

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate

von

Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1911.)

I. Ergebnisse.

Gelegentlich von Versuchen, die auf eine Entwässerung von Nitraten hienzielten, erhielt ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Uranyl nitrat glatt wasserfreies Uranylacetat. Ich hatte diese Reaktion schon auf die leichter erhältlichen Nitrate angewandt, als mir eine kürzlich erschienene Notiz von L. Vanino¹ bekannt wurde, der ebenfalls in gleicher Weise wasserfreies Uranylacetat erhalten hatte. Außer Uranyl nitrat hat Vanino auch die Nitrate des Thoriums, Bleis und Thalliums angewendet. Die beiden letzteren gaben kaum eine Einwirkung; beim Thorium wurde das Produkt nicht untersucht. Da mein Versuchsmaterial ein viel umfangreicheres ist, teile ich es im folgenden mit:

Meine Versuche haben gezeigt, daß nur Nitrate, welche Krystallwasser kräftig binden, und zwar auch im entwässerten Zustande gut reagieren, zum Teil schon in der Kälte, immer jedoch bei schwachem Erwärmen. Die Reaktion wird durch Zusatz von Säuren katalytisch beschleunigt, was auch schon Vanino beobachtet hat. Dagegen geben wasserfreie Nitrate und ferner die, welche nur bei niedriger Temperatur Wasser binden, Acetat in wesentlich geringerer Ausbeute, die selbst bei

¹ L. Vanino, Cöth. Chem. Zeitg., 1911, 1005.

Anwesenheit von Säuren nicht erhöht werden konnte. Der Umstand, daß die Reaktion gut nur bei solchen Nitraten eintritt, die eine bedeutende Anlagerungsfähigkeit für Wasser besitzen, spricht dafür, daß die Reaktion diesen Verbindungen hauptsächlich wegen ihrer ungesättigten Natur zukommt. Auch scheint es, daß das Wasser den Prozeß katalytisch beschleunigt, da in den untersuchten Fällen die entwässerten Nitrate schlechter reagierten als die wasserhaltigen. Dies wäre in der Weise denkbar, daß die durch die Bildung der Essigsäure aus dem Essigsäureanhydrid eingetretene Temperaturerhöhung die Reaktion einleitet oder die gebildete Essigsäure zum glatten Verlauf der Reaktion beiträgt.

Die meisten bequem erhältlichen Nitrate wurden mit Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht und ergaben so einige noch nicht dargestellte wasserfreie Acetate. Neu davon sind Magnesium-, Cadmium-, Ferri-, Kobalt-, Mangani-, Cupri- und Chromiacetat.

II. Versuche.

A. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate mit Krystallwasser.

Sämtliche untersuchten Nitrate, die leicht mit Krystallwasser erhalten werden können, reagieren mit Essigsäureanhydrid heftig unter starkem Erhitzen, Aufwallen und Ausstoßen von Stickdioxyddämpfen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in den meisten Fällen aus dem überschüssigen Essigsäureanhydrid schon in reinem Zustand ab. Die Ausbeuten sind sehr gute. Daher eignet sich bei diesen Metallen die Methode gut zur Gewinnung wasserfreier Acetate, die oft schwer darstellbar sind.

1. Lithiumacetat.

5 g $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht, die stürmisch verlief, und noch eine Viertelstunde weiter gekocht. Beim Abkühlen erfolgte keine Ausscheidung. Einige Versuche, das dem Acetat beigemengte Nitrat im von Essigsäure und Essigsäureanhydrid befreiten

Reaktionsprodukt zu entfernen, mißlingen wegen den ähnlichen Löslichkeiten. Es mag dahingestellt bleiben, ob nicht weitere Versuche zum Erfolg führen.

2. Cupri- und Cuproacetat.

Wasserfreies Cupriacetat ist noch nicht erhalten worden, da das wasserhaltige beim Erhitzen unter Bildung basischer Salze sich zersetzt.

