

Pikrylchlorid und Natriumnitrit

reagiren, wie zu erwarten war, noch leichter. Löst man 1 g Pikrylchlorid in etwa 10 ccm kaltem Aceton und giebt dazu 1 g Natriumnitrit, gelöst in wenig kaltem Wasser, so färbt sich die Mischung unter starker Erwärmung und heftiger Entwicklung von Salpetrigsäure-Gasen tief dunkelgelb. Die Reaction ist hier eine momentane und sogleich völlig beendet, was man daran erkennt, dass auf Wasserzusatz kein unverändertes Pikrylchlorid mehr ausfällt. Lässt man die wässrige Acetonlösung freiwillig verdunsten, so bleiben gelbe, glänzende, büschelige Krystall-Nadeln zurück, die sich in warmem Wasser ohne Rückstand lösen. Wird diese tiefgelbe Lösung von Natriumpikrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so entfärbt sie sich und scheidet reichlich hellgelbe, feine Krystalle ab. Diese zeigen, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, den festen Schmp. 122° der reinen Pikrinsäure.

Auch hier ist die Umsetzung quantitativ.

Es wurde noch versucht, diese Reaction auf *o*- und *p*-Nitrochlorbenzol auszudehnen; indessen werden diese Körper, selbst bei zwölfstündigem Kochen mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Natriumnitrit, in keiner Weise verändert.

Zürich, Universitätslaboratorium.

**497. E. Groschuff: Ueber Baryumoxalate.
Studien über die Löslichkeit der Salze. IX.**

[Mittheilung aus der Phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1901; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 8. Juli 1901.)

A. Neutrales Baryumoxalat.

Ueber die Löslichkeit des neutralen Baryumoxalates liegen nur wenige, unter einander differirende Angaben vor. Nach Buchholz¹⁾ soll sich ein Theil des Salzes in 200 Theilen Wasser lösen. Souchay und Lenssen²⁾ erklären dies für falsch und geben an, dass ein Theil des Monohydrates in 2590 Theilen kalten und 2500 Theilen heissen Wassers löslich sei. Auch diese Werthe haben sich nicht als

¹⁾ Buchholz, Taschenbuch 1818, 188.

²⁾ Ann. d. Chem. 99, 31.

richtig erwiesen. Kohlrausch und Rose¹⁾ haben durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt, dass in einem Liter der bei 18° gesättigten Lösung 0,074 g BaC_2O_4 enthalten sind; hiernach würde 1 Theil des Salzes 13500 Theile Wasser zur Lösung bedürfen. Es wurde beobachtet²⁾, dass die Lösungen der Oxalate beim Abkühlen trotz der Anwesenheit grosser Mengen fein vertheilter Substanz eine grosse Hartnäckigkeit im Festhalten von Uebersättigungszuständen zeigten, und dies macht die Angaben der älteren Chemiker einigermaassen erklärlich. Ein Bedürfniss, nochmals auf die Löslichkeit dieses Salzes zurückzukommen, lag insofern vor, als das Baryumoxalat in verschiedenen Modificationen auftritt. Bei der Wichtigkeit, welche die schwer löslichen Salze naturgemäss in der analytischen Chemie besitzen, schien es ferner geboten, die Löslichkeitsbestimmungen über ein weiteres Temperaturgebiet auszudehnen, wozu die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens weniger geeignet ist als die chemische Methode.

Hydratformen.

In der älteren Litteratur sind, besonders von Souhay und Lenssen³⁾, folgende neutrale Baryumoxalate beschrieben worden: das Anhydrid BaC_2O_4 , das Hemihydrat $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und das Monohydrat $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Von diesen Modificationen habe ich nur das Monohydrat nicht erhalten können. Dagegen gelang mir der Nachweis zweier neuer, wasserreicherer Hydratformen, eines Dihydrates, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dessen Existenz durch Versuche von Mylius wahrscheinlich gemacht war, und eines Hydrates von der Zusammensetzung $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Der sichere Nachweis der verschiedenen Hydrate war mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Die Darstellung einheitlicher Präparate ist durch die Schwerlöslichkeit der Hydrate erschwert, da sie sich deshalb durch Verdunstenlassen ihrer gesättigten Lösungen bei bestimmter Temperatur nicht darstellen lassen. Die Ausscheidung der Niederschläge erfolgt zu rasch, sodass einerseits die Krystalle leicht allzu

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 241 [1893]. Ber. d. Akad. d. Wissensch. 1893, 460.

²⁾ ebenda S. 237, resp. 457.

