

zuweilen aber auch zu den nicht zusammenfallenden, so daß sie einen Winkel von  $106^\circ$  mit einander bildeten.

An der Identität der Körper ist hiernach wohl nicht zu zweifeln.

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover, 21. Dezember 1918.

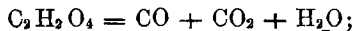
### 57. Hugo Krause:

#### Neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure.

(Eingegangen am 11. Dezember 1918.)

Wenn auch in den bekannten gewichts- und maßanalytischen Bestimmungsmethoden der Oxalsäure Verfahren vorliegen, die sowohl hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit wie auch der Einfachheit in der Ausführung allen praktischen Anforderungen genügen, so dürfte die nachstehend beschriebene Methode doch in vielen Fällen mit Vorteil angewandt werden können, insbesondere dann, wenn es sich um die Wertbestimmung handelsüblicher Oxalsäure und ihrer Salze handelt. Ohne den anderen Arbeitsweisen an Genauigkeit merklich nachzustehen, liefert die neue, im Gegensatz zu der ziemlich zeitraubenden gravimetrischen, die Analysenresultate meist schon innerhalb einer Stunde; man ist unabhängig von Normlösungen und die erforderliche Apparatur sehr einfach. Endlich ist die Bestimmung in der Regel ohne weiteres ausführbar auch bei Gegenwart irgend welcher anderen anorganischen oder organischen Säuren, von einer einzigen Ausnahme abgesehen. Notwendig ist jedoch, daß die zu untersuchende Substanz in fester Form vorliegt bzw. durch Eindampfen, das jedoch bis zur staubigen Trockne weder zu geschehen braucht, noch erfolgen darf, sich von größeren Mengen Wassers befreien läßt.

Die Methode ist eine gasvolumetrische; sie beruht auf der Überführung der Oxalsäure in Kohlenoxyd nach der bekannten Gleichung



diese Zerlegung wird aber hier nicht etwa durch konzentrierte Schwefelsäure, sondern durch Essigsäure-anhydrid bewirkt. Daß dieses in ähnlicher Weise wirkt wie Schwefelsäure, ist in der Literatur bisher anscheinend nirgends ausdrücklich angegeben, kann aber nicht weiter überraschen; bemerkenswert ist jedoch die außerordentliche Leichtigkeit dieser durch das Anhydrid bewirkten Zerlegung und der völlig quantitative Verlauf der Reaktion. Die Zersetzung der Oxalsäure durch das Anhydrid (auf 1 Teil Oxalsäure wurden etwa

20 Teile Anhydrid angewandt) ist schon bei wenig über Zimmertemperatur merkbar, bei etwa 50° schon ziemlich lebhaft und bei 100° stürmisch<sup>1)</sup>; setzt man nach Beendigung der sichtbaren Gasentwicklung das Erhitzen im kochenden Wasserbad noch wenige Minuten fort, gießt dann das Anhydrid in die zehnfache Menge Wasser, versetzt mit starker Ammoniaklösung, bis die Flüssigkeit nur noch wenig überschüssige Essigsäure enthält und gibt Chlorcalcium hinzu, so bleibt die Flüssigkeit auch nach zwölfstündigem Stehen klar. Die Oxalsäure ist also durch das Anhydrid völlig zerstört worden.

Von Wichtigkeit für die praktische Anwendung des Verfahrens ist dann noch die Tatsache, daß bei Temperaturen bis 100° nur Oxalsäure und, jedoch viel langsamer, noch Ameisensäure, jedoch keine der sonst in Betracht kommenden Säuren — untersucht wurden Milchsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure — mit Essigsäure-anhydrid Kohlenoxyd entwickelt. Während konzentrierte Schwefelsäure aus einer ganzen Reihe organischer Säuren dieses Gas abspaltet, kann die Bildung von Kohlenoxyd unter der Einwirkung von reinem Essigsäure-anhydrid bei Temperaturen unter 100° geradezu als spezifische, auch für den qualitativen Nachweis verwertbare Reaktion auf Oxalsäure gelten, falls nicht zugleich Ameisensäure vorhanden ist. Deren Abwesenheit wird also bei Anwendung der neuen Methode ein für allemal vorausgesetzt. Je nach der Art der zu untersuchenden Substanz kommen nun drei verschiedene Ausführungsweisen des Verfahrens in Betracht.

