

Das in der Lösung verbliebene Titan-tetrachlorid bildet mit dem überschüssigen Phosphoroxychlorid eine schön krystallisirende, gelbe Verbindung der Zusammensetzung $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$. Man erhält dieselbe einfacher durch Zusammengeben der beiden Componenten, indem man einen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid verwendet, welcher nachher im Vacuum wieder abdestillirt wird. So erhielten wir bei Anwendung von 3.43 g Titan-tetrachlorid 8.91 g der Doppelverbindung, während sich im Destillat nur Spuren Titan nachweisen liessen.

Die Verbindung ist gelb, schmilzt bei 107^0 und siedet bei 138^{61}).

319. E. Groschuff: Neutrale und saure Alkaliformiate.
Studien über die Löslichkeit der Salze. XI.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 18. Mai 1903.)

Vor einiger Zeit hat Werner²⁾ eine Reihe anomaler Ammoniumsalze beschrieben. In einem gewissen Gegensatz zu diesen stehen die sogenannten übersauren Salze. Während nämlich bei jenen mehr Ammoniak sich vorfindet als die gewöhnliche Vorstellung erlaubt, enthalten diese umgekehrt scheinbar zu viel Säure. Bekannt ist z. B. das übersaure Kaliumoxalat, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot H_2O$, sowie das übersaure Kaliumsulfat, $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$. Auch manche einbasische Säuren besitzen die Fähigkeit, saure Salze zu bilden. Von einigen sind sogar mehrere saure Verbindungen isolirbar, welche sich mit steigender Temperatur in ihrer Stabilität gegenseitig ablösen. So nehmen z. B. die Nitrate, Jodate, Acetate und andere Salze der Essigsäuregruppe nicht nur ein, sondern auch zwei, das Kaliumfluorid unter Umständen sogar drei Moleküle Säure auf.

Es ist bemerkenswerth, dass diese anomalen sauren Salze sich auf die Alkali und Erdalkali-Metalle beschränken. Beim Kalium sind

¹⁾ Diese Verbindung ist in der Darstellung, ihrem Schmelzpunkt und Siedepunkt von der von Weber (Poggend. Ann. 132, 452) und von Wehr-
lin und Girard (Compt. rend. 85, 288) als farblos beschriebenen Verbindung $TiCl_4 \cdot POCl_3$ kaum verschieden und wahrscheinlich mit derselben identisch. Die Erklärung für die verschiedenen Angaben bezüglich der Farbe und Zusammensetzung muss, der analytischen Schwierigkeiten halber, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

²⁾ Diese Berichte 36, 147 [1903].

sie häufiger bekannt als bei den übrigen. Die Schwermetalle sind anscheinend zur Bildung dieser Salze weniger befähigt.

Die vorliegende Abhandlung befasst sich mit der Frage nach der Existenz saurer Kalium-, Natrium- und Lithium-Salze der Ameisensäure. In Verbindung hiermit sind auch die neutralen Alkaliformiate einer neuen Untersuchung unterzogen worden. Wie für die Hydrate die Untersuchung der Löslichkeit in Wasser wichtig ist, so schien es auch für die sauren Salze zweckmässig zu sein, neben der Löslichkeit in Wasser besonders diejenige in Ameisensäure zu studiren. Eine ausführliche Abhandlung über die Gleichgewichte zwischen Alkaliformiat, Wasser und Ameisensäure soll später an einem anderen Orte erscheinen.

1. Kaliumformiat.

a) neutrales Salz.

Das neutrale, wasserfreie Kaliumformiat, HCO_2K^1 , ist fast so lange bekannt, wie die Ameisensäure selbst. Nach Souhay und Groll schmilzt es unzersetzt bei 150° ; ich fand als Schmp. 157° . Hydrate konnten nicht aufgefunden werden.

Das feste Salz ist sehr stark hygroskopisch. Auch seine gesättigte Lösung zieht selbst bei höherer Temperatur leicht Wasser aus der Luft an. Hiermit steht im Einklang, dass bei fortdauernder Wärmezufuhr die Siedetemperatur einer Kaliumformiatlösung unter lebhaftem Verdampfen von Wasser weit über den Schmelzpunkt des Formiates steigt und zwar, ohne dass sich festes oder geschmolzenes Salz ausscheidet; bei 250° ist noch keine Grenze erreicht und noch reichlich Wasser in der Lösung vorhanden. Man kann daraus ersehen, dass es vom Kaliumformiat keine gesättigte Lösung giebt, deren Dampfdruck bei der Sättigungstemperatur eine Atmosphäre erreicht, und dass auch das geschmolzene Salz das Wasser mit grosser Energie festhält. Es ist dies eine ähnliche Erscheinung, wie sie schon vom Kaliumhydroxyd bekannt ist.

