

226. E. Berl und Max Delpy: Über die alkalische Verseifung von Glycerin-trinitrat.

(Eingegangen am 27. April 1910.)

Die alkalische Verseifung von Glycerintrinitrat war schon öfters Gegenstand allerdings nicht sehr eingehender Studien gewesen. Williamson¹⁾, sowie Railton²⁾ nahmen als Vorgang der alkalischen Verseifung nach: $C_3H_5(O.NO_2)_3 + 3KOH = C_3H_5(OH)_3 + 3KNO_3$, die Bildung von Glycerin und Kaliumnitrat als Produkte der normalen Esterverseifung an. Heß³⁾ gründete auf diese Reaktion eine Methode der Stickstoffbestimmung im Glycerintrinitrat, indem er das nach der Verseifung entstandene Kaliumnitrat nach der Methode von Schlösing-Grandeau untersuchte. Er fand auf solche Weise im Glycerintrinitrat 13.7—14.27, im Maximum 16.6 % Stickstoff, anstatt der berechneten 18.5 %. Sauer und Ador⁴⁾ führten den Nachweis, daß die von Heß erhaltenen zu tiefen Werte für Stickstoff dadurch zu erklären waren, daß eine Bildung von Ammoniak stattfand, welches bei der Methode von Schlösing-Grandeau natürlich nicht mitbestimmt wurde und auf solche Weise Anlaß zu Stickstoffverlusten gab. Heß und Schwab⁵⁾ bestätigten die Befunde von Sauer und Ador bezüglich der Bildung von Ammoniak bei der alkalischen Verseifung des Glycerintrinitrates, beobachteten aber auch die Bildung von Nitrit neben Nitrat (ebenso auch Berthelot⁶⁾). Das Auftreten von salpetriger Säure bei der Selbstersetzung des Glycerintrinitrats, die als saurer Verseifungsprozeß vor sich geht, hatten schon zwanzig Jahre vorher de la Rue und Müller⁷⁾ konstatiert. Eine auf der Verseifung des Glycerintrinitrats mit $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischem Kali bei 60—80° und Zurücktitration des unverbrauchten Alkalis mit $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure gegründete Analysenmethode von Beckerhinn⁸⁾ konnte nur durch Fehlerkompensation für reines Trinitrat den Wert 18.70 % Stickstoff (ber. 18.50 %) ergeben. Wie im Nachfolgenden nachgewiesen wird, entzieht sich ein Teil des Glycerintrinitrats der Verseifung. Hierdurch, sowie durch die Bildung von Dinitrat und Ammoniak wird zu wenig Alkali verbraucht, während andererseits durch die Entstehung saurer organischer Produkte ein Mehrverbrauch von Alkali resultiert (nach Carlson⁹⁾ werden für 1 Mol. Glycerintrinitrat hierdurch 5 Mole

1) Roy. Soc. Proc. **7**, 130 [1854]. 2) Journ. Chem. Soc. **7**, 222 [1855].

3) Ztschr. für analyt. Chem. **13**, 257 [1874].

4) Diese Berichte **10**, 1982 [1877]. 5) Diese Berichte **11**, 192 [1878].

6) Compt. rend. **131**, 519 [1900]. 7) Ann. d. Chem. **109**, 122 [1859].

8) Liebigs Jahresber. **1876**, 1009. 9) Diese Berichte **40**, 4191 [1907].

Natriumhydroxyd beansprucht.) Heß und Schwab¹⁾ haben mit der Methode von Beckerhinn ganz unbrauchbare Werte erhalten. Hay²⁾ gab für den bei der alkalischen Verseifung des Glycerintrinitrats erfolgenden Umsatz die Reaktionsgleichung: $C_3H_5(O.NO_2)_3 + 5KOH = KNO_3 + 2KNO_2 + H.COOK + CH_3.COOK + 3H_2O$, ohne indes experimentelle Belege für deren Richtigkeit beizubringen. Es resultieren nach Hay als Produkte der alkalischen Verseifung Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Kaliumformiat und Kaliumacetat, letztere als sekundäre Reaktionsprodukte des primär entstandenen Glycerins, welches quantitativ in seine Spaltungsprodukte zerfällt.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche haben zum Nachweis folgender Produkte der alkalischen Einwirkung auf Glycerintrinitrat geführt: Nitrat, Nitrit, Alkalicyanid, Ammoniak, (Glycerintrinitrat), α,α -Glycerindinitrat, Mesoxalsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, sowie nicht näher charakterisierte flüchtige Säuren und Aldehyde. Ein je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder großer Anteil von Salpetersäure wird in niedere Oxydationsstufen — salpetrige Säure, Hydroxylamin (das durch Bildung von Oximen zur Entstehung von Cyanwasserstoff Anlaß gibt) und Ammoniak — übergeführt, andererseits primäre und sekundäre Oxydationsprodukte des Glycerins — Mesoxalsäure, Oxalsäure und Kohlensäure — gebildet.