³⁾ Ann. d. Chem. 99, 31; ferner Bérard, Ann. Chim. 73, 263 (auch A. Tr. 19, [2] 265); Bergmann, Opusc. 1, 251, 3, 364 u. 370; Brett, Phil. Mag. J. 10, 95; Buchholz, Taschenbuch 1818, 188; Clapton, Journ. für prakt. Chem. [1] 57, 369; Dulong, Mem. de la Classe de Sc. math. et phys. de l'Institut 1813, 14, 15, 199; Auszug: Schweigg. Journ. für Chem. 17, 229; Graham, Ann. d. Chem. 29, 2; Thompson, Phil. Trans. 1808, 63; Wackenroder, Ann. d. Chem. 41, 315; Wicke, Ann. d. Chem. 90, 101.

klein und undeutlich werden, und andererseits die Präparate häufig Gemenge verschiedener Hydrate bilden. Scheinbar gelingt es, oft durch geringe Aenderung der Methoden, eine ganze Reihe von Hydraten, die sich von einander um ca. $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser unterscheiden, darzustellen. In genau der gleichen Weise dargestellte Präparate zeigen dann auch vielfach eine andere Zusammensetzung. Unter diesen Umständen wurde das Kriterium für die Existenz eines Hydrates ausser in der Einheitlichkeit, bei genauer mikroskopischer Betrachtung, zunächst noch darin gefunden, dass zahlreiche, neu hergestellte Proben scharf übereinstimmende Analysenresultate gaben.

Ein lehrreiches Beispiel hierfür bieten die vielen Versuche mit den Methoden, nach welchen das angebliche Monohydrat erhalten wurde.

Nach Souchay und Lenssen¹⁾ u. A. sollte es durch wechselseitige Zersetzung von Baryumchlorid mit oxalsaurem Ammonium entstehen, nach Wicke²⁾ durch Zufügen von 2 Theilen Oxalsäure zu 25 Theilen Baryumchlorid und nach Graham³⁾ durch Neutralisiren von Oxalsäure mit Baryumcarbonat. Wie ich mich überzeugt habe, bildet sich in den beiden letzten Fällen ein Gemisch von Dihydrat und Semihydrat. Im ersten Falle erhält man nichteinheitliche Producte von sehr schwankender Zusammensetzung, die meist sich scheinbar zwischen Monohydrat und Dihydrat bewegt. Da diese Präparate beim Trocknen über Calciumchlorid in das Semihydrat übergehen, bestehen sie vermuthlich aus einem Gemenge von $3\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{2}$ -Hydrat; dies wird noch dadurch bestätigt, dass gelegentlich auch eines dieser beiden Hydrate allein erhalten wird. Da ein Monohydrat auch auf anderem Wege nicht zu erhalten war, ist seine Existenzfähigkeit wenig wahrscheinlich.

Drei-einhalb-Hydrat.

Das wasserreichste Hydrat — mikroskopisch kleine, zugespitzte feine, weisse Nadeln — erhält man am sichersten durch langsames Zufügen einer concentrirten Lösung von 1 Theil Ammoniumoxalat zu einer ebenfalls concentrirten Lösung von 2 Theilen Baryumchlorid bei 0°. Ferner entsteht es oft bei 0° durch Zusammengeben von Oxalsäure und Baryumhydrat in stark verdünnten Lösungen, jedoch bildet sich häufig statt des erwarteten das Halbhydrat. Bei normaler Zimmertemperatur (18°) ist das Hydrat beständig; während warmer Sommertage ist es dagegen nicht haltbar, sondern verwittert langsam zu Halbhydrat. Der gleiche Uebergang findet beim Schütteln mit Wasser statt. Präparate, aus Baryumchlorid dargestellt, gaben folgende Analysenzahlen:

1) loc. cit.

2) loc. cit.

3) loc. cit.

0.5446 g Sbst.: 0.3721 g BaCO_3 . — 0.5248 g Sbst.: 0.3592 g BaCO_3 . —
0.6351 g Sbst.: 0.4345 g BaCO_3 .

$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. BaCO_3 68.40. Gef. BaCO_3 68.33, 68.45, 68.42.

Aus Baryumhydrat dargestellte Präparate:

0.5500 g Sbst.: 0.3766 g BaCO_3 . — 0.6388 g Sbst.: 0.4370 g BaCO_3 . —
0.5104 g Sbst.: 0.3495 g BaCO_3 . — 0.5375 g Sbst.: 0.3679 g BaCO_3 . —
0.5123 g Sbst.: 0.3500 g BaCO_3 .

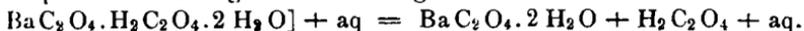
$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. BaCO_3 68.40.

Gef. » 68.47, 68.41, 68.48, 68.45, 68.32.