Demgemäss konnte die Löslichkeit des Kaliumformiates bis zum Schmelzpunkt verfolgt werden. Für die gesättigte Lösung desselben wurden folgende Werthe erhalten:

¹⁾ Arvidson, Diss. de acido formicarum. Ups. 1777; s. auch Boldinger's Neues Magazin für Aerzte 2, 102. — Gehlen, Journ. für Chemie und Physik, herausgeg. von Schweigger, 4, 1. — Goebel, Neues Journ. der Pharm. von Trommsdorf, Bd. VI, 1. Stück, S. 178 [1822]. — Souhay und Groll, Journ. für prakt. Chem. 76, 470 [1859].

Bodenkörper	bei $^{\circ}$	Gramme HCO_2K in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. HCO_2K	Mol. HCO_2K auf 100 Mol. Wasser	Mol. HCO_2K in 100 Gesamt-Mol. der Lösung
HCO_2K	-20°	72.8	1.74	57.4	36.5
	$+18^{\circ}$	76.8	1.41	71.0	41.5
	50°	80.7	1.11	89.8	47.3
	90°	86.8	0.710	141	58.5
	120°	92.0	0.406	247	71.1
	140°	96.0	0.196	511	83.6
(Schmp.)	157°	100.0	0	∞	100.0

Das spezifische Gewicht der bei 18° gesättigten Lösung war 1.573.

b) Saures Salz.

Vom Kaliumformiat lässt sich leicht ein saures Salz darstellen, indem man trocknes, neutrales Salz in der Wärme in wasserfreier Ameisensäure löst und dann, am besten im zugeschmolzenen Rohr, erkalten lässt. Das Salz, welches sich in sehr dünnen, leicht zerbrechlichen, sechseckigen Tafeln ausscheidet, ist bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Vacuum beständig; doch erschwert die bedeutende Hygroskopicität desselben die Trennung von der Mutterlauge und das Trocknen für die Analyse.

0.3717 g Sbst.: 36.0 ccm Barytwasser. — 0.5110 g Sbst.: 0.3407 g K_2SO_4 .
 — 0.2646 g Sbst.: 21.4 ccm Barytwasser. — 0.4299 Sbst.: 34.8 ccm Barytwasser.
 — 0.7040 g Sbst.: 0.4699 g K_2SO_4 .

$\text{HCO}_2\text{K} \cdot \text{HCO}_2\text{H}$. Ber. HCO_2K 64.65, HCO_2H 35.35.
 Gef. » 64.36, 64.44, » 35.42, 35.57, 35.60.

Der Analyse zufolge besitzt das Salz die Zusammensetzung $\text{HCO}_2\text{K} \cdot \text{HCO}_2\text{H}$. Für die Existenz von Formiaten mit noch höherem Gehalt an Säure wurde weder hier, noch bei den übrigen Alkaliformiaten eine Andeutung gefunden.

Ein saures Kaliumformiat ist schon von Bineau ¹⁾ erhalten worden. Die von ihm dargestellten Präparate enthielten jedoch 2.6—7.6 pCt. Wasser. In einigen chemischen Werken ²⁾ ist daraus geschlossen worden, dass Hydrate des sauren Salzes mit $\frac{1}{2}$ und 1 Mol. Wasser existiren. Nach Bineau's eigenen Angaben dürfte der Was-

¹⁾ Bineau, Ann. de chim. et de phys. [3] 19, 291 [1847].

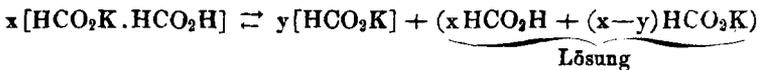
²⁾ Z. B. Fehling's Handwörterbuch der Chemie 1, 372 [1874]. — Auch Kolbe-Meyer, Organ. Chemie 1, 510 [1880] verzeichnet ein Halbhydrat.

sergehalt lediglich eine Folge der hygroskopischen Eigenschaften des Salzes sein. Es gelang mir auch nicht, krystallwasserhaltige Biformiate aufzufinden.

Später hat Heintz¹⁾ ohne Erfolg versucht, saure Alkaliformiate darzustellen, in der Absicht, Melsen's²⁾ Methode der Darstellung wasserfreier Essigsäure auf die Ameisensäure zu übertragen.