Von Interesse ist die Entstehung des Glycerindinitrats. Es wurde nach Will³⁾ in Form seines *p*-Nitrobenzoylestere (Schmp. 94°) als α,α -Dinitrat identifiziert, während das α,β -Dinitrat, ebenso auch Glycerinmononitrate nicht aufgefunden werden konnten. Speziell für die letzteren kann demnach der Schluß gefolgert werden, daß ihre Verseifungsgeschwindigkeit größer ist als ihre Bildungsgeschwindigkeit aus Dinitrat.

Die Bildung des Glycerindinitrats gibt den Hinweis darauf, daß eine normale stufenweise Esterverseifung stattfindet, und daß erst nach vollzogener Verseifung Oxydation der organischen Komponenten und Reduktion der Salpetersäure statthat. Anderenfalls hätte bei erfolgter stufenweiser Verseifung und gleichzeitig erfolgender Oxydation die Bildung von Glycerinsäurealdehyd-dinitrat oder Glycerinsäuredinitrat nachgewiesen werden müssen.

¹⁾ Sitz.-Ber. Wien. Akad. [2] 75, 702 [1877].

²⁾ *Moniteur Scientifique* 27, 424 [1885]; diese Arbeit übersetzt und etwas erweitert von Macdonald, *Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen* 3, 425 [1908].

³⁾ Diese Berichte 41, 1114 [1908].

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes können die Anschauungen von Nef, sowie von Klason und Carlson herangezogen werden. Nef¹⁾ nimmt als Reaktionsmechanismus bei der alkalischen Verseifung organischer Nitrate neben normalem Verlauf Äthylen- und Äthyliden-spaltungen an. Die Äthylidenkomplexe werden von der Salpetersäure zu Aldehyden und Säuren oxydiert, wobei die Salpetersäure in Reduktionsprodukte übergeführt wird. Klason und Carlson²⁾ bezw. Carlson³⁾ erklären die Befunde der Reduktion von Salpetersäure und der Oxydation der organischen Komponenten durch die peroxyartige Struktur der Salpetersäure nach Brühl⁴⁾, sowie Baeyer und Villiger⁵⁾ und formulieren den Vorgang gemäß der Reaktionsfolge: $R.O.ONO + KOH = KO.NO + R.O.OH$.

Wird diese Formulierung auf die Verseifung des Glycerintrinitrats angewandt, so erhält man als Verseifungsprodukt des Glycerintrinitrats primär den Dialdehyd der Mesoxalsäure, welcher weiterer Oxydation zu Mesoxalsäure, Oxalsäure und Kohlensäure unterliegt.

Auch bei der Selbstersetzung von Glycerintrinitrat entstehen unter gleichzeitig verlaufender Reduktion der Salpetersäure Oxydationsprodukte des Glycerins — nach Debus und Socollof⁶⁾, sowie de la Rue und Müller⁷⁾ hauptsächlich Glycerinsäure.

Von praktischem Interesse ist der Befund des Nachweises von unverändertem Glycerintrinitrat und Glycerindinitrat nach vollzogener Verseifung. Man findet in der Literatur die Angabe, daß die Ver-nichtung von Glycerintrinitrat am sichersten durch alkalische Verseifung erfolge. Wenn auch der größere Teil des Trinitrats auf diese Weise in nicht explosive, stickstofffreie Verbindungen übergeführt wird, so muß doch der Nachweis von unverändertem Trinitrat und gebil-detem Dinitrat auch bei dieser Reaktion zur Vorsicht mahnen.

Experimenteller Teil.

115 g reines Glycerintrinitrat⁸⁾ wurden mit alkoholischer Kali-lauge folgendermaßen verseift: Je 5 ccm Glycerintrinitrat werden mit absolutem Äthylalkohol auf 100 ccm verdünnt, diese Lösung auf 4°

1) Ann. d. Chem. **309**, 183 [1899]; **335**, 322 [1904].

2) Diese Berichte **39**, 2752 [1906]; **40**, 4183 [1907].