Wie man sieht, stimmen diese acht Analysen gut mit einander überein. Aus ihrem Durchschnitt berechnet sich ein Wassergehalt von 21.90 pCt. Dem Hydrat kommt daher die Zusammensetzung $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu, welche 21.89 pCt. Wasser erfordert. Einem Tetrahydrat würde dagegen ein Wassergehalt von 24.25 pCt. zukommen. Die der Analyse unterworfenen Präparate zeigten in allen Fällen unter dem Mikroskop ein einheitliches Aussehen. Das Trocknen geschah durch Fließpapier und Liegenlassen an der Luft bis zur Gewichtskonstanz. Zu jeder dieser Analysen war ein anderes, neu hergestelltes Präparat genommen worden. Der Einwand, dass hier ein Verwitterungsproduct des Tetrahydrates oder ein Gemenge verschiedener Hydrate vorliegen könnte, ist daher hinfällig.

Dihydrat.

Das Dihydrat gewinnt man am besten durch langsames Zersetzen des sauren Oxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Wasser bei Zimmertemperatur nach folgender Gleichung:



Diese Zersetzung in Baryumhydrat und Oxalsäure ist für gewöhnlich keine vollständige, sondern führt unter geeigneten Umständen zu einem bestimmten Gleichgewicht — weiter unten soll von diesem noch ausführlich die Rede sein —. Zur vollständigen Zersetzung des sauren Oxalates und Reindarstellung des neutralen Dihydrates, muss das Wasser öfter (etwa alle 2 Tage) erneuert werden, bis zum Schwinden der sauren Reaction.

Ferner entsteht das Dihydrat bei allen Reactionen, bei denen eine vorübergehende Bildung des genannten sauren Oxalates angenommen werden kann, z. B. beim Neutralisiren von Oxalsäure mit Baryumhydrat oder Baryumcarbonat. Jedoch sind die so erhaltenen Präparate meist bedeutend mit anderen Hydraten verunreinigt. Das Dihydrat bildet sechseckige Tafeln monoklinen Systems; es ist von allen Hydraten unter dem Mikroskop am leichtesten erkennbar. Oberhalb 50° geht es leicht in das Hemihydrat über.

0.5917 g Sbst.: 0.4472 g BaCO_3 . — 0.6082 g Sbst.: 0.4594 g BaCO_3 . —
0.5285 g Sbst.: 0.3994 g BaCO_3 .

$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ber. BaCO_3 75.48. Gef. BaCO_3 75.59, 75.48, 75.57.

Auch hier ist die Uebereinstimmung der Analysenzahlen eine gute, und sahen die Präparate sehr einheitlich aus. Der mittlere Wassergehalt ist 13.79 pCt., während die Verbindung $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 13.82 pCt. erfordert.

Halbhydrat und Anhydrid.

Das Hemihydrat entsteht oberhalb 50° , und zwar erhält man es am besten in der Siedehitze

1. bei allen Reactionen, welche neutrales Oxalat erwarten lassen; unter anderem auch aus dem sauren Oxalat, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durch heisses Wasser in analoger Weise wie das Dihydrat.

2. aus den anderen Hydraten durch Erwärmen mit Wasser oder trocknes Erhitzen.

3. aus dem wasserfreien Salz durch Behandeln mit Wasser.

Zur Reindarstellung des Halbhydrates schien folgende Methode die beste zu sein. Oxalsäurelösung wurde mit Barytwasser in der Siedehitze nahezu neutralisirt, der entstandene Niederschlag mit heissem Wasser bis zum Schwinden der sauren Reaction ausgewaschen und mehrere Stunden im Wasserbade mit Wasser gekocht.

0.5760 g Sbst.: 0.4850 g BaCO_3 . — 0.5377 g Sbst.: 0.4523 g BaCO_3 .

$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. BaCO_3 84.19. Gef. BaCO_3 84.20, 84.12.

Das Hemihydrat bildet sich, wie schon früher erwähnt, oft auch bei 0° an Stelle des $3\frac{1}{2}$ -Hydrates; die Krystalle sind dann manchmal zu tannenzweigartigen Aggregaten vereinigt.

0.5522 g Sbst.: 0.4611 g BaCO_3 .

Gef. BaCO_3 83.50.

Ein Uebergang des Hemihydrates in das Dihydrat bei Gegenwart von Wasser findet nur sehr langsam statt und lässt sich bei Zimmertemperatur erst nach mehreren Monaten deutlich erkennen.

Antänglich glaubte ich, auch die Existenz des Halbhydrates bezweifeln zu sollen, da dasselbe dem wasserfreien Salz zum Verwechseln ähnlich sieht; beide bilden schräg abgeschnittene und sonst regelmässige, vierkantige Prismen, die vermuthlich dem monoklinen System angehören. Das Erstere lässt sich wochenlang mit Wasser kochen, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Andererseits lässt sich das wasserfreie Salz erst durch Erhitzen der Hydrate auf 140 — 150° darstellen und geht durch Wasser leicht in das Halbhydrat über. Die Individualität der beiden Salze steht daher ausser Zweifel.