Dagegen scheint Lorin³⁾ das saure Salz gekannt zu haben. Wenigstens spricht er von einem Biformiat, welches bei ca. 120° eine Verflüssigung zeigt.

Nach meinen Beobachtungen wandelt sich das saure Salz bei 95°, mit blossem Auge sichtbar, entsprechend der Gleichung



in neutrales Salz und ameisensaure Lösung desselben um. In folgender Tabelle gebe ich die thermometrische Beobachtung dieses Umwandelungspunktes wieder:

Beim Erwärmen:

Zeit in Min.:	0	2	4	6	8 ...	18	21	22 ...
Temperatur:	92.0°	93.0°	94.0°	94.5°	95.0° ...	95.0°	96.0°	96.5° ...

Beim Abkühlen:

Zeit in Min.:	45	48	50 ...	54	55	56 ...
Temperatur:	97.0°	96.0°	95.0° ...	95.0°	94.5°	94.0° ...

Erhitzt man über den Umwandelungspunkt hinaus, so geht das ausgeschiedene neutrale Salz in Lösung, und man erhält bei ca. 120° eine klare Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung des ursprünglichen Salzes hat, also 64.65 pCt. neutral gedachtes Formiat enthält. Die Temperatur, bei welcher diese Verflüssigung vollständig ist, ist nur annähernd bekannt, da, wie schon Lorin fand, sich gleichzeitig eine Zersetzung bemerkbar macht unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasser.

Das saure Kaliumformiat löst sich bis nahe an seinen Umwandelungspunkt ohne Zersetzung in Wasser. Die gesättigte Lösung entsprach nach meinen Versuchen folgenden Werthen⁴⁾:

¹⁾ Pogg Ann. 98, 462 [1850].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 420; Ann. d. Chem. 52, 273. — Diese Methode hat auch technische Verwendung gefunden: Dollfus, Jahresber. d. chem. Technologie 1875, 896; Chem. Centralblatt 1875, 747.

³⁾ Bull. soc. chim. [2] 25, 517 [1876]; Compt. rend. 82, 750 [1876].

⁴⁾ Diese Werthe sind aus anderen, später mitzutheilenden Werthen interpolirt.

Bodenkörper	bei t°	Gramme	Gramme	Mol. H ₂ O auf	Mol. HCO ₂ K,	Mol.	Mol. HCO ₂ K,	Mol.
		HCO ₂ K.HCO ₂ H in 100 g Lösung	HCO ₂ K in 100 g Lösung	1 Mol. HCO ₂ K, r. sp. HCO ₂ K.HCO ₂ H	resp. HCO ₂ K.HCO ₂ H auf 100 Mol. H ₂ O	HCO ₂ K.HCO ₂ H in 100 Gesamt- Mol. der Lösung	resp. HCO ₂ K in 100 Gesamt- Mol. der Lösung	
HCO ₂ K.HCO ₂ H	0°	60.4	39.0	4.74	21.1	17.4	14.8	
	25°	69.8	45.1	3.13	32.0	24.2	19.5	
	50°	79.2	51.2	1.90	52.7	34.5	25.7	
	80°	90.7	58.6	0.74	135	57.4	36.5	

Da das saure Salz bei gewöhnlicher Temperatur schwerer in Wasser löslich ist als das neutrale, lässt es sich auch darstellen, indem man neutrales Salz mit etwa 50-procentiger, wässriger Ameisensäure verrührt. Die hierbei entstehenden Krystalle schliessen aber Mutterlauge in relativ grossen Blasen ein, sodass es auf diesem Wege nicht gelingt, ein reines Präparat zu erhalten.

Die gesättigten, auf neutral gedachtes Kaliumformiat bezogenen Lösungen des sauren Salzes in Ameisensäure entsprachen folgenden Werthen:

Bodenkörper	bei t°	Gramme HCO ₂ K in 100 g Lösung	Mol. HCO ₂ H auf 1 Mol. HCO ₂ K	Mol. HCO ₂ K auf 100 Mol. HCO ₂ H	Mol. HCO ₂ K in 100 Gesamt-Mol. der Lösung
HCO ₂ K.HCO ₂ H	0°	36.3	3.21	31.1	23.7
	19.5°	38.2	2.96	33.8	25.3
	39.5°	40.8	2.65	37.7	27.4
	60°	44.0	2.33	43.0	30.1
	70°	45.9	2.16	46.3	31.7
	90°	52.1	1.68	59.5	37.3

2. Natriumformiat.

a) Neutrales Salz.