#### Methode I.

Freie Oxalsäure. Die Substanz, etwa soviel wie 0.1—0.3 g Oxalsäure entspricht, wird in einem etwas weiten Reagensglas abgewogen, das durch einen mit Zu- und Ableitungsrohr für Gas versehenen Gummistopfen verschlossen werden kann. Das Zuleitungsrohr reicht ziemlich tief in das Reagensglas, das Ableitungsrohr endet unmittelbar unter dem Stopfen, durch dessen dritte Bohrung das spitz ausgezogene Abflußrohr eines kleinen Tropftrichters geht. Durch das Reagensglas wird Kohlensäure, die einem Kippschen Apparat unter

<sup>1)</sup> Dagegen wird krystallisierte Oxalsäure durch konzentrierte Schwefelsäure im kochenden Wasserbad nur recht langsam zersetzt, rasch dagegen entwässerte Oxalsäure. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Lichty (C. 1907, II 293) über den verzögernden Einfluß kleiner Wassermengen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Oxalsäure durch konzentrierte Schwefelsäure überein.

den bekannten Vorsichtsmaßregeln<sup>1)</sup> luftfrei entnommen und durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure flüchtig getrocknet wird, geleitet; das Gasableitungsrohr steht mit einem mit 50-proz. Kalilauge gefüllten Schiffschen Azotometer in Verbindung. Nachdem alle Luft verdrängt ist, wird der Kohlensäurestrom soweit gemäßigt, daß etwa eine Blase in der Sekunde die Waschflasche durchstreicht und dann 5 ccm Essigsäure-anhydrid durch den Tropftrichter zu der Substanz fließen lassen. Das Abflußrohr des Trichters war und bleibt natürlich immer mit Anhydrid gefüllt. Hierauf senkt man das Reagensglas in ein mit 50—60° warmem Wasser gefülltes Becherglas und bringt das Wasser rasch zu gelindem Sieden. Die perlend, ohne Schaumbildung erfolgende Kohlenoxyd-Entwicklung setzt sofort ein und ist nach etwa 5 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasser so weit vollendet, daß keine Gasbläschen im Anhydrid mehr zu beobachten sind. Man erhitzt aber noch 4—5 Minuten länger und verdrängt dann durch einen lebhafteren Kohlensäurestrom das Kohlenoxyd aus dem Reagensglas, was weitere 5 Minuten Zeit beansprucht. Auch bei dieser letzten Operation bleibt das Reagensglas im siedenden Wasser. Aus dem Volumen des Kohlenoxyds kann sein Gewicht und daraus nach der eingangs erwähnten Gleichung das Gewicht der Oxalsäure berechnet werden.

Eine genauere Bestimmung erfordert die Ausschließung zweier Fehlerquellen, die beide in positiver Richtung die Resultate beeinflussen. Das Essigsäure-anhydrid gibt bei 100°, zumal infolge der in ihm stattfindenden lebhaften Gasentwicklung, etwas Luft ab; bei dem zu den Versuchen benutzten Präparat wurden aus 5 ccm etwa 0.3 ccm durch Kalilauge nicht absorbierbares Gas bei 10 Minuten langem Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 100° erhalten. Es ist daher nötig, das Anhydrid im Kohlensäurestrom einige Minuten im gelinden Sieden zu erhalten, in der Kohlensäure-Atmosphäre erkalten zu lassen und es dauernd unter Kohlensäure aufzubewahren. Es wird erst unmittelbar vor dem Gebrauch in den Tropftrichter gefüllt. Die zweite Fehlerquelle liegt darin, daß sich nicht alle Luft aus der pulverigen Substanz durch Kohlensäure verdrängen läßt. Liegt kristallisierte Oxalsäure für sich allein oder im Gemisch mit niedrig schmelzenden Körpern zur Untersuchung vor, so kann man durch Einsenken des unteren Teiles des die Substanz enthaltenden, mit Kohlensäure gefüllten Reagensglases in ein auf 105° angewärmtes Bad (siedende 20-proz. Calciumchloridlösung) die Substanz eben bis zum Schmelzen bringen und dadurch die Luft fast völlig austreiben; dabei darf man aber nicht andauernd Gas durch das Rohr leiten, da sonst Spuren von Oxalsäure mit fortgeführt werden; auch setze man das Erhitzen nicht

