

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, grössere Mengen rechtsdrehender Mandelsäure darzustellen und sie mit linksdrehender Mandelsäure, deren spezifisches Drehungsvermögen bestimmt werden wird, zu vergleichen. Eine krystallographische Untersuchung der beiden Mandelsäuren dürfte vielleicht ähnliche Unterschiede wie an den beiden activen Weinsäuren nachweisen.

Vorstehende vorläufige Mittheilung hat nur den Zweck, mir den ungestörten Fortgang dieser Arbeit zu sichern, die der Natur der Sache nach eine längere Zeit zu ihrer Beendigung beansprucht.

Berlin, Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

302. Zd. H. Skrap: Berichtigung.

[Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Hrn. W. Roser's¹⁾ Mittheilung über »Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinöl« macht mich darauf aufmerksam, dass in den »Monatsheften« für 1880, S. 186, der Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure leider unrichtig abgedruckt ist. Derselbe liegt natürlich nicht wie zu lesen ist bei 158—159^o, sondern bei 258—259^o uncorr. Neuerdings fand ich ihn bei einer Substanz, die aus dem chemisch reinen Natriumsalz abgeschieden wurde, bei 258^o und beobachtete wieder die Gasentwicklung, die aber aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf Wasserabspaltung, sondern auf Kohlensäureentwicklung zurückzuführen ist. Es erfolgte also die Bildung der γ -Pyridincarbon säure aus Cinchomeronsäure, und aus Tricarboxypyridinsäure (Schmelzpunkt 249—250^o uncorr.) nahezu bei derselben Temperatur.

303. V. Merz und W. Weith: Ueber synthetische Oxalsäure²⁾.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wie frühere Mittheilungen ergeben, kann die Ameisensäure aus unorganischem Material — nämlich aus Kohlenoxyd mit Aetznatron oder Aetzkali — ausgiebig und leicht dargestellt werden.

Die bezüglichen Versuche sind seither auch von anderer Seite — so in etwas grösserm Massstabe von Herrn Dr. Greiff (wie wir gef. Mittheilung verdanken) — wiederholt worden, und zwar mit durchaus günstigem Erfolge.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1318.

²⁾ Nachfolgend besprochene Versuche datiren um reichlich ein Jahr zurück. Absicht war, sie mehrfach zu ergänzen, wozu indessen keine ausreichende Gelegenheit sich fand, und so sollen sie nicht länger zurückgehalten werden.

Andererseits haben wir seiner Zeit¹⁾ im Anschluss an zuerst von Erlenmeyer und Gütschow²⁾ gemachte Beobachtungen gezeigt, dass man das Kalium- und Natriumformiat durch stürmisches Erhitzen gleichfalls ausgiebig und sogar im Vorlesungsversuche in Oxalat überführen kann.

Im Hinblick auf die gute Ausbeute an Alkalimetallformiaten erschien es als möglich, dass sich die Oxalsäure aus diesen Verbindungen und also in letzter Instanz aus Kohlenoxyd und den Aetzalkalien werde vortheilhafter als auf einem andern Wege erhalten lassen.

Die Oxalsäure bietet auch in technischer Beziehung ein gewisses Interesse und haben wir daher Herrn v. Niederhäusern veranlasst, die Umstände zu ermitteln, unter denen erwähnte Säure, resp. ihre Salze aus den Formiaten in grösster Menge entstehen. Einige weitere Versuche sind später von Herrn Schramm ausgeführt worden.

Die Untersuchung betraf das Kalium- und mehr noch das Natriumsalz der Ameisensäure, aber beiläufig sind auch das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz berücksichtigt worden.

Erwähnte Formiate (theils im Laboratorium dargestellte, theils käuflich bezogene und in allen Fällen so gut wie völlig reine Präparate) kamen für gewöhnlich in ein Heizbad aus Glas, dessen Benutzung aus beistehender Skizze leicht zu ersehen sein dürfte.

Als Badesubstanz diente Quecksilber oder Schwefel, in ein Paar Fälln Diphenylamin. Je nach Umständen wurden die Formiate bald rasch, bald weniger rasch erhitzt und zwar theils bei ungehindertem Luftzutritt, theils im luftverdünnten Raume, ein Paar Male auch in einem Strome von Kohlendioxyd. Während der eigentlichen Operationsdauer wurde die Badesubstanz lebhaft sieden gelassen, so dass ihr Dampf erst in einiger Höhe oberhalb des Formiatbehälters sich condensirte.

