

gelb gefärbt, gab aber auf Zusatz von Wasser nur eine ganz geringfügige Trübung.

0.9676 g Sbst.: 0.5458 g CaSO_4 .

Gef. Ca 16.52.

Der Körper ist durch das Kochen mit Alkohol nur wenig verändert worden: der Körper enthielt vor dem Kochen mit Alkohol 13.70% Calcium.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt

484. Wilhelm Traube:

Über die beim Erwärmen der Glyoxylsäure mit Bariumhydroxyd eintretende Wasserstoff-Entwicklung.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

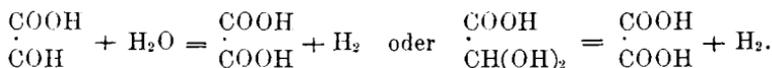
(Eingegangen am 27. Juli 1909.)

Bekanntlich wird die Glyoxylsäure durch Alkalien in der Weise zersetzt, daß aus zwei Molekülen je ein Molekül Oxalsäure und Glykolsäure entstehen:



Ich teilte nun vor einiger Zeit mit, daß beim Erwärmen des Glyoxylsäureesters und der löslichen Salze der Glyoxylsäure mit Bariumhydroxyd an Stelle der Alkalien beim Siedepunkt des Wassers und bereits bei noch tieferer Temperatur Wasserstoffgas in erheblicher Menge auftritt.

Wie ich inzwischen feststellen konnte, verdankt dieser freie Wasserstoff offenbar einer neuen, nach der folgenden Gleichung verlaufenden Zersetzung der Glyoxylsäure seine Entstehung:



Diese Spaltung erfolgt indessen beim Erwärmen der Glyoxylsäure mit Bariumhydroxyd nicht quantitativ, sondern neben derselben geht die bekannte Zersetzung der Glyoxylsäure in gleiche Moleküle Oxalsäure und Glykolsäure einher.

Bei der quantitativen Bestimmung der beim Behandeln einer bestimmten Menge Glyoxylsäure mit Baryt entstandenen Oxalsäure ergab sich, daß von letzterer erheblich mehr gebildet wird, als ein Molekulargewicht auf zwei Molekulargewichte angewandten glyoxylsauren Salzes.

¹⁾ Diese Berichte 40, 4954 [1907].

I. 1.2152 g reines, glyoxylsaures Kalium wurden in dem früher beschriebenen Apparat mit einer Auflösung von ca. 5 g Bariumhydroxyd zusammengebracht und die Mischung, in der sich alsbald ein Niederschlag ausgeschieden hatte, gekocht. Hierbei wurden innerhalb 2—3 Stunden etwa 40 ccm Wasserstoffgas entwickelt; die nach dem Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung resultierende Flüssigkeit wurde mit Essigsäure stark sauer gemacht, das ungelöste Bariumoxalat¹⁾ abfiltriert und das letztere nach dem Trocknen und gelindem Glühen als Bariumcarbonat gewogen. Da Bariumoxalat in salzhaltigen Flüssigkeiten nicht unerheblich löslich ist, so wurde zur Bestimmung der gelöst gebliebenen Oxalsäure das Filtrat vom Bariumcarbonat noch mit Calciumchlorid versetzt und das dabei ausfallende Calciumoxalat als Calciumoxyd zur Wägung gebracht. Es wurden erhalten 1.1683 g Bariumcarbonat und 0.0199 g Calciumoxyd, die zusammen 0.5647 g wasserfreier Oxalsäure entsprechen.

Würde die Zersetzung der für den Versuch angewandten Menge von 1.2152 g glyoxylsauren Kaliums ausschließlich unter Bildung gleicher Molekulargewichte Oxalsäure und Glykolsäure²⁾ erfolgt sein, so hätten nur 0.4204 g Oxalsäure entstanden sein können.

II. 1.5613 g glyoxylsaures Kalium lieferten beim Kochen mit 5 g Bariumhydroxyd 50 ccm Wasserstoff und 0.7224 g Oxalsäure, letztere entsprechend 1.4821 g Bariumcarbonat und 0.0291 g Calciumoxyd, welche zur Wägung gebracht und aus vorher ausgefälltem Barium- resp. Calciumoxalat erhalten worden waren.

Nach der Gleichung $2C_2H_2O_3 + H_2O = C_2H_4O_3 + C_2H_2O_4$ hätten aus 1.5613 Kaliumglyoxylat nur 0.5402 g Oxalsäure erhalten werden dürfen.