---

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl. [1916], 983—984.

länger fort, als bis der Körper eben geschmolzen ist. In anderen Fällen, wie bei der folgenden Methode, wird die Substanz durch Eindampfen mit Wasser annähernd luftfrei.

#### Methode II.

**Wasserlösliche Oxalate.** Das vorhin beschriebene Verfahren ist nur für freie Oxalsäure ohne weiteres anwendbar. Ihre Salze werden durch Essigsäure-anhydrid nur sehr langsam und unvollkommen zersetzt, offenbar, weil das bei der Reaktion gebildete Acetat das oxalsäure Salz vor der weiteren Einwirkung des Anhydrids schützt. Bei wasserlöslichen Oxalaten arbeitet man vorteilhaft folgendermaßen: Die Substanz, wieder 0.1—0.3 g Oxalsäure entsprechend, wird in einem sicheren Überschuß von etwa 15-proz. Salzsäure warm gelöst und in dem Reagensglas im kochenden Wasserbad soweit eingedampft, daß eine noch feuchte Krystallmasse als Rückstand bleibt. Verluste an Oxalsäure hat man dabei nicht zu befürchten. Zweckmäßig sorgt man durch häufiges Schütteln gegen Ende des Eindampfens dafür, daß die Ausscheidung in einigermaßen fein verteilter Form oder als dünner Belag an den Gefäßwandungen erfolgt. Nach Erkalten verdrängt man die Luft wieder durch Kohlensäure, läßt 5—6 ccm Anhydrid zufließen und verfährt genau wie nach Methode I. Da die im Anhydrid unlöslichen Chloride das Entweichen der Gasbläschen etwas verhindern, schüttelt man öfter um. Die vollständige Zersetzung dauert bei dieser Arbeitsweise länger als bei I und ist für verschiedene Oxalate verschieden. Beim Ammoniumoxalat waren knapp 30 Minuten erforderlich; beim neutralen Kaliumsalz reichlich eine Stunde. Die Hauptentwicklung des Kohlenoxyds verläuft jedoch auch hier in wenigen Minuten.

#### Methode III.

**Unlösliche Oxalate,** wie z. B. die Calciumverbindung, die sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung teilweise zurückbilden, können auch auf dem eben beschriebenen Weg nicht analysiert werden. Ihre Zersetzung gelingt jedoch leicht und rasch, wenn man schwefelsäure-haltiges Anhydrid anwendet. Es wurde jedesmal ein Gemisch von 4.5 ccm Anhydrid und 0.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure benutzt, im übrigen genau wie bei Methode I gearbeitet. Das Anhydrid-Schwefelsäure-Gemisch bewirkt im kochenden Wasserbad die Zersetzung des Calciumsalzes in etwa 15—20 Minuten; anfänglich tritt fast völlige Auflösung ein, dann scheidet sich der gebildete Gips erst recht voluminös aus und hindert das Entweichen des Kohlenoxyds etwas; bei häufigem Schütteln wird er aber bald feinkörnig-

krystallinisch. Die Methode mit schwefelsäure-haltigem Anhydrid ist auch für die löslichen Oxalate brauchbar und führt rascher zum Ziel als Methode II; da jedoch, wie sogleich näher ausgeführt werden wird, Methode III weniger zuverlässig ist wie die beiden ersten, wird man sich ihrer nur da bedienen, wo man sie benutzen muß.