Das wasserfreie Salz gab folgende Analysenzahlen:

0.5017 g Sbst.: 0.4383 g BaCO_3 .

BaC_2O_4 . Ber. BaCO_3 87.56; Gef. BaCO_3 87.36.

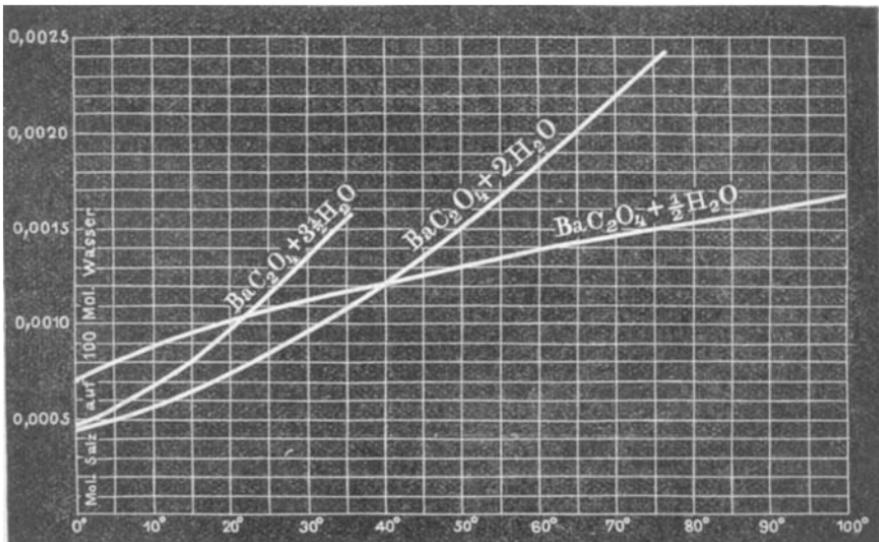
Die Existenz der vier Modificationen des Barymoxalates wird durch die Löslichkeitsverhältnisse bestätigt.

Löslichkeit des Baryumoxalates.

Die gesättigte Lösung der drei Hydrate enthält:

Bodenkörper	bei t°	Gramme BaC ₂ O ₄ in 1000 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. BaC ₂ O ₄	Mol. BaC ₂ O ₄ auf 100 Mol. Wasser
BaC ₂ O ₄ + 3½ H ₂ O	0°	0.058	215 000	0.00046
	9.5°	0.082	152 000	0.00066
	18°	0.112	111 000	0.00090
	30°	0.170	73 400	0.00136
BaC ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	0°	0.053	236 000	0.00042
	18°	0.089	140 000	0.00071
	30°	0.121	103 000	0.00097
	40°	0.152	82 200	0.00122
	45°	0.169	73 900	0.00135
	55°	0.212	58 900	0.00170
	65°	0.250	50 000	0.00200
73°	0.285	43 800	0.00228	
BaC ₂ O ₄ + ½ H ₂ O	0°	0.087	144 000	0.00070
	18°	0.124	101 000	0.00099
	30°	0.140	89 200	0.00112
	40°	0.151	82 700	0.00121
	50°	0.164	76 200	0.00131
	60°	0.175	71 400	0.00140
	75°	0.188	66 400	0.00151
	90°	0.200	62 400	0.00160
	100°	0.211	59 200	0.00169

Löslichkeit von Baryumoxalat.



Figur I.

Die angegebenen Zahlen sind fast immer das Mittel aus mindestens drei gut übereinstimmenden Versuchsergebnissen, welche durch Eindampfen von ca. 400–500 ccm Lösung in Platinschalen und Bestimmen des Baryums als Carbonat erhalten wurden. Bequemer und weniger zeitraubend wäre es gewesen, den Gehalt der Lösungen an Oxalat durch Titration mittels Kaliumpermanganat zu ermitteln; allein es zeigte sich bald, dass die so erhaltenen Zahlen nicht der Genauigkeit entsprachen, welche hier gefordert werden musste.

Bei niederer Temperatur wurde das Gleichgewicht zwischen Salz und Wasser nach etwa 4–5 Stdn. erreicht, bei höherer genügte oft schon 1 Std., beim Dihydrat sogar nur 10–20 Minuten. Das Schütteln wurde in starkwandigen, mit Gummistopfen verschlossenen Glasgefäßen vorgenommen. Die Löslichkeit des Glases war, selbst bei Siedetemperatur, so gering, dass sie hier kaum in Betracht kam, wie besonders angestellte Versuche zeigten.

