewies, nicht unerhebliche Mengen von Natriumformiat, nahezu 4 g.

Während um 280° ein grosser Theil des Natriumformiats weiter zersetzt wird, erhält sich dieses Salz zwischen 230 — 240° nahezu intact. Der 28.8procentige Natron-Kalk ist bei dieser Temperatur bis zur völligen Sättigung mit Kohlenoxyd behandelt worden. Gewichtszunahme n. s. w. s. S. 29 sub II. Auf 8 l Kohlenoxyd strömten $2\frac{1}{2}$ l Gas wieder aus. Sie enthielten:

Kohlenoxyd 97.3, Wasserstoff 2.7 Vol. pCt.

Wir haben schliesslich Kohlenoxyd und 41procentigen Natron-Kalk zwischen 210 — 220° bis zum Aufhören jeder Absorption reagiren lassen. Auf $11\frac{1}{2}$ l zugeführtes Gas wurden $3\frac{1}{2}$ l wieder aufgefangen. Die Verbrennung einer Fraction des Gases lieferte 1.634 g Kohlendioxyd gleich 1.0398 g Kohlenoxyd und blos 0.005 g Wasser, was völliger Abwesenheit von Wasserstoff so gut wie gleichkommt.

Die Ameisensäurewandlung des Kohlenoxyds durch Aetzkali hat gegenüber derjenigen durch Natron-Kalk, wenigstens als Darstellungsmethode, ein relativ geringes Interesse; auch haben wir uns auf ein Paar Versuche beschränkt. Sie scheinen zu ergeben, dass das Aetzkali (unvermischt und als Kali-Kalk) noch eher secundäre Prozesse herbeiführt wie das Aetznatron.

Bei einem Versuch mit Aetzkali zwischen 190 — 200° passirte auf 5 l Kohlenoxyd 1 l Gas, welches

Kohlenoxyd 90.32, Wasserstoff 9.68 Vol. pCt.

enthielt.

Andererseits wurde über Kali-Kalk (29.85 g mit 9.95 Th. käuflichem Kali) zwischen 200 — 220° bis zur Erschöpfung Kohlenoxyd geleitet. Zugeführt 5, ausgeströmt 1.8 l. Gewichtszunahme 3.25 g. Das Gas bestand aus:

Kohlenoxyd 79.4, Wasserstoff 20.6 Vol. pCt.

Demnach ist das absorbirte Kohlenoxyd ungefähr zu $\frac{9}{10}$ an die Bildung von Formiat, zu $\frac{1}{10}$ an diejenige von Carbonat verwandt worden.

Zusammenfassung.

Unsere Versuche ergeben:

Das Kohlenoxyd wird durch die Aetzkalkalien gegen 200° , unter Bildung von Ameisensäuresalz, absorbirt.

Um Aetznatron möglichst vollständig zu sättigen, ist es in Form von Natron-Kalk anzuwenden; dieser soll sehr locker, das Kohlenoxyd feucht sein und die Temperatur darf 220° nicht überschreiten.

Oberhalb 220° wird das Formiat, je höher die Temperatur um so reichlicher, unter Bildung von Carbonat und freiem Wasserstoff, zersetzt. Beim Aetzkali, bezüglich Kali-Kalk, tritt der secundäre Process sehr deutlich noch unterhalb 220° ein.

Die bei den Versuchen mit Natron-Kalk fast durchweg auf 230° eingestellte Temperatur muss, an Hand der spätern Ergebnisse, als eine schon etwas zu hohe bezeichnet werden.

Da übrigens die Absorption des Kohlenoxyds, wenn die nöthigen Cauteln gewahrt sind, rasch erfolgt, so wird es am vortheilhaftesten sein, im Grossen Ameisensäure, bezüglich Formiate, aus unorganischem Material darzustellen.

Die Ameisensäure scheint, nach der Auskunft in den vortrefflichen Jahresberichten von R. Wagner, hauptsächlich zur Beschaffung einiger Ester zu dienen. Doch wäre jetzt von Interesse zu ermitteln, wie weit diese Säure für technische Zwecke an Stelle der Essigsäure und zudem als Reductionsmittel gebraucht werden kann. Auch ist zu erwähnen, dass die freie Ameisensäure nach Jodin ¹⁾ antiseptisch wirkt und hierin unter Umständen sogar das Phenol übertrifft.

Versuche, aus Natriumphenylat und Kohlenoxyd Benzoësäure zu erlangen, sind trotz mannigfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen erfolglos geblieben, und wurden nur Spuren von Salicylsäure, sowie etwas Ameisensäure erhalten.

Dagegen wirkte Natriumäthylat um 200° nicht unerheblich absorbirend auf Kohlenoxyd ein. Die Untersuchung ist indessen noch nicht abgeschlossen. Ueber ihr Ergebnis, sowie über das Verhalten der Aetzkalkien zu Mischungen von Kohlenoxyd und Alkylenen soll später berichtet werden.

3. Edgar F. Smith: Eine neue Base.

(Eingegangen am 2. Dec. 1879; verl. in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

In den Proceedings of the Am. Phil. Soc., Mai 4. 1877 und im Jahresbericht für 1877, Heft I, S. 420 beschrieb ich mehrere Chlorderivate des Toluols. Einem derselben schenkte ich besondere Aufmerksamkeit, da es ein Kohlenstoffchlorid ist, dem die empirische Formel $C_{21}Cl_{26}$ zukommt. Diese Verbindung erhielt ich auch durch vollständige Chlorirung des Toluols. Der neue Körper bildet in reinem Zustande sehr grosse, farblose Prismen, die bei $152-153^{\circ}C.$ schmelzen.

Einwirkung von Anilin auf $C_{21}Cl_{26}$.

Die obige, fein zerriebene Verbindung wurde in einer zugeschnittenen Röhre mit überschüssigem Anilin 6—8 Stunden auf $180^{\circ}C.$ erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt ich eine tief röthlich gefärbte, zähe Masse, welche durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf

¹⁾ Wagner, J. B., 1866. 287. Zeitschr. f. Chem., 1866. 95.