Als wasserfreies Salz ist das Natriumformiat¹⁾ ebenso lange wie das Kaliumsalz bekannt. Es schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 253°, nicht bei 200°, wie Souchay und Groll²⁾ angeben.

In wasserhaltigem Zustande war das Salz bisher nicht genügend bekannt. Göbel³⁾ will ein Salz mit ca. 20 pCt. Wasser, also ein Monohydrat erhalten haben. Auch Souchay und Groll sprechen von einem Hydrat; es zersetzte sich aber, bevor eine Analyse davon ausgeführt werden konnte. In neuerer Zeit hat Colson⁴⁾ bei 0° ein Hydrat erhalten, welches nach einer nicht mitgetheilten Analyse ein Tetrahydrat sein soll.

¹⁾ Vergl. die beim Kaliumsalz angegebene Literatur.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] 17, 165 [1897].

Meinen Versuchen zufolge ist weder ein Tetra-, noch ein Mono-Hydrat zu erhalten.

Das aus Lösungen, welche auf ein Molekül Salz etwas mehr als 4 Moleküle Wasser enthielten, bei 0° in Nadeln auskrystallisierende Salz erwies sich als Trihydrat, $\text{HCO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.1273 g Sbst.: 0.6550 g Na_2SO_4 .

$\text{HCO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. HCO_2Na 55.74. Gef. HCO_2Na 55.64.

Bei allen Versuchen bei niederer Temperatur wurde stets nur dieses Hydrat erhalten. Um dem Einwand zu begegnen, dass dieses Hydrat verwittert sei, wurden auch noch feuchte Präparate analysirt, ohne dass eine Andeutung für die Existenz eines wasserreicheren Hydrates gefunden werden konnte.

Durch die Existenz des Trihydrates schliesst sich das Natriumformiat eng an das Natriumacetat an. Wie bei diesem Salz, so erhält man auch von jenem leicht übersättigte Lösungen.

Das Trihydrat geht, wie thermometrisch festgestellt wurde, bei 17° in ein weiteres Hydrat, und zwar ein Dihydrat $\text{HCO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über.

0.5058 g Sbst.: 0.3470 g Na_2SO_4 .

$\text{HCO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. HCO_2Na 65.38. Gef. HCO_2Na 65.69.

Das Dihydrat hat ein sehr enges Existenzgebiet; es geht schon bei 25° in wasserfreies Salz über.

An trockner Luft verwittern beide Hydrate leicht; an feuchter sind sie ebenso wie das wasserfreie Salz stark hygroskopisch.

Der Dampfdruck der wässrigen Lösungen des Natriumformiates erreicht bei einer Sättigungstemperatur von ca. 126° eine Atmosphäre.

Die Löslichkeit des Natriumformiates in Wasser gebe ich in folgender Tabelle wieder:

Bodenkörper	bei t°	Gramme HCO_2Na in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. HCO_2Na	Mol. HCO_2Na auf 100 Mol. Wasser	Mol. HCO_2Na in 100 Gesamt-Mol. der Lösung
$\text{HCO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-20°	22.80	12.80	7.82	7.25
	0°	30.47	8.62	11.6	10.4
	+15°	41.88	5.24	19.1	16.0
	18°	44.92	4.63	21.6	17.75
$\text{HCO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18°	44.73	4.67	21.4	17.6
	21°	46.86	4.28	23.3	18.9
	23°	48.22	4.07	24.65	19.8
	25.5°	50.53	3.70	27.0	21.3
HCO_2Na	18°	49.22	3.90	25.65	20.4
	25.5°	49.95	3.79	26.4	20.9
	29°	50.44	3.71	26.9	21.2
	54°	53.80	3.24	30.8	23.6
	74.5°	56.82	2.87	34.8	25.8
	100.5°	61.54	2.36	42.35	29.75
	123°	66.20	1.93	51.8	34.1

Das spec. Gewicht der bei 18° gesättigten Lösung des Dihydrates war 1.317.

b) Saures Salz.

Aehnlich wie vom Kalium hat Bineau¹⁾ auch vom Natrium ein saures Formiat dargestellt. Da das Präparat etwa 7 pCt. Wasser enthielt, ist später angenommen worden, dass hier eine Verbindung $\text{HCO}_2\text{Na} \cdot \text{HCO}_2\text{H} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ vorlag, obwohl Bineau selbst auf die Hygroskopicität und Unbeständigkeit des Salzes hingewiesen hatte. Heintz²⁾ hat auch vom Natrium kein Biformiat darstellen können.