Wie sich zeigte, entsteht aus den Salzen der Ameisensäure, je nach der Natur ihrer Base, sowie auch je nach der Art des Erhitzens



Durchmesser des äusseren Rohres 45—50mm, des inneren 15—20mm.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 721.

²⁾ Chem. Centralblatt 1868, 420.

nur Carbonat oder aber, und zwar in leicht wechselnden Verhältnissen, eine Mischung von Carbonat und Oxalat. Dazu kommt oft noch unverändertes Formiat.

Das in der Reactionsmasse enthaltene Oxalat wurde quantitativ unter Darstellung des Calciumsalzes (Ausfällen in schwach essigsaurer Lösung durch Calciumacetat) bestimmt, dagegen das Carbonat durch Austitriren mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure ermittelt.

Zunächst sei hier an das Verhalten des Natrium- und Kaliumformiat beim Erhitzen über freiem Feuer erinnert.

Die beiden Verbindungen schmelzen zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit, welche bei weiterer Temperaturerhöhung stark aufschäumt und lebhaft Wasserstoff entwickelt; später wird sie teigig und erstarrt schliesslich ausgesprochen blätterigkrystallinisch beim Natriumsalz, nur wenig krystallinisch und oft fast amorph für die Kaliumverbindung.

Rührt man während des Erhitzens nicht fortwährend um, so entsteht eine aus zwei Schichten gebildete, oben weisse, unten dunkle Masse.

Derartige Masse, im Glaskolben dargestellt, enthielt im Ganzen, d. h. für die beiden Schichten zusammen:

21 pCt. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und 14.5 pCt. Na_2CO_3 ,

während in einem andern Präparate, nach ununterbrochenem Durchrühren in einer Porzellanschale:

50.4 pCt. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und 13 pCt. Na_2CO_3

gefunden wurden.

Beim raschen Erhitzen von Natrium- resp. Kaliumformiat im Probirrohre unter lebhaftem Umschütteln erhielt Herr v. Niederhäusern auf:

50.7 pCt. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 45.8 pCt. Na_2CO_3 ,

und auf:

61.9 pCt. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 27.1 pCt. K_2CO_3 .

Unter ähnlichen Verhältnissen hatten wir früher Massen bekommen mit:

42 pCt. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und 62 pCt. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Ueberall war noch unverändertes Formiat nachzuweisen.

Versuche im Bade.

Natriumformiat.

Das Natriumsalz wird im Diphenylaminbade (310°) noch kaum zersetzt. Bei 360° (Quecksilberbad) geht es überwiegend in Carbonat, dagegen bei 440° (Schwefelbad) hauptsächlich in Oxalat über. Im ersten Falle (360°) entstand eine mehr oder weniger graue, blasige, nur wenig krystallinische Masse, im zweiten Falle war das Produkt

viel dunkler gefärbt, aber von grossblättrig krystallinischer Beschaffenheit.

Ueber die Zusammensetzung der unter verschiedenen Versuchsbedingungen gebildeten Produkte giebt die folgende Tabelle Auskunft:

Versuchsnummer	Temperatur	Zeitdauer	Atmosphäre	Reaktionsmasse	
				Na ₂ C ₂ O ₄ in pCt.	Na ₂ C O ₃ in pCt.
1	310°	5 Std.	Luft	0	Spuren
2	360°	id.	id.	20.8	56.5
3	id.	id.	Verdt. Luft	27.9	54.4
4	id.	id.	Kohlendioxyd	7.1	50.9
5	420°	50 Min.	Verdt. Luft	54.4	37.8
6	id.	id.	id.	52.7	—
7	id.	id.	id.	71.6	28.7
8	id.	id.	id.	72.1	28.1
9	id.	1 Std.	Luft	37.8	59.5
10	id.	id.	Luftstrom	29.6	—
11	id.	id.	Verdt. Luft	52.8	—
12	id.	id.	id.	75.2	—
13	id.	id.	Wasserstoff	54.6	—
14	id.	id.	Kohlendioxyd	29.5	59.2

Bei den Versuchen 7, 8 und 12 im luftverdünnten Raume ist stürmisch, bei 6 und 11 nur langsam, sonst in einem mittleren Tempo erhitzt worden.