Der Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Salzformen ist nicht sehr bedeutend; sie schwankt nur zwischen einem Salzgehalt der Lösung von 0.006 und 0.03 pCt. Die Curven (Fig. 1) sind alle drei aufsteigend und nur schwach gekrümmt, und zwar hauptsächlich etwa zwischen 0° und 40°. Die Linie des Halbhydrates wendet der Abscissenaxe ihre concave Seite, die beiden anderen wenden dieser Axe ihre convexe Seite zu. Die Curve des $\frac{1}{2}$ -Hydrates erstreckt sich von 0° bis 100°, die des Dihydrates liess sich von 0° bis ca. 75° verfolgen. Sie schneiden sich bei 40°. Da die Löslichkeit der stabilen Formen immer die kleinste ist, so ist von 0° bis 40° das Dihydrat stabil, 0° von 40° bis 100° das Halbhydrat. Das $\frac{3}{2}$ -Hydrat ist nur in labilem Zustande bekannt. Seine Lösungslinie, die nur von 0° bis etwa 30° ermittelt werden konnte, schneidet die des Dihydrates bei 22° und dürfte die des $\frac{3}{2}$ -Hydrates erst etwas unter 0° schneiden. Unterhalb des zuletzt genannten Schnittpunktes ist die Reihenfolge der Hydrate ihrer Löslichkeit nach gerade die umgekehrte wie oberhalb 40°. Im ersteren Falle ist das $\frac{3}{2}$ -Hydrat das schwerlöslichste und das $\frac{1}{2}$ -Hydrat das leichtlöslichste, in letzterem Falle ist es umgekehrt.

Nach den hier vorliegenden Bestimmungen kommt dem Baryumoxalat in allen Modificationen eine viel geringere Löslichkeit zu, als den älteren Literaturangaben entspricht. Die Löslichkeitsbestimmung von Buchholz lässt sich mit ihnen überhaupt nicht vereinigen. Auch die Angaben von Souchay und Lenssen passen schlecht hierher. Nur der von ihnen für heisse Lösungen zu 0.037 pCt. angegebene Oxalatgehalt entfernt sich nicht allzuweit von dem in obiger Tabelle für das Dihydrat bei 73° aufgeführten Werth 0.0285 pCt. Gelegentlich habe ich ebenfalls höhere Zahlen erhalten, aber nur, wenn ich mit

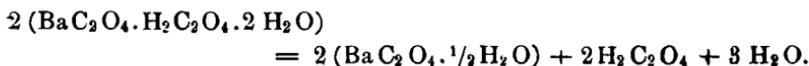
-offenen Gefässen arbeitete. Es scheinen hierbei infolge Verdunsten des Wassers leicht hartnäckig übersättigte Lösungen zu entstehen. Der für kalte Lösungen von jenen Autoren ermittelte Procentgehalt 0.036 ist dagegen unerklärlich. Vielleicht ist er von einer durch Abkühlen erhaltenen Lösung bestimmt worden. Die schon eingangs erwähnte Beobachtung von Kohlrausch und Rose beim Abkühlen gesättigter Oxalatlösungen scheint darauf hinzuweisen.

Eine viel grössere Annäherung an die von mir gefundenen Zahlen zeigt die Bestimmung von Kohlrausch und Rose, welche nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt wurde. Aus dem Leitvermögen bei 18° wurde eine Löslichkeit von 0.074 g BaC_2O_4 in einem Liter Lösung abgeleitet, während hier für die bei mittlerer Temperatur stabile Modification mit 2 H_2O 0.089 g gefunden wurde.

Als Näherungswerth für den »Temperatur-Coëfficienten der Sättigung« um 18° geben Kohlrausch und Rose¹⁾ 0.021 an. Aus den in der obigen Tabelle angegebenen Beobachtungen bei 0° und 30° würde man, in Theilen der Löslichkeit bei 18°, den mittleren Zuwachs 0.025 auf + 1° ableiten. Auch diese Uebereinstimmung ist befriedigend.

B. Saures Baryumoxalat.

In der Litteratur²⁾ sind folgende Formen des sauren Baryumoxalates beschrieben worden: Dihydrat $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Monohydrat $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und wasserfreies Salz $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Sie sind alle ziemlich eingehend untersucht. Nur die Frage der Löslichkeit bedarf noch der Aufklärung. Wie schon länger bekannt ist, wird das saure Baryumoxalat durch siedendes Wasser zersetzt; die Krystalle zerfallen unter Bildung von neutralem Baryumsalz, und zwar entsteht, wie ich gefunden habe, stets das Semihydrat nach folgender Gleichung:



Bei Zimmertemperatur soll sich nach Souchay und Lenssen³⁾ ein Theil des sauren Dihydrates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 392 Theilen

¹⁾ loc. cit.