Die Darstellung des sauren Natriumformiates gelingt leicht, indem man äquivalente Mengen Natriumformiat und wasserfreie Ameisensäure in der Kälte gut verrührt. Man erhält nach einigen Stunden eine steinharte Masse von schwach-saurem Geruch und von der Zusammensetzung:

59.66 pCt. HCO_2Na und 40.34 pCt. HCO_2H .

Bei der Anwendung überschüssiger Säure krystallisirt das Salz in zerfliesslichen Nadeln. Zwar bereitet die Entfernung der Mutterlauge in Folge der Hygroskopicität und Unbeständigkeit des Salzes bedeutende Schwierigkeiten, sodass es auf diesem Wege kaum möglich ist, ein trocknes und dabei nicht verwittertes Präparat zu erhalten. Doch ergaben die Analysen zur Genüge, dass vom Natriumformiat nicht mehr als ein Molekül Säure aufgenommen wird. In der oben beschriebenen festen Masse liegt also thatsächlich ein einheitliches Präparat von der Zusammensetzung eines sauren Salzes $\text{HCO}_2\text{Na} \cdot \text{HCO}_2\text{H}$ vor.

Bei höherer Temperatur wandelt sich das Natriumbiformiat ähnlich wie das Kaliumsalz in neutrales Formiat und eine Lösung desselben in Ameisensäure um. Nach meinen thermometrischen Beobachtungen liegt der Umwandelungspunkt bei 66°.

Zeit in Min.:	0	3	7	11	14	...	26	29	32	35	...
Temperatur:	63.0	64.0	65.0	65.5	66.0	...	66.0	66.5	67.0	68.0	...

Die Löslichkeit des sauren Natriumformiates in Wasser ist sehr bedeutend, wurde aber nicht genauer untersucht.

Für die Löslichkeit in Ameisensäure, bezogen auf neutral gedachtes Salz, wurden folgende Werthe gefunden:

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

Bodenkörper	bei t°	Gramme HCO ₂ Na in 100 g Lösung	Mol. HCO ₂ H auf 1 Mol. HCO ₂ Na	Mol. HCO ₂ Na auf 100 Mol. HCO ₂ H	Mol. HCO ₂ Na in 100 Ge- samt-Mol. der Lösung
HCO ₂ Na. HCO ₂ H	0°	22.35	5.14	19.5	16.3
	25.5°	29.62	3.515	28.45	22.15
HCO ₂ Na	66.5°	41.08	2.12	47.1	32.0
	45.5°	38.85	2.32	43.1	30.1
	70°	41.27	2.105	47.5	32.2
	73°	41.60	2.08	48.2	32.5
	85°	43.09	1.95	51.2	33.85

Unterhalb des Umwandelungspunktes zeigten die Lösungen häufig hartnäckige Uebersättigungserscheinungen.

3. Lithiumformiat.

Von Lithiumformiat sind zwei Modificationen bekannt¹⁾: das Monohydrat HCO₂Li. H₂O und das wasserfreie Salz HCO₂Li. Das von Rammelsberg²⁾ in kleinen, nadelförmigen Krystallen erhaltene, von Einigen für eine besondere Modification angesehen Monohydrat, ist meines Erachtens mit der für gewöhnlich grob krystallinischen, bekannteren, hydratischen Form identisch. Die kleinkrystallinische Form zeigt unter dem Mikroskop die gleichen rhombischen Prismen wie die andere. Die Angabe mancher Bücher, dass die von Rammelsberg erhaltene Modification zerfließlich sei, ist irrthümlich. Auch Rammelsberg selbst giebt nur an, dass das Hydrat an der Luft feucht wird.

Nach Souchay und Groll wird das Hydrat bei 100° wasserfrei. Ich bestimmte den Umwandelungspunkt auf thermometrischem Wege zu 94°.

Das wasserfreie Lithiumformiat schmilzt bei höherer Temperatur nicht, sondern fängt bei ca. 230° an, sich unter Kohleabscheidung zu zersetzen.

Für die gesättigten wässrigen Lösungen wurden folgende Concentrationen gefunden:

¹⁾ Souchay und Groll, Journ. für prakt. Chem. 76, 470 [1859].

²⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. 66, 83 [1845].