Die Tabelle, obschon nicht so vollständig wie zu wünschen, zeigt doch, dass man aus dem Natriumformiat am meisten Oxalsäureverbindung erhält, wenn es im luftverdünnten Raume stürmisch bis auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Zweifelloos begünstigt die Luft resp. ihr Sauerstoff die Bildung von Carbonat aus dem Formiat, und das Gleiche gilt für einen bestimmten Temperaturintervall. Daher möglichster Ausschluss der erstern und rasches Ueberschreiten des letztern.

Kaliumformiat.

Das Kaliumsalz verwandelt sich bei 360° in eine weisse, harte, offenbar im Flusse gewesene Masse, welche, ausser noch unverändertem Ameisensäuresalz, nur Carbonat enthält (blos einmal waren Spuren von Oxalsäure nachzuweisen). Dagegen entsteht beim Siedepunkt des Schwefels viel Oxalat.

Versuchsnummer	Temperatur	Zeitdauer	Atmosphäre	Zusammensetzung der Reaktionsmasse	
				K ₂ C ₂ O ₄ in pCt.	K ₂ C O ₃ in pCt.
1	360°	5 Std.	Luft	0	41.3
2	id.	10 »	id.	0	93.3
3	id.	5 »	Verdt. Luft	0	35.1
4	420°	1 »	Luft	43	56.6
5	id.	id.	Verdt. Luft	66.7	31.8
6	id.	id.	Kohlendioxyd	20.7	—

Auch wenn man vom Kaliumsalz der Ameisensäure ausgeht, wird die Ausbeute an Oxalat gefördert durch höhere Temperatur sowie Anwendung eines luftverdünnten Raumes.

Rubidiumformiat zersetzt sich gegen 360°, soweit ein einzelner Versuch zu zeigen vermag, erheblich langsamer wie das Kaliumsalz — übrigens in gleicher Art, also unter Bildung nicht von Oxalat sondern nur von Carbonat.

Calciumformiat.

Diese Verbindung wird bei 360° nur langsam verändert. Sie löste sich nach fünfstündigem Erhitzen bis an wenig Rückstand in Wasser auf. Bei einem Versuche wurden 5 pCt. Calciumcarbonat gefunden. Oxalat war nie nachzuweisen.

Im Schwefelbad wird das Calciumformiat ziemlich rasch zersetzt. Als eine Stunde (auf 440°) erhitzt worden war, lag eine dunkelbraune pulverige Substanz vor, welche ungefähr 54.5 pCt. Carbonat, ferner 1/2 pCt. kohlige Bestandtheile und im Uebrigen lösliche Verbindung (Formiat) enthielt. Auch hier kein Oxalat.

Um Vieles zersetzlicher wie das Calciumsalz ist das

Baryumformiat.

Dasselbe ging bei 360° allmählich in eine graue, brenzlich riechende Masse über. Sie enthielt nach 5 Stunden circa 85 pCt. Baryumcarbonat.

Im luftverdünnten Raum ist die Zersetzung des Formiats eine weniger schnelle. Unter sonst denselben Umständen wie oben gefunden 39 pCt. Carbonat.

Oxalatbildung war weder bei 360° noch bei 440° nachzuweisen.

Magnesiumformiat

zersetzt sich bei 360° nur langsam, und ohne dass Oxalsäure bezüglich ein Oxalat entsteht. — Die Masse enthielt, nach fünfständigem Erhitzen, in einem Falle 16.1, in einem andern 12.6 pCt. Carbonat. (Titrationsergebniss. Annahme von neutralem Carbonat.)

Es sei hier angefügt, dass die Oxalate des Natriums und des Kaliums im Schwefelbade nur langsam verändert werden.

Das Natriumsalz war nach fünfständigem Erhitzen nahe an den Wandungen des Behälters etwas grau geworden, aber weiter davon ab noch völlig weiss.

Eine Titration ergab auf die gesammte Substanz bezogen:

5 pCt. Na_2CO_3 .

Dikaliumoxalat blieb unter obigen Verhältnissen zwar ganz weiss, aber nicht unverändert.

Gefunden durch Titration:

3.95 pCt. K_2CO_3 .

Aeltere Lehrbücher führen an, dass die Oxalate der Alkalimetalle beim Erhitzen reines Kohlenoxyd liefern; nach neuern Angaben entsteht auch Kohlendioxyd.