3) Diese Berichte **40**, 4191 [1907]. 4) Diese Berichte **11**, 192 [1878].

5) Diese Berichte **34**, 755 [1901].

6) Ann. d. Chem. **106**, 79, 95 [1858]. 7) Ann. d. Chem. **109**, 222 [1859].

8) Dem Direktor der Dynamit Nobel A.-G. Isleten, Hrn. Dr. P. Schatz-mann, sind wir für die Überlassung des Glycerintrinitrats zu bestem Danke verpflichtet.

abgekühlt und unter fortwährendem Rühren in 100 ccm gekühlter alkoholischer Kalilauge (10.5 g Kalihydrat, 100 ccm 90-prozentiger Alkohol) langsam eingetragen. Auf je 1 Mol. Glycerintrinitrat kommen ca. 6 Mole Kaliumhydroxyd; demnach ist vom Alkali auch bei Berücksichtigung der Entstehung saurer organischer Oxydations- und Abbauprodukte beträchtlicher Überschuß vorhanden. Die Temperatur steigt beim Eintragen der alkoholischen Glycerintrinitratlösung, wird aber durch Kühlung stets unter 25° gehalten. Die anfänglich farblose Lösung färbt sich erst gelblich, wird dann braun und scheidet ein braunes, zähes Salzgemisch aus. Nach vollendetem Eintragen und hierauf erfolgtem zweistündigem Stehen wird die alkoholische Lauge abgegossen und die zähe braune Masse zur Entfernung etwa eingeschlossenen Glycerintrinitrats mehrfach mit absolutem Alkohol durchgeknetet. Hierbei erhärtet das braune Salzgemisch etwas, kann aber infolge seiner außerordentlichen Hygroskopizität auch nach mehrwöchentlichem Stehen über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator nicht staubtrocken erhalten werden. Es resultieren nach beendeter alkalischer Verseifung eine alkoholische Mutterlauge A und ein braun gefärbtes Salzgemisch B.

Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge A.

1. Nachweis von flüchtigen Aldehyden, Glycerin-trinitrat und α , α -Glycerin-dinitrat.

Der Hauptteil der alkoholischen Mutterlauge (Gesamtmenge 3000 ccm) wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei etwas Kaliumsulfat ausgeschieden wird. Nach dessen Abtrennung wird mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade bei ca. 30° im Vakuum die leichtflüchtigen Verbindungen und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Das Destillat wird in einem gekühlten, mit wenig schwachem Alkali beschickten Saugkolben aufgefangen. Mit fuchsin-schwefliger Säure ergibt es die für Aldehyde charakteristische intensive Rotfärbung, indes konnte auch durch sorgfältige Fraktionierung keine nennenswerte Menge der diese Reaktion bedingenden Körper isoliert werden.

Wenn fast aller Alkohol abdestilliert ist, scheidet sich am Boden des Destillationskolbens ein schweres braunes Öl ab, das von der Hauptmenge der Flüssigkeit abgetrennt wird. Durch Auflösen in Äther und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird eine Trennung vom Wasser erzielt:

0.1079 g Sbst. ergaben im Nitrometer bei 22° und 712 mm (korr.) Barometerstand 29.05 ccm Stickstoff (auf 0° und 760 mm reduziert) = 16.85% Stickstoff.

0.1277 g Sbst., ebenso analysiert, bei 21° und 710 mm (korr.) 34.66 ccm NO (reduz.), entsprechend 16.98% Stickstoff.

Es liegt demnach ein Gemisch von Glycerintrinitrat (ber. 18.51% Stickstoff) und Glycerindinitrat (ber. 15.39% Stickstoff) vor. Das Sprengöl erzeugt auf der Zunge ein brennendes Gefühl und detoniert beim Aufschlagen mit dem Hammer mit großer Heftigkeit. Trotz der zur völligen Verseifung mehr als genügenden Alkalimenge hat sich demnach ein Teil des Glycerintrinitrats der Verseifung entzogen, wahrscheinlich dadurch, daß es bei der Bildung der halbfesten braunen Alkalisalze B eingeschlossen wurde und sich beim nachfolgenden Auskneten mit absolutem Alkohol in diesem löste.

Die nach der Ausscheidung des Glycerintri- und -dinitrat-Gemisches verbleibende, gelb gefärbte Flüssigkeit wird im Äther-Extraktionsapparat von Berl¹⁾ erschöpfend extrahiert. Die mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum einen öligen, gelbbraunen, stechend riechenden Rückstand, der in Äther-Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist und Fehlingsche Lösung beim Kochen reduziert. Beim Daraufschlagen mit dem Hammer detoniert das Öl.