Bodenkörper	bei t°	Gramme HCO ₂ Li in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. HCO ₂ Li	Mol. HCO ₂ Li auf 100 Mol. Wasser	Mol. HCO ₂ Li in 100 Ge- samt-Mol. der Lösung
HCO ₂ Li · H ₂ O	-20°	21.14	10.78	9.28	8.49
	0°	24.42	8.944	11.18	10.06
	+18°	27.85	7.483	13.86	11.79
	49.5°	35.60	5.225	19.14	16.06
	74°	44.91	3.543	28.22	22.01
HCO ₂ Li	91°	54.16	2.445	40.90	29.03
	98°	57.05	2.174	45.99	31.51
	104°	57.64	2.123	47.11	32.02
	120°	59.63	1.956	51.13	33.83

Das spec. Gewicht der bei 18° gesättigten Lösung war 1.142. Die Siedegrenze lag bei ca. 122°.

Ein saures Lithiumformiat konnte nicht dargestellt werden. Doch ist die Löslichkeit des neutralen Salzes in wasserfreier Ameisensäure eine beträchtliche. Die gefundene Sättigungsconcentration war folgende:

Bodenkörper	bei t°	Gramme HCO ₂ Li in 100 g Lösung	Mol. HCO ₂ H auf 1 Mol. HCO ₂ Li	Mol. HCO ₂ Li auf 100 Mol. HCO ₂ H	Mol. HCO ₂ Li in 100 Ge- samt-Mol. der Lösung
HCO ₂ Li	0°	25.4	3.33	30.0	23.1
	18°	25.9	3.23	30.9	23.6
	39°	26.4	3.15	31.75	24.1
	60°	26.9	3.07	32.6	24.6
	79°	27.8	2.94	34.0	25.4

Vergleichende Bemerkungen.

In den Curventafeln auf S. 1792 ist die Löslichkeit der drei Formiate und ihrer Verbindungen graphisch dargestellt, und zwar bezieht sich Figur I auf wässrige, Figur II auf ameisensaure Lösungen. Die Concentration habe ich nach Molekularprocenten, d. h. nach Molekülen Salz auf 100 Gesamtmoleküle der Lösung, angegeben und behufs besserer Vergleichung auf wasserfrei und neutral gedachtes Salz bezogen.

Die Löslichkeit ist in allen Fällen recht beträchtlich. Die Curven sind sämtlich aufsteigend und nach unten convex. Die Löslichkeit nimmt also in einem mit steigender Temperatur sich steigendem Maasse zu.

Löslichkeit der Formiate in Wasser.

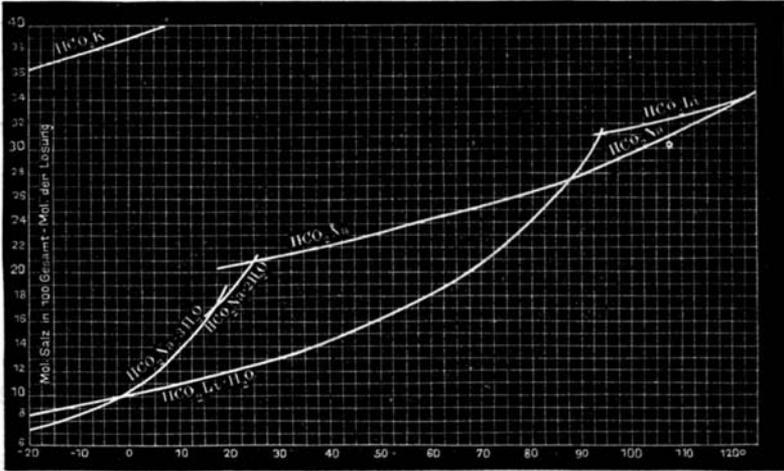


Fig. I.

Löslichkeit der Formiate in Ameisensäure.

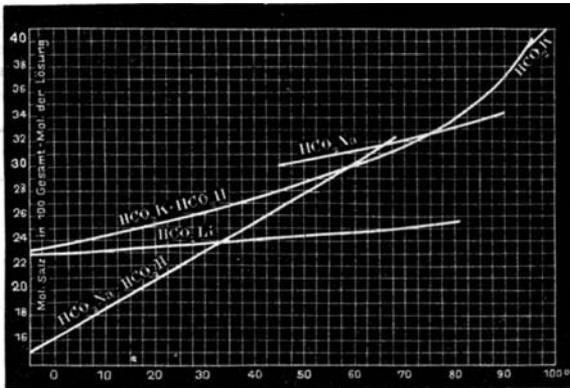


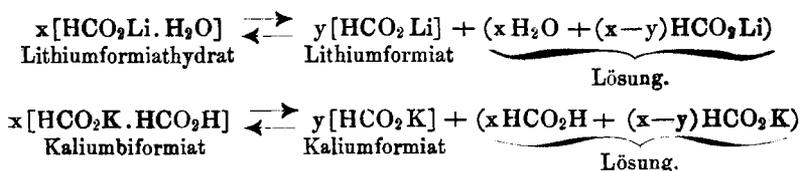
Fig. II.