Man gewinnt es leicht auf folgende Weise: 10 g kristallisiertes $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird mit 35 cm^3 Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler schwach erwärmt. Wenn Blasenbildung beginnt, wird die Flamme weggestellt. Dann schäumt der Kolbeninhalt auf und die Flüssigkeit siedet. Aus der vorerst klaren Flüssigkeit scheiden sich blaue Krystalle aus, deren Menge beim Abkühlen zunimmt. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen, dann im Vakuum über KOH und H_2SO_4 getrocknet. Die Ausbeute betrug $7 \text{ g} = 93\%$ der berechneten Menge. Es ist ein schönes, blaues Salz, das sich in Wasser, Pyridin und Essigsäure leicht, ziemlich in Alkohol, kaum in Äther löst.

Die Kupferbestimmung wurde durch Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure und Überführen durch Glühen in das Oxyd vorgenommen.

0·3352 g Substanz gaben 0·1466 g CuO.

Gef. Cu 34·94%; ber. f. $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$, Cu 35·00%.

Die Acetylbestimmung wurde nach Wenzel durch Destillieren mit H_3PO_4 ausgeführt.

0·3035 g Substanz verbrauchten $33\cdot61 \text{ cm}^3$ 0·1002 normaler KOH.

Gef. CH_3CO 47·74%; ber. f. $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ 47·38%.

Erhitzt man Cupriacetat in einem Porzellantiegel mit aufgestülptem Trichter, so beschlägt er sich innen mit einem weißen Rauch von Cuproacetat,¹ der zum Teil durch das Ansatzrohr entweicht. Benetzt man dieses weiße Sublimat mit Wasser, so färbt es sich gelb unter Bildung von Cuprooxyd.

¹ Péchard, *Compt. rend.*, 136, 504 (1903), gewann Cuproacetat aus Cupriacetat und Hydroxylamin; Andrea Angel und A. Vernon Harcourt, *Chem. Zentrabl.*, 1902, II, 1407, erhielten aus wasserhaltigem Cupriacetat beim Erhitzen im Wasserstoff 2·56 bis 4·21% Cuproacetat.

Für die Darstellung des Cuproacetats ist folgender Weg einzuschlagen: 2·1 g wasserfreies Cupriacetat wird in einem Kölbchen mit weitem Ansatzrohr in einem Bade von Woodscher Legierung bei 20 mm Druck auf 280 bis 300° erhitzt, indem ein langsamer trockener Wasserstoffstrom durch die Apparatur geleitet wird. Aus den heißesten Teilen des Kölbchens erhebt sich ein weißer Dampf, der sich an den kälteren Wänden niederschlägt. Dabei entsteht auch eine Flüssigkeit, die von der Pumpe abgesaugt wird. Das weiße Sublimat wird nun mit einem gebogenen Spatel rasch herausgekratzt und im Vakuum über KOH und H₂SO₄ getrocknet. Die Ausbeute betrug 0·56 g, das ist 40% der berechneten Menge.

I. 0·1162 g Substanz wurde mit verdünnter HNO₃ abgedampft und durch Glühen in 0·0748 g CuO überführt.

II. 0·2365 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 19·6 cm³ 0·1002 normaler KOH.

Gef. I. Cu 51·43, II. COCH₃ 35·73%; ber. f. Cu OCOCH₃ Cu 51·85, COCH₃ 35·10%.

Cuproacetat ist eine weiße, leichte Krystallmasse, die sich mit Wasser unter Bildung von gelbem Cuprooxyd zersetzt. An der Luft bläut sich die Verbindung.

3. Calciumacetat.

6 g krystallisiertes Calciumnitrat Ca(NO₃)₂·4H₂O und 30 cm³ Essigsäureanhydrid erwärmt, reagierten im Gegensatz zu Strontium- und Bariumnitrat stürmisch unter NO₂-Entwicklung und Ausscheidung eines weißen Niederschlages aus der anfänglich klaren Lösung. Das abgeschiedene Produkt wurde mit 96prozentigem Äthylalkohol einige Zeit stehen gelassen, um das dem Calciumacetat beigemengte Calciumnitrat in Lösung zu bringen. Das abgesaugte Produkt war HNO₃-frei und wog nach zweistündigem Erhitzen im Vakuum auf 130° 2·9 g, was einer Ausbeute von 71% entspricht.