Analyse des über Phosphorperoxyds bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Öls:

0.1236 g Sbst. ergaben im Nitrometer bei 23° und 727 mm (korr.) 29.11 ccm NO (reduz.), entsprechend 14.74% Stickstoff.

0.1053 g Sbst., ebenso analysiert, bei 23° und 727 mm (korr.) 25.05 ccm NO (reduz.), entsprechend 14.88% Stickstoff.

Durch Lösen in trockenem Äther wurde das Produkt gereinigt und neuerlich im Nitrometer analysiert:

0.0993 g Sbst. ergaben bei 18° und 699.5 mm (korr.) 23.99 ccm NO (reduz.), entsprechend 15.12% Stickstoff.

Das Öl ist demnach Glycerin-dinitrat (ber. 15.39% Stickstoff). Die Annahme der Zusammensetzung eines Glycerinsäuredinitrats (ber. 14.29% Stickstoff) war schon wegen der großen Differenz im Stickstoffgehalt abzuweisen. Die Darstellung des *p*-Nitrobenzoylestere mußte nicht nur hierin, sondern auch in der Frage, ob α,α - oder α,β -Glycerindinitrat vorlag, völlige Klarheit schaffen.

Entsprechend den Angaben von Will²⁾ wurde 1 g des Öles in Wasser suspendiert und 1 g *p*-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung und 0.22 g Ätznatron (1 Mol.) in wäßriger Lösung zugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln wurde die ätherische Lösung abgetrennt, die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende wachsartige Masse, in der schon einige Krystalle eingebettet sind, mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei gelbliche, feine Krystallnadeln (Schmp. 94–95°) erhalten werden.

¹⁾ Chem.-Ztg. **34**, 429 [1910].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1107 [1908].

Die Gesamtstickstoff-Bestimmung wurde nach der Methode von Berl-Jurissen¹⁾ durchgeführt und ergab:

0.0721 g Sbst. lieferten bei 20.5° und 703.6 mm (korr.) 17.55 ccm NO (reduz.), entsprechend 13.11% Stickstoff (ber. für Glycerindinitrat-*p*-nitrobenzoyl-ester 12.69% Gesamtstickstoff).

Will (loc. cit.) gibt für den *p*-Nitrobenzoyl-ester des α, α -Glycerindinitrats (Dinitrat K) den Schmp. 94° und für den gleichen Ester des α, β -Dinitrats (Dinitrat F) den Schmp. 81° an. Es wurde demnach durch die stufenweise erfolgende Verseifung des Glycerintrinitrats das α, α -Glycerindinitrat gebildet.

Die ausgeätherte Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der hygroskopische Rückstand, der brennend schmeckt und Fehlingsche Lösung reduziert, im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Alkohol extrahiert. Event. gebildete Glycerinmononitrate oder Glycerin mußten durch Darstellung der *p*-Nitrobenzoyl-ester identifiziert werden können. Das nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende, in geringer Menge resultierende feste Produkt reagierte mit *p*-Nitrobenzoylchlorid nicht. Demnach ist die Abwesenheit von Glycerinmononitraten und Glycerin in der alkoholischen Lösung dargetan und die S. 1422 ausgeführte Schlußfolgerung berechtigt, daß die Verseifungs- bzw. Umwandlungsgeschwindigkeiten dieser Stoffe unter den gewählten Bedingungen größer sind als ihre Bildungsgeschwindigkeit.

2. Ammoniak-Bestimmung.

250 ccm der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge (Gesamtmenge 3000 ccm) werden nach dem Verdünnen mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert, nach dem Alkalischemachen im Destillationskolben von Berl-Smith²⁾ das Ammoniak in vorgelegte Säure überdestilliert und der Überschuß dieser zurückgemessen. Auf die Gesamtmenge der alkoholischen Mutterlauge berechnet, ergibt sich eine Bildung von 0.0093 g Ammoniak.

Untersuchung des Salzgemisches B.

Das braune, zähe Salzgemisch wurde in 250 ccm Wasser gelöst. Die rotbraune, schwach alkalische Lösung reduziert Fehlingsche Lösung. Beim Ansäuern entweichen Kohlendioxyd und nitrose Gase, und ein deutlicher Geruch nach Blausäure wird wahrnehmbar.