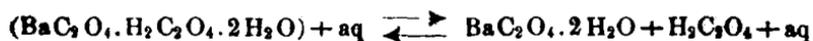
²⁾ Souchay und Lenssen, Ann. d. Chem. 99, 31; Bérard, Ann. d. Chem. 73, 263 (auch A. Tr. 19, 2, 265); Bergmann, Opusc. 1, 251, 3; 364 und 370; Loschmidt, Jahresberichte der Chemie 1865, 375.

³⁾ loc. cit.

Wasser lösen. Die Unrichtigkeit dieser Löslichkeitsangabe geht besonders deutlich daraus hervor, dass beim Versuch, einen Theil des sauren Oxalates in 392 Theilen Wasser zu lösen, nach 24 Stdn. sich von dem Baryumsalz anscheinend nichts gelöst hatte. Bei weiterer Untersuchung fand ich, dass der Bodenkörper in neutrales Salz übergegangen war. Es geht daraus hervor, dass das saure Baryumoxalat auch bei niedriger Temperatur zersetzt wird, und zwar entsteht, wie schon früher gezeigt wurde, hierbei neutrales Dihydrat, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Beobachtungen machten eine eingehende Untersuchung des Verhaltens des sauren Baryumoxalates $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegen Wasser nothwendig.

Die Reaction, welche zwischen dem Dihydrat des sauren Oxalates und Wasser stattfindet, ist umkehrbar und lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



resp. bei höherer Temperatur:

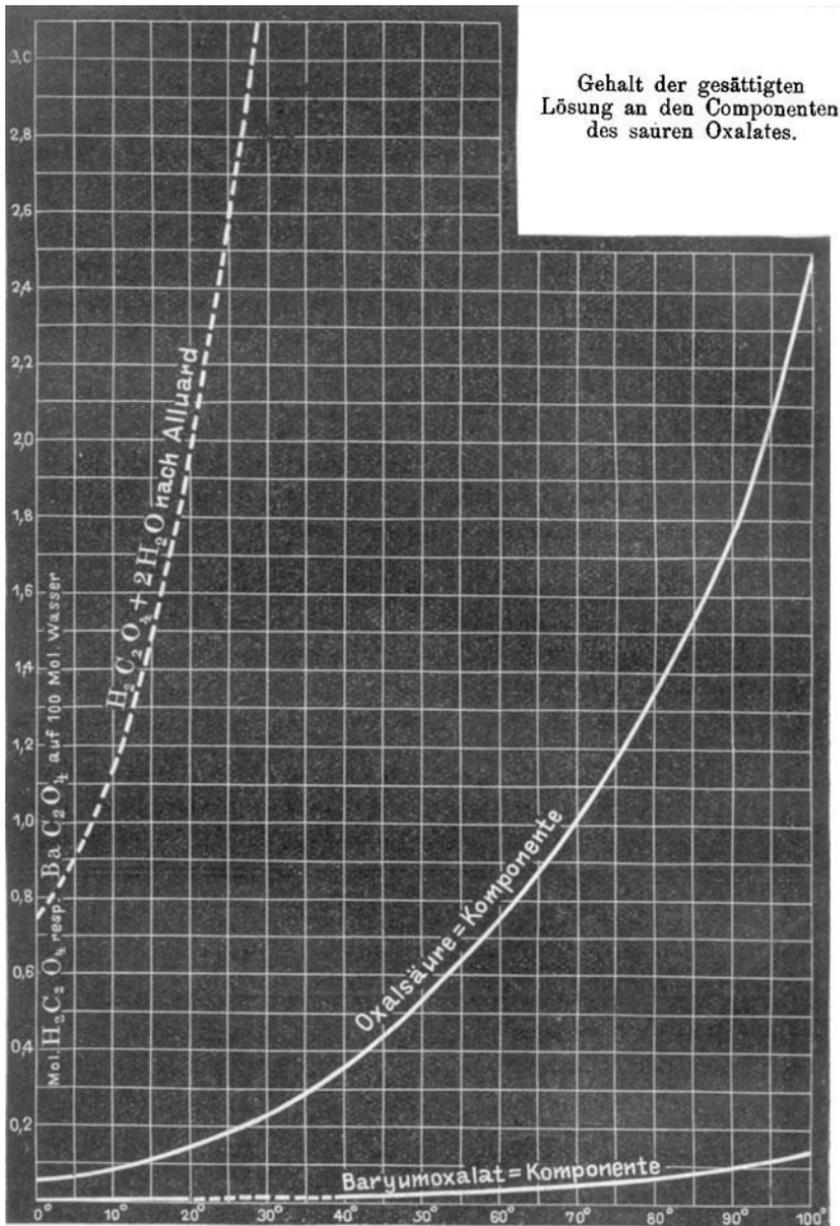


Die Reaction muss also zu einem Gleichgewicht führen, welches nur von der Temperatur und den Bodenkörpern abhängt. Dieses Gleichgewicht, das sich bei der Zersetzung des sauren Oxalates mit Wasser bildet, ist ein Gleichgewicht zwischen Oxalensäure, Baryumoxalat und Wasser, bei welchem Sättigung des Wassers an saurem und neutralem Oxalat stattgefunden hat, bei welchem sich also die beiden Letzteren als Bodenkörper vorfinden.