0·2188 g wurden durch Glühen in 0·0777 g CaO verwandelt.

Gef. Ca 25·38%; ber. f. Ca (OCOCH₃)₂ Ca 25·35%.

Auch wasserfreies Calciumnitrat gibt mit Essigsäureanhydrid Calciumacetat, jedoch in etwas schlechterer Ausbeute.

Wasserhaltiges Calciumnitrat wurde durch fünfstündiges Erhitzen auf 150° entwässert.¹ 3 g davon wurden im Vakuum 2 Stunden auf 150° erhitzt und dann ohne längeren Zutritt von Luftfeuchtigkeit sogleich mit 18 cm^3 Essigsäureanhydrid erhitzt. Bald trat eine immerhin bemerkbare Reaktion ein und NO_2 -Entwicklung war deutlich wahrnehmbar. Nach halbstündigem Erhitzen wurde das Ganze eingedampft und der trockene Rückstand mit 96prozentigem Alkohol geschüttelt. Das abgesaugte Produkt war salpetersäurefrei und wog, im Vakuum bei 130° getrocknet, $1.7\text{ g} = 59\%$ der berechneten Acetatmenge.

0.2392 g gaben beim Glühen 0.0852 g CaO .

Gef. Ca 25.47% ; ber. f. $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ Ca 25.35% .

4. Berylliumacetat.

Normales Berylliumacetat $\text{Be}(\text{OCOCH}_3)_2$ scheint H. Steinmetz² gewonnen zu haben. Er gibt an, daß es über 300° schmilzt, wobei glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 284° sublimieren. Dafür spricht auch eine Angabe von S. Tanatar,³ nach welcher normales Berylliumacetat schon beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein Sublimat des bei 283 bis 284° schmelzenden, von Charles Lathrop Parson⁴ dargestellten basischen Berylliumacetats von der Formel $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$ gibt.

Aus Berylliumnitrat und Essigsäureanhydrid erhielt ich selbst bei einem großen Überschuß des letzteren das durch Destillation im Vakuum leicht zu reinigende basische Berylliumacetat von der Formel $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$. Dieser Befund spricht für die Angabe S. Tanatar's, da bei dem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid die Primärbildung von normalem Berylliumacetat wohl anzunehmen ist.

5 g $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden, wie schon mehrmals beschrieben, mit 28 cm^3 Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht und dann längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Allmählich schieden sich Krystalle ab, die, abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen, im Vakuum sublimiert

¹ Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, II, 2, 142.

² H. Steinmetz, Chem. Zentr., 1907, II, 528.

³ S. Tanatar, Ber. Deutsch. chem. Ges., 43, 1230 (1910).

⁴ Charles Lathrop Parson, Chem. Zentr., 1904, II, 821.

wurden. Während das rohe Produkt bei 270 bis 275° ziemlich unscharf schmolz, lag der Schmelzpunkt des sublimierten Körpers scharf bei 283 bis 284°, was mit den Angaben von Charles Lathrop Parson übereinstimmt. Die Ausbeute betrug 2·3 g, das ist 85⁰/₀ der an basischem Berylliumacetat zu erwartenden.

0·2642 g des sublimierten Körpers wurden mit verdünnter HNO₃, worin er sich beim Erwärmen leicht löst, eingedampft und durch Glühen in 0·0659 g BeO überführt.

Gef. Be 9·04⁰/₀; ber. f. Be₄O(OCOCH₃)₆ Be 8·95⁰/₀, f. Be(OCOCH₃)₂ Be 7·16⁰/₀.