Das Gemisch von luftfreiem Anhydrid und Schwefelsäure gibt beim Erhitzen im Wasserbad schon für sich allein eine geringe Menge durch Kalilauge nicht absorbierbares Gas ab, das weder aus dem Anhydrid noch aus der Schwefelsäure, jede Flüssigkeit für sich erwärmt, erhalten werden konnte. Bei 20 Minuten langem Erhitzen der Mischung im kochenden Wasserbad und nachherigem Verdrängen des im Reagensglas verbliebenen Gasrestes durch Kohlensäure in der Kälte wurden in mehreren Versuchen, jedoch stets mit derselben Probe Anhydrid, fast konstant 0.25—0.30 ccm Gas erhalten, entsprechend 1.0 mg Oxalsäure. Dieser »Oxalsäurewert« des Gemisches von 4.5 ccm Anhydrid und 0.5 ccm Schwefelsäure ist also zunächst durch einen blinden Versuch zu ermitteln und von der durch die Analyse gefundenen Menge Oxalsäure abzuziehen. Erhitzt man das durch das erste Erwärmen auf fast 100° tiefbraun gewordene Gemisch nochmals 20 Minuten im Wasserbad, so erhält man jetzt nur noch eine geringe Menge Schaum, jedenfalls viel weniger als 0.1 ccm Gas, im Azotometer; die Gasentwicklung findet also nur zu Anfang statt, der »Oxalsäurewert« der Mischung ist von der Dauer der Analyse unabhängig.

Weiter ist zu bemerken, daß die Kohlenoxydbildung durch das Anhydrid-Schwefelsäure-Gemisch nicht mehr ausschließlich auf Oxalsäure beschränkt bleibt (Ameisensäure wurde ja von vornherein ausgeschlossen). Zwar konnten aus je 0.3 g Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure bei 20 Minuten langem Erhitzen im Wasserbad mit je 5 ccm des Anhydrid-Schwefelsäure-Gemisches keine merklichen Gasmengen erhalten werden (je ca. 0.1 ccm, im wesentlichen die den Pulvern anhaftende Luft); spurenweise reagierte aber anscheinend schon Äpfelsäure und ganz deutlich Milchsäure. Bei einem mit letzterer in etwas größerem Maßstab ausgeführten Versuch wurden aus 9 ccm Anhydrid, 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 1.2 g 75-proz. Milchsäure bei einstündigem Erhitzen im kochenden Wasserbad 5.4 ccm Kohlenoxyd (21°, 753 mm) erhalten, also eine Menge, die nach Abzug des »Oxalsäurewerts« der Flüssigkeit (2.0 mg) bereits 18.4 mg Oxalsäure entsprechen würde. Die Kohlenoxyd-Entwicklung verläuft bei Milchsäure zwar nur langsam, gibt aber doch schon zu erheblichen Fehlern Veranlassung.

Angewandte Substanz g	Methode	Erhaltenes Volumen CO	Oxalsäure	
			gefunden g	berechnet g
0.1049 kryst. Oxalsäure	I	20.5 ccm, 21°, 760 mm	0.0765	0.0760
0.3203 kryst. Oxalsäure	I	62.4 » 21°, 759 »	0.2325	0.2319
0.2033 kryst. Oxalsäure	I	40.4 » 23°, 751 »	0.1479	0.1472
0.1912 kryst. Oxalsäure	I	38.0 » 22°, 750 »	0.1394	0.1384
0.2326 kryst. Oxalsäure geschmolzen	I	45.7 » 22°, 754 »	0.1686	0.1684
0.2395 kryst. Oxalsäure geschmolzen	I	47.3 » 24°, 756 »	0.1738	0.1734
0.2486 neutrales K-Salz	II	33.0 » 21°, 753 »	0.1220	0.1213
0.3895 neutrales K-Salz	II	51.8 » 22°, 752 »	0.1906	0.1901
0.2109 neutrales K-Salz	III	27.8 » 20°, 764 »	0.1036 korr.	0.1029
0.2755 neutrales K-Salz	III	36.3 » 17°, 758 »	0.1355 korr.	0.1344
0.2664 neutrales NH <sub>4</sub> -Salz	II	46.0 » 21°, 755 »	0.1705	0.1700
0.1915 neutrales NH <sub>4</sub> -Salz	II	33.2 » 21°, 754 »	0.1229	0.1222
0.2379 Ca-Salz	III	40.1 » 22°, 755 »	0.1471 korr.	0.1466
0.2440 Ca-Salz	III	41.2 » 22°, 755 »	0.1512 korr.	0.1504
0.2368 kryst. Oxalsäure	I	47.1 » 23°, 751 »	0.1725	0.1714
0.25 Milchsäure (75 %)				
0.2230 kryst. Oxalsäure	I	44.5 » 23°, 750 »	0.1627	0.1615
0.25 Malonsäure				
0.2507 kryst. Oxalsäure	I	49.4 » 23°, 756 »	0.1821	0.1815
0.25 Bernsteinsäure				
0.2599 kryst. Oxalsäure	I	51.5 » 23°, 751 »	0.1886	0.1882
0.20 Äpfelsäure				
0.1747 kryst. Oxalsäure	I	34.7 » 22°, 751 »	0.1275	0.1265
0.25 Weinsäure				
0.1318 kryst. Oxalsäure	I	26.4 » 23°, 750 »	0.0965	0.0954
0.25 Citronensäure				