Während sich bei der Rechnung nach Gewichtsprocenten die Löslichkeiten, wie die obigen Tabellen zeigen, sowohl bei den wässrigen als bei den ameisen-sauren Lösungen nach der Grösse des Atomgewichtes des Metalles in der Reihenfolge Li, Na, K ordnen, erscheint das Bild in den beiden rationelleren graphischen Darstellungen nach Molekularprocenten bedeutend verschoben. Nur soweit die neutralen wasserfreien Salze in Betracht kommen, wird die Reihenfolge innegehalten, bei den Lösungen in Wasser aber erst oberhalb etwa 122°.

Zwischen -2° und 89° bei den wässrigen, 30° und 57° bei den ameisen-sauren Lösungen wird diese Reihenfolge zwar auch noch bewahrt, be-trifft aber nicht gleiche Modificationen. Besonders bemerkenswerth ist die bedeutende Löslichkeit des Kaliumsalzes in Wasser. Während die Kaliumsalze sonst vielfach weniger löslich sind als die Natriumsalze, liegt hier der Fall vor, dass die Löslichkeit der von Abegg und Bodländer¹⁾ aufgestellten allgemeinen Regel folgt

In den Knicken der Curven kommen die Umwandelungspunkte zur Darstellung. Es lässt sich aus ihnen ersehen, dass, während die Tendenz zur Bildung fester Hydrate mit der Zunahme des Atomge-wichtes des Metalles fällt, die Neigung zur Bildung saurer Formiate umgekehrt steigt. Die aus der Löslichkeit abgeleiteten Schnittpunkte der Curven befinden sich in Uebereinstimmung mit den thermometrisch bestimmten Umwandlungstemperaturen.

Wie es schon bei der graphischen Darstellung geschehen ist, kann man die festen, sauren Formiate ähnlich wie die Hydrate als Verbindungen des Salzes mit Lösungsmittel, also als Anlagerungspro-ducte von Säure an Salz, hinstellen. Auch sind die Umwandlungser-scheinungen beider Verbindungsklassen einander analog, z. B.



Der Umstand, dass von anderen Salzen, wie schon einleitend er-wähnt, mehrere saure Salze existiren, welche bei Temperaturverände-rung sich in ihrer Stabilität ablösen, kommt dieser Auffassung ent-gegen.

In Figur III (S. 1794) habe ich die Löslichkeit des Kaliumformiates und seines sauren Salzes in Wasser und in Ameisensäure besonders dargestellt. Die Löslichkeit des Kaliumbiformiates in Wasser ist dabei ebenfalls auf neutral gedachtes, in 100 Gesamt-Molekülen der Lösung enthaltenes Salz bezogen.

Besondere Regelmässigkeiten treten jedoch dabei nicht hervor. Verlängert man die Curven für die Löslichkeit des sauren Salzes in Wasser, bezw. in Ameisensäure, so müssten sich dieselben in dem Schmelzpunkt des sauren Salzes treffen. Der experimentellen Be-

1) Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 462 [1899]; 27, 69 [1898].

stimmung desselben stehen leider besondere Schwierigkeiten entgegen, da sich das Salz schon vorher unter Abscheidung des neutralen Salzes zersetzt.

Löslichkeit des neutralen und des sauren Kaliumformiates in Wasser und in Ameisensäure.