Ähnliche Resultate lieferte eine große Anzahl weiterer Versuche.

In einem Kontrollversuch wurde 0.9470 g glyoxylsaures Kalium mit einem Überschuß von Natriumhydroxyd gekocht. Hierbei war keine Entwicklung von Wasserstoff zu beobachten, und die resultierende Menge Oxalsäure entsprach der nach der bekannten Zersetzungsgleichung zu erwartenden Menge. 0.3276 g Oxalsäure berechnet, 0.3314 g Oxalsäure gefunden, entsprechend 0.2062 g zur Wägung gebrachten Calciumoxyds.

¹⁾ Daß es sich bei dem Niederschlage ausschließlich um Bariumoxalat handelt, wurde in der Weise nachgewiesen, daß in einem besonderen Versuche der gut ausgewaschene Niederschlag in der gerade hinreichenden Menge Salzsäure gelöst und das in Lösung gegangene Barium als Sulfat gefällt und gewogen wurde. Im Filtrat vom Bariumsulfat wurde sodann durch Titration mit Permanganat die Menge der Oxalsäure ermittelt. Die gefundenen Mengen Bariumsulfat und Oxalsäure standen im Verhältnis der Molekulargewichte.

²⁾ Daß in dem obigen Versuche neben Oxalsäure und Wasserstoff auch Glykolsäure entstanden war, wurde besonders nachgewiesen.

Die Menge des beim Kochen der Glyoxylsäure mit überschüssigem Bariumhydroxyd entwickelten Wasserstoffs hängt bis zu einem gewissen Grade vom Gehalt der Flüssigkeit an Baryt ab. Je verdünnter das Barytwasser ist, um so weniger Wasserstoff wird entwickelt.

Bei dieser Zersetzung tritt als Zwischenprodukt offenbar ein basisches Bariumsalz der Glyoxylsäure auf.

Vermischt man selbst ziemlich konzentrierte Lösungen von glyoxylsaurem Kalium mit Bariumchlorid, so entsteht keinerlei Niederschlag, da neutrales Bariumglyoxalat in Wasser leicht löslich ist. Fügt man der Flüssigkeit aber noch klares Barytwasser zu, so erfolgt Abscheidung eines flockigen Niederschlages, der unmittelbar nach seiner Entstehung in Essigsäure klar sich auflöst. Dieser Niederschlag verwandelt sich nun beim Verweilen in der Flüssigkeit im Verlaufe von häufig nur 10 Minuten in eine krystallinische, sich rasch zu Boden senkende Fällung, die nicht mehr in Essigsäure löslich ist.

Die Analyse dieses Niederschlages lieferte annähernd auf die Formel $C_2O_4BaH_2 + H_2O$ stimmende Zahlen, nach welchen das Salz zwei Wasserstoffatome und ein Molekül Krystallwasser mehr enthält, als oxalsaures Barium.

I. 0.3338 g Sbst.: 0.1224 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — II. 0.5686 g Sbst.: 0.2152 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — I. 0.1228 g Sbst.: 0.1166 g $BaSO_4$. — II. 0.2396 g Sbst.: 0.2303 g $BaSO_4$.

$C_2O_4BaH_2 + H_2O$. Ber. C 9.78, H 1.64, Ba 55.99.
Gef. » 10.01, 10.32, » 1.37, 1.12, » 55.89, 56.57.

Die Zusammensetzung des Salzes würde einem basisch glyoxylsauren Barium entsprechen, doch ist es, wie auch der zu niedrig gefundene Wert für Wasserstoff beweist, nicht rein und enthält sicher schon eine gewisse Menge Bariumoxalat. Daß es aber zum größten Teile noch der Glyoxylsäure angehört, geht daraus hervor, daß es einerseits beim Kochen mit Wasser noch Wasserstoffgas entwickelt, und daß man andererseits aus ihm mit Hilfe von Phenylhydrazin nicht unbeträchtliche Mengen des bei 135—136° schmelzenden Phenylhydrazons der Glyoxylsäure enthält.

Die Fähigkeit, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit Baryt Wasserstoffgas zu entwickeln, scheint eine besondere Eigenschaft der Glyoxylsäure zu sein, die andere Aldehydsäuren nicht zeigen. So ließ sich z. B. beim Kochen von Opiansäure mit Baryt das Auftreten freien Wasserstoffs nicht beobachten.

Hrn. Dr. Appenzeller spreche ich meinen besten Dank für die mir bei den obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe aus.