I. Bestimmung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren.

An einem Berl-Smithschen Destillationskolben waren durch ein Gabelrohr ein mit Wasser und Barythydrat beschickter Wasserdampf-

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **23**, 241 [1910].

²⁾ Diese Berichte **40**, 905 [1907].

Entwickler und eine Sauerstoffbombe vorgeschaltet. Andererseits waren an den Kolben ein Kühler mit Peligot-Rohr und Absorptionsspirale¹⁾, letztere beide mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge beschickt, angeschlossen. In den Destillationskolben wurden 25 ccm der wäßrigen Lösung des Salzgemisches eingebracht, mit Wasser verdünnt und unter fortwährendem Dampf- und Sauerstoff-Einleiten mit Phosphorsäure versetzt, bis der Farbenumschlag in Gelb die saure Reaktion anzeigte. Das durch Zersetzung von Nitriten entwickelte Stickoxyd wird durch den eingeführten Sauerstoff oxydiert und dadurch eine quantitative Absorption der nitrosen Gase ermöglicht. Die aus der Absorptionsspirale ins Freie tretenden unabsorbierten Gase sind geruchlos. Wird der Versuch ohne gleichzeitiges Einleiten von Sauerstoff durchgeführt, dann werden sehr schwankende Resultate erhalten, bedingt dadurch, daß infolge ungenügender Oxydation des Stickoxyds ein Teil hiervon die Absorptionsapparate unabsorbiert verläßt. Die Wasserdampf-Destillation bei gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff wird nach vollzogenem Ansäuern 2½ Stunden fortgesetzt, bis der Gasraum im Destillationskolben völlig farblos erscheint. Nach erfolgter Rücktitration der unverbrauchten Lauge mit $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure und Phenolphthalein wird die neutralisierte Reaktionsflüssigkeit nach Devarda auf Stickstoffsäuren untersucht. Die Differenz der zur Neutralisation der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge und der zur Neutralisation des durch die Reduktion der Stickstoffsäuren entstandenen Ammoniaks verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{5}$ -n. Säure gibt die flüchtigen, mit Ausnahme von Cyanwasserstoff, stickstofffreien Säuren an.

Für 25 ccm der wäßrigen Lösung wurden gebraucht:

Zur Neutralisation der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren 66.21 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH.

Zur Neutralisation des nach Devarda (aus Salpeter- und salpetriger Säure) entwickelten Ammoniaks 58.96 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl. Demnach sind 12.25 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NaOH durch andere flüchtige Säuren (H_2CO_3 , HCN usw.) neutralisiert worden; letztere betragen 22.7% der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren.

II. Nitrit-Nitrat-Bestimmung im Salzgemisch.

Diese Bestimmung wurde nach Meisenheimer und Heim²⁾ vorgenommen und lieferte folgende Resultate:

a) 10 ccm der Lösung der Alkalisalze ergaben, mit Kaliumjodid und Salzsäure erhitzt, 36.86 ccm NO (reduz.) aus HNO_2 , hierauf mit Eisenchlorür und Salzsäure 15.52 ccm NO aus HNO_3 . Demnach ist das Verhältnis

$$\frac{NO_2'}{NO_3'} = \frac{70.3}{30.20} = \frac{2.37}{1}$$

¹⁾ s. Chem.-Ztg. 34, 429 [1910].

²⁾ Diese Berichte 38, 3834 [1905].

b) Bei einem auf gleiche Weise durchgeführten weiteren Versuch ergab sich das Verhältnis:

$$\frac{\text{NO}_2'}{\text{NO}_3'} = \frac{69.80}{30.20} = \frac{2.31}{1}$$

III. Ammoniak-Bestimmung im Salzgemisch.

Durch Destillation eines Teils der wäßrigen Lösung mit Natronlauge wurde die Quantität des gebildeten Ammoniaks ermittelt. Sie betrug, auf die Gesamtmenge berechnet, 1.09 g.

IV. Bestimmung von Blausäure, Mesoxalsäure und Oxalsäure.

225 ccm der Lösung des Salzgemisches wurden in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben angesäuert und unter stetem Durchleiten von Wasserstoff am Wasserbad auf 90° erwärmt. Das kräftig nach Blausäure riechende Destillat wird in einer stark gekühlten Peligot-Röhre aufgefangen, mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und je 5 ccm dieser Lösung nach der auf S. 1430 ff. beschriebenen Methode auf Cyanwasserstoff colorimetrisch untersucht. Es ergab sich, daß in der Gesamtmenge des Destillats 0.0073 g Blausäure vorhanden waren.