Eine solche gesättigte Lösung enthält:

bei t°	Procente $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Procente BaC_2O_4	Mol. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf 100 Mol. Wasser	Mol. BaC_2O_4 auf 100 Mol. Wasser	Mol. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf 1 Mol. BaC_2O_4
0°	0.27	0.030	0.054	0.0024	22
18°	0.66	0.070	0.13	0.0056	24
20.5°	0.76	0.076	0.15	0.0061	25
38°	1.61	0.16	0.33	0.013	25
41°	1.82	0.18	0.37	0.015	25
53°	2.92	0.31	0.60	0.026	24
60°	3.60	0.40	0.75	0.033	22.5
80°	6.21	0.81	1.34	0.070	19
90°	7.96	1.11	1.75	0.098	18
99°	10.50	1.55	2.39	0.141	17

Gleichgewicht des sauren Baryumoxalates gegen Wasser.



Figur 11.

Die mitgetheilten Zahlen sind das Mittel aus mehreren Versuchen. Die Bestimmungen wurden zuerst so ausgeführt, dass überschüssiges saures Dihydrat mit Wasser 24 Stunden geschüttelt wurde. Da aber dieses Verfahren durch die grosse Substanzmenge, welche angewendet werden musste, unbequem war — der Bodensatz ballte sich leicht zu grossen Klumpen zusammen, und bei höherer Temperatur war mehr Bodensubstanz als Lösung vorhanden —, so wurde später folgende Methode vorgezogen, welche, wie ich mich überzeuete, gleichwerthige Lösungen lieferte, aber die Versuche durch die weit geringere und gleichmässige Menge des Bodenkörpers erleichterte und Material sparte. Oxalsäure und neutrales Baryumoxalat wurden in der zwei- bis drei-fachen Menge Wasser als zur Sättigung nothwendig ist, etwa eine halbe Stunde bei bestimmter Temperatur geschüttelt, sodann etwas saures Oxalat hinzugefügt und weiter 24 Std. geschüttelt. Das Impfen mit saurem Oxalat durfte nicht unterlassen werden, da sonst andere Gleichgewichte entstehen, deren Untersuchung hier nicht beabsichtigt wurde.

Die Analyse der Lösungen wurde so ausgeführt, dass in einem Theile derselben durch Eindampfen und Glühen das Baryum als Carbonat und in einem anderen die freie Oxalsäure durch Titration mit Barytwasser bestimmt wurde.

Da die »Löslichkeit« des sauren Baryumoxalates in Wasser von einer Zersetzung des Salzes in seine Componenten, nämlich neutrales Oxalat und Oxalsäure, begleitet ist, so lässt sich dieselbe nicht, wie bei den anderen Salzen, durch eine einzige Curve in der Ebene ausdrücken. In der Curventafel (Figur II) sind die molecularen Concentrationen für die beiden Componenten einzeln eingetragen. Zum Vergleich ist auch die Löslichkeitslinie der gewöhnlichen Oxalsäure für Wasser, berechnet nach Bestimmungen von Alluard¹⁾, eingezeichnet. Die Linie für das neutrale Oxalat ist dagegen nicht gezeichnet, da sie bei dem hier gewählten Maassstab mit der Temperaturaxe beinahe zusammenfallen würde.

Die Curven sind stark aufwärts gekrümmt und gehen fächerartig auseinander. Die Concentration der Lösung von Oxalsäure in Wasser ist die grösste, dann folgt die Oxalsäurecomponente und die Baryumoxalatcomponente, zuletzt kommt die Lösung von neutralem Baryumoxalat in Wasser. Die Unterschiede in der Concentration nehmen mit der Temperatur zu.

Die Zeichnung lässt erkennen, dass die Temperatur, bei welcher das saure Oxalat als solches löslich sein würde, nämlich bei dem Schnittpunkt der Curven seiner Componenten sehr niedrig und jedenfalls ausserhalb des Gebietes der Beobachtung liegt, und ferner, dass

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1864, 93.

ein totaler Zerfall des sauren Oxalates in seine Componenten, bei welchem also das saure Oxalat aus dem Bodensatz verschwinden und Oxalsäure neben dem neutralen Baryumoxalat als Bodenkörper auftreten müsste, bis 100° ebenfalls noch nicht stattfindet, da dies durch senkrecht Aufsteigen der Curven hätte zum Ausdruck kommen müssen. Innerhalb des Beobachtungsgebietes wird das saure Oxalat stets nur »theilweise« zersetzt; es befindet sich, nach einem von Meyerhoffer¹⁾ eingeführten Ausdruck in seinem »Umwandlungsintervall«.