Zwei Versuche, bei denen Dikaliumoxalat (scharf getrocknet) in einer Stickstoffatmosphäre, und zwar in einem Silberbehälter innerhalb eines gewöhnlichen Reagenrohrs erhitzt wurde, ergaben 1 Raumtheil Kohlendioxyd auf circa 11 und 14.5 Raumtheile des Monoxyds.

Das aus Baryumoxalat durch höhere Temperatur entwickelte Kohlenoxyd war offenbar noch reicher an Kohlendioxyd.

Wie zu erwarten, enthielt der Glührückstand der Oxalate ausser Carbonaten stets auch kohlige Substanz.

Werden die angeführten Resultate unter Bezugnahme auf die Darstellung von Oxalsäure überblickt, so kann wohl nur an das Natriumformiat gedacht werden.

Das Aetznatron ist die wohlfeilste unter den Alkalimetallbasen; auch geht die synthetische Bildung des Natriumformiats (Natronkalk und Kohlenoxyd) am glattesten vor sich und liefert dieses Formiat eine vorzügliche Ausbeute an Oxalat.

Die Abscheidung von reinem Dinatriumoxalat bietet keine Schwierigkeiten. Es reicht aus, die Reaktionsmasse, behufs Entfernung von Carbonat und allenfalls noch etwas unverändertem Formiat, mit etwas Wasser abzuwaschen, dann aus warmem Wasser umzukrystallisiren.

Oxalat von solcher Darstellung ergab 34.03 pCt. Natrium (gewogen als Dinatriumcarbonat), während die Theorie 34.33 pCt. verlangt.

Das gegenwärtig im Grossen benutzte Verfahren, Oxalsäure aus Sägemehl darzustellen, soll auf zwei Theile Aetzalkali höchstens ein Theil krystallisirte Säure liefern; auch kommt in Betracht, dass die angewandte Base zum Theil das relativ kostspielige Aetzkali sein muss.

Offenbar wäre die Ausbeute von Oxalsäure aus dem Natriumformiat — vorausgesetzt, dass dessen Reaktionsmasse 60—70 pCt. enthält — um ein Bedeutendes grösser. Molekulargewicht des Oxalats, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 134, der krystallisirten Säure $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$ 126.

Auch sollte die sehr reinliche Beschaffenheit des Produkts aus dem Formiat (gegenüber derjenigen des Produkts aus dem Sägemehl mit Aetzalkali), sowohl mit Bezug auf die Darstellung von Oxalsäure, als auch mit Bezug auf die Regenerirung des Alkalis, von Belang sein.

Allerdings ist noch fraglich, ob sich die Umstände, welche eine gute Ausbeute an Dinatriumoxalat aus dem Natriumformiat bedingen, im Grossen werden einhalten lassen. Indessen, nach gef. Auskunft von technischer Seite, scheint dies keineswegs unwahrscheinlich zu sein.

Zusammenfassung.

Aus Natriumformiat kann Dinatriumoxalat in grosser Ausbeute erhalten werden. Das Formiat muss unter möglichstem Ausschlusse der Luft und stürmisch bis über 400° erhitzt werden. Die Reaktionsmasse enthält dann 70 und mehr Procent Oxalat. Der Rest ist Carbonat.

Bei einer weniger hohen Temperatur, so um 360° , überwiegt auffallender Weise die Bildung von Carbonat.

Aehnlich wie das Natriumsalz der Ameisensäure verhält sich auch ihre Kaliumverbindung. Doch entsteht hier bei 360° kein Oxalat, nur Carbonat. Bei höherer Temperatur findet reichliche Bildung von Oxalat statt.

Calcium-, Baryum- und Magnesiumformiat liefern beim Erhitzen, soweit ersichtlich, unter allen Umständen nur Carbonat — also gar kein Oxalat.

Ob sich Oxalsäure im Grossen aus Natriumformiat, beziehungsweise aus Kohlenoxyd und Natronkalk, wird vortheilhaft darstellen lassen, mögen Techniker entscheiden.

Uebrigens dürfte der Nachweis, dass eine Substanz wie Oxalsäure aus Materialien wie Aetznatron und Kohlenoxyd in reichlicher Menge zu erhalten ist, schon an und für sich, also auch beim Wegfall einer technischen Nutzung, von Interesse sein.

Universität Zürich, Juni 1882.