In der Tabelle auf S. 431 sind die ausgeführten Beleganalysen zusammengestellt. Als Material dienen: 1. Krystallisiertes Oxalsäurehydrat, dessen Gehalt gravimetrisch zu 72.41, 72.32, 72.42 % bestimmt wurde; für die Berechnung wurden 72.4 % zugrunde gelegt. 2. Neutrales Kaliumoxalat, dessen Oxalsäuregehalt zu 48.78, 48.80 % gefunden und mit 48.8 % in Rechnung gestellt wurde. 3. Neutrales Ammoniumoxalat, das 63.69 und 63.90 % Oxalsäure ergab; der Mittelwert 63.8 % wurde als richtig angenommen. 4. Gefälltes und bei 100° getrocknetes Calciumoxalat,  $C_2O_4Ca + H_2O$ ; sein Oxalsäuregehalt wurde dem theoretischen gleich gesetzt. Wo bei den nach Methode I ausgeführten Analysen nicht ausdrücklich der Zusatz »geschmolzen« bei der Substanzangabe steht, wurde das Untersuchungsmaterial immer als Pulver angewandt, ohne die diesem anhaftende Luft durch besondere Kunstgriffe zu entfernen. Bei Methode III bedeutet »korr.« bei der Zahl der gefundenen Oxalsäure, daß von der aus dem erhaltenen Kohlenoxyd-Volumen berechneten Menge Säure der »Oxalsäurewert« des Anhydrid-Schwefelsäure-Gemisches, nämlich 1.0 mg, abgezogen worden ist. Zu allen Analysen wurde ein im Kohlensäurestrom ausgekochtes und unter Kohlensäure aufbewahrtes Anhydrid benutzt.

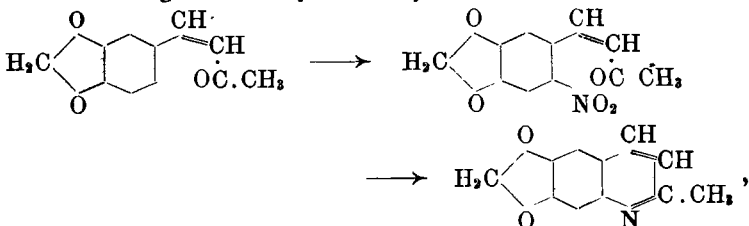
Dresden, Anfang Dezember 1918.

### 58. W. Borsche und R. Quast: Über einige Abkömmlinge des 6.7-Dioxy chinollins.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1918.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Haber<sup>1)</sup> durch Nitrieren von Piperonyliden-aceton und Reduktion der dabei entstehenden o-Nitroverbindung 6.7-Methyldioxy-chinaldin erhalten:



aber, wie er selbst angibt, nur »in ungemein schlechter Ausbeute«. Wir haben diese Angabe, als wir gelegentlich einer größeren Unter-

<sup>1)</sup> B. 24, 623 [1891].