Der Bodenkörper ist bei diesen Bestimmungen nicht näher untersucht worden. Nach den Vorversuchen sollte man erwarten, dass etwa bis 20° das saure und das neutrale Baryumoxalat beide als Dihydrat und bei höherer Temperatur nur das Erstere als Dihydrat, das Andere als Halbhhydrat zugegen seien. Der Bodenkörper hat also vermuthlich zwischen 20° und 40° eine theilweise Umwandlung erfahren. Da nach Meyerhoffer²⁾ die Löslichkeitscurven nur für den sich verändernden Theil des Bodenkörpers einen Knick zeigen, müsste die Curve der Baryumoxalatcomponente etwa zwischen 20° und 40° geknickt sein. Ein Knick ist aber hier nicht sichtbar. Es scheint, als ob er so klein ist, dass er unter den Beobachtungsfehlern verschwindet. Die Strecke, auf welcher sich der Knick vermuthlich befindet, ist auf der Curventafel punktirt.

Als Ergänzung folgt eine Tabelle über das Massenverhältniss, nach welchem das saure Baryumoxalat durch Wasser unter Abscheidung des neutralen Salzes zersetzt wird.

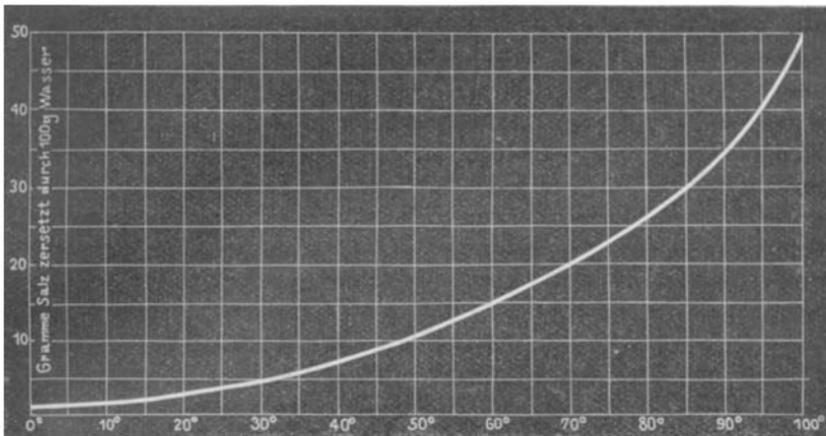
Es werden zersetzt:

bei t°	Gramme saures Oxalat durch 100 g Wasser	1 g saures Oxalat durch Gramme Wasser
0°	1.06	94.7
18°	2.59	38.6
20.5°	2.99	33.5
41°	7.24	13.8
53°	11.8	8.49
60°	14.6	6.84
80°	26.0	3.84
90°	34.1	2.93
99°	46.6	2.15

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 109 [1890]. Vergl. a. van t'Hoff und Meyerhoffer, Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1897. 489.

²⁾ Meyerhoffer, Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 120 [1890], van t'Hoff, Vorlesgn. I, 84.

Zersetzbarkeit des sauren Baryumoxalates durch Wasser.



Figur III.

Die beigegebene Curve (Figur III) giebt ein Bild von der Abhängigkeit der zersetzten Menge des sauren Oxalates von der Temperatur. Es kommt hier die Zersetzbarkeit direct, ohne Berücksichtigung der Löslichkeit, zum Ausdruck. Es ist sofort ersichtlich, dass dieselbe mit der Temperatur steigt, dass jedoch ein vollständiger Zerfall des Salzes in seine Componenten innerhalb des Beobachtungsbereiches durch unendlich kleine Mengen Wasser nicht erreicht wird, dass ferner die Temperatur, bei welcher noch keine Zersetzung erfolgt, weit unterhalb 0° liegt.

Charlottenbnrg, den 6. September 1901.

498. St. von Niementowski: Derivate des Biphenyls.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingeg. am 2. October 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die im letzten, vor den Sommerferien herausgegebenen Hefte dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung von Fr. Ullmann und Jean Bielecki¹⁾: »Ueber Synthesen in der Biphenylreihe«, noch mehr aber das, vermittelt des Artikels der Chemiker-Zeitung²⁾ am Anfang dieses Monats zu meiner Kenntniss gelangte, auf den Namen von Fr. Ullmann in Genf ausgestellte Franz. Patent vom 25. Januar 1901, Z. 309467, zwingen mich, an dieser Stelle eine Reihe noch

¹⁾ F. Ullmann und Jean Bielecki, diese Berichte 34, 2174 [1901].

²⁾ Chemiker-Zeitung 25, II 751 [1901].