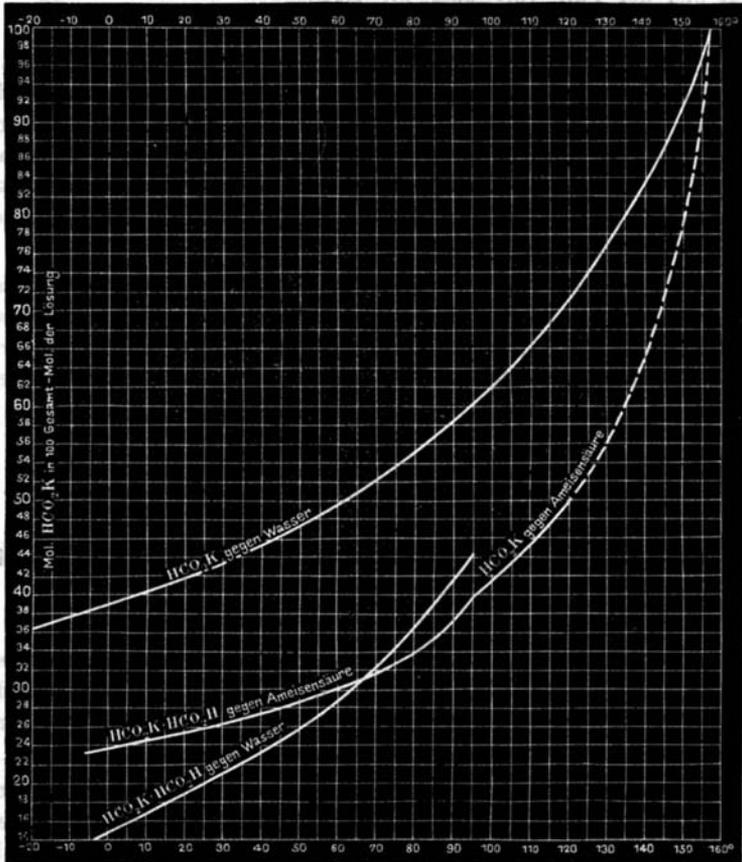


Fig. III.

Zusammenfassung.

1. Neutrale Formiate, wasserfrei: Die Formiate von Kalium, Natrium und Lithium sind sämtlich in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Das Kaliumsalz schmilzt bei 157° , das Natriumsalz bei 253° ; das Lithiumsalz zersetzt sich vor dem Schmelzen. Die beiden Ersten sind stark hygroskopisch.

2. Hydrate: Das Lithiumformiat bildet ein Monohydrat, welches sich bei 94° zersetzt. Die kleinkrystallinische Hydratform von Rammelsberg ist mit der gewöhnlichen identisch. — Das Natriumformiat vermag als Tri- und als Di-Hydrat mit den Umwandelungspunkten 17° bzw. 25° aufzutreten. Die Existenz des angeblichen Tetrahydrates und des Monohydrates konnte nicht bestätigt werden. — Das Kaliumformiat hat keine Hydrate ergeben. — Die bei 18° stabilen Formen der Alkaliformiate sind also einander nicht analog.

3. Saure Formiate: Die Ameisensäure bildet mit dem Kalium- und dem Natrium-Formiat saure Verbindungen, welche auf 1 Mol. Salz 1 Mol. Säure enthalten, und welche ähnlich wie die Salzhydrate als Anlagerungsproducte aufgefasst werden können. Sie besitzen, ebenso wie diese, Umwandelungspunkte, bei denen sie in neutrales Salz und ameisensaure Lösung zerfallen, und zwar wandelt sich das saure Kaliumsalz bei 95° , das Natriumsalz bei 66° um. Das saure Natriumsalz zeigt eine dem Verwittern der Hydrate analoge Erscheinung. Die Existenz krystallwasserhaltiger saurer Formiate ist unwahrscheinlich.

4. Löslichkeit: In Wasser wie in Ameisensäure sind die Alkaliformiate sämmtlich leicht löslich. Die Löslichkeit der wasserfreien Salze ordnet sich wachsend in der Reihe Li, Na, K, abweichend von den meisten anderen Alkalisalzen, also im Sinne der Anschauungsweise von Abegg und Bodländer nach der elektrischen Spannungsreihe des Metalles.

5. Dampfdruck: Der Dampfdruck der gesättigten Lösungen des Kaliumformiates erreicht niemals Atmosphärendruck.

Charlottenburg, den 8. Mai 1903.

320. C. Harries: Zur Kenntniss des Acetyltrimethylens.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Mai 1903.)

Vor Kurzem hat Hr. Curt Scheda eine Untersuchung »Ueber Trihydromethylenfurfuranoxim und sein Salzsäure-Additionsproduct« in den »Berichten« veröffentlicht¹⁾ und darin mitgeteilt, dass dieselbe auf meine Veranlassung ausgeführt sei. Dies ist in der That richtig, allein die Publication ist ohne mein Wissen und Willen erfolgt. Da die genannte Abhandlung leicht zu Missverständnissen führen könnte

¹⁾ Diese Berichte 36, 1379 [1903].