Das Destillat zeigte, mit salzsaurem *m*-Phenylendiamin erwärmt, starke Aldehydreaktion; indes war die Menge der durch Reaktion mit salzsaurem Phenylhydrazin erhaltenen Phenylhydrazinverbindung zu gering, um eine Identifizierung des die Aldehydreaktion bedingenden Körpers zu ermöglichen.

Die nach dem Ansäuern und Abdestillieren der Blausäure erhaltene gelbbraune Flüssigkeit wurde erschöpfend ausgeäthert. Der Äther nimmt nur eine ganz geringe Menge einer gelben, dickflüssigen, stickstoffhaltigen Masse (wahrscheinlich Glycerindinitrat) auf.

Nach vollzogener Extraktion mit Äther wurde mit Wasser auf 750 ccm aufgefüllt und 500 ccm zur Darstellung von Bariumsalzen verwendet. Die schwefelsaure Lösung wurde mit feingepulvertem Baryhydrat neutralisiert, die entstandenen Bariumsalze durch ungenügende Mengen von heißem Wasser fraktioniert gelöst und auf solche Weise vier Fraktionen von Bariumsalzen erhalten.

Nach steigender Schwerlöslichkeit geordnet, ergab sich:

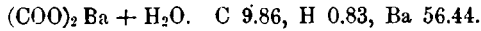
Bariumsalz a)	0.1151 g	lieferten	0.1046 g	BaSO ₄	=	53.49%	Ba
»	b) 0.1001	»	0.0920	»	=	54.04	»
»	c) 0.1092	»	0.1006	»	=	54.22	»
»	d) 0.2522	»	0.2382	»	=	55.61	»

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung ergaben:

Für Bariumsalz a): 0.1619 g Sbst., mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0.0509 g CO₂ und 0.0612 g H₂O, entsprechend 8.57% C und 1.11% H.

Für Bariumsalz b): 0.1098 g Sbst. lieferten 0.0395 g CO₂ und 0.0140 g H₂O, entsprechend 9.81% C und 1.42% H.

Das Atomverhältnis Ba:C ist bei Bariumsalz a) 1:1.83, bei Bariumsalz b) 1:2.01, es liegt in den Produkten demnach unreines, krystallwasserhaltiges Bariumoxalat vor, für das sich berechnet:



Der Mutterlauge der Bariumsalze wurde nach dem Ausäuern Bleiacetat zugefügt, es wurden aber keine schwer löslichen organischen Bleisalze erhalten.

Die restlichen 250 ccm der ausgeätherten Salzlösung wurden mit verdünnter Silbernitratlösung versetzt, nach kurzem Stehen im Dunkeln von ausgeschiedenem Silbersalz abgetrennt und dieses mit kaltem Wasser gewaschen. Das über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Silbersalz wurde mehrfach mit Königswasser und schließlich mit Salzsäure abgeraucht und das Chlorsilber bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt.

0.1797 g Sbst. ergaben 0.1553 g AgCl, entsprechend 65.04% Silber (ber. für mesoxalsaures Silber C₃O₅Ag₂ 65.03% Silber).

Wird das Silbersalz nach erfolgter Filtration mit heißem Wasser gewaschen, so ergibt sich ein höherer Wert: 66.40% für Silber. Wird heiß mit Silbernitrat gefällt und das Silbersalz heiß ausgewaschen, so steigt der Gehalt des Silbersalzes bis 67.28% Silber. Es hängt dies mit der Zersetzlichkeit des mesoxalsauren Silbers zusammen, das beim Erwärmen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in oxalsaures und metallisches Silber zerfällt¹⁾.

Das Filtrat vom mesoxalsauren Silber wird mit Salzsäure versetzt, von ausgeschiedenem Chlorsilber abgetrennt und in der Hitze mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer, krystallinischer Körper aus, der bis zum Verschwinden der Chloridreaktion im Filtrate mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Das über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz ergibt folgende Analysenwerte:

0.1497 g Sbst. liefern nach dem Glühen 0.0509 g CaO = 34.00% CaO.

Ber. für Calciumoxalat: $\begin{matrix} \text{COO} \\ \cdot \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}: 34.18\% \text{ CaO}.$

0.1337 g Sbst. verbrauchen 16.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO₄-Lösung.

Berechneter Verbrauch für $\begin{matrix} \text{COO} \\ \cdot \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}: 16.29 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. KMnO}_4.$

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums, April 1910.

¹⁾ Petriew, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 10, 72 [1879].