5. Magnesiumacetat.

Wasserfreies Magnesiumacetat war bisher nicht bekannt, da wasserhaltiges beim Erhitzen in ein basisches Salz übergeht.

Zur Darstellung werden 5 g Mg(NO₃)₂·6H₂O mit 35 cm³ Essigsäureanhydrid in bekannter Weise zur Einwirkung gebracht und nachher 20 Minuten gekocht. Es scheidet sich ein weißes Salz aus, das nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches in der Kälte abgesaugt und mit wenig Essigsäureanhydrid und absolutem Äther gewaschen wird. Im Vakuum 2 Stunden bei 60° getrocknet, wog das Produkt 2·3 g, was einer Ausbeute von 83⁰/₀ an Magnesiumacetat entspricht. Es löst sich leicht in Wasser, Äthylalkohol, Essigsäure, Pyridin, schwerer in Essigsäureanhydrid, kaum in Aceton und Äther. Es schmilzt im KHSO₄-Bade bei 323° unter Blasenbildung. Es scheint Essigsäure zu addieren, da das bei der Darstellung erhaltene Produkt erst nach längerem Erhitzen im Vakuum gewichtskonstant wurde.

0·2411 g gaben beim Abrauchen mit verdünnter HNO₃ und Glühen 0·0688 g MgO.

Gef. Mg 17·21; ber. f. Mg(OCOCH₃)₂ 17·08⁰/₀.

6. Zinkacetat.

Villiers¹ stellte das wasserfreie Zinkacetat zuerst dar durch Umkrystallisieren des wasserhaltigen aus Eisessig. Peter und de Rochefontaine² gewannen es aus wasserhaltigem Zinkacetat durch Erhitzen auf 100°.

¹ Villiers, Compt. rend., 85, 756 (1877).

² Peter und de Rochefontaine, Bull. [2], 42, 573 (1884).

Ich konnte es leicht aus Zinknitrat und Essigsäureanhydrid gewinnen.

10·2 g Zinknitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 40 cm^3 Essigsäureanhydrid erwärmt, nach Beendigung der Reaktion eine Viertelstunde gekocht. Bald schied sich eine weiße Krystallmasse aus, die nach einigem Stehen des Reaktionsproduktes in der Kälte abgesaugt, mit wenig Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen und im Vakuum über KOH und H_2SO_4 getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 5·9 g, 95% von der an Zinkacetat zu erwartenden. Es schmilzt scharf bei 141 bis 142° und sublimiert unzersetzt im Vakuum, wie schon Franchimont¹ fand.

0·2649 g gaben beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 und Glühen 0·1178 g ZnO.

Gef. Zn 35·73%; ber. f. $\text{Zn}(\text{O}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ Zn 35·64%.

7. Cadmiumacetat.

H. Schröder² hat durch Erhitzen von wasserhaltigem Cadmiumacetat das wasserfreie gewonnen. Ob nicht, wie bei den meisten Acetaten, dabei teilweise Essigsäureabspaltung eintritt, wäre noch zu untersuchen.

5 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid erwärmt, nach Ablauf der heftigen Reaktion noch eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Sogleich schieden sich weiße Krystalle aus, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen wurden. Im Vakuum über KOH und H_2SO_4 getrocknet, wog das Produkt 3·6 g = 96·9% von zu erwartendem Cadmiumacetat. Es besteht aus feinen Schuppen, die etwas hygroskopisch sind. Es schmilzt bei 254 bis 256° unter Blasenbildung zu einer klaren Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Wasser, Pyridin, ziemlich in Äthylalkohol, kaum in Äther und Aceton.

I. 0·2148 g Substanz gaben beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 und Glühen 0·1197 g CdO.

II. 0·2563 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 22·3 cm^3 0·1002 normaler KOH.

¹ Franchimont, Ber. Deutsch. chem. Ges., 12, 12 (1879).

² H. Schröder, ebenda, 14, 1610 (1881).

Gef. I. Cd 48·77, II. COCH_3 37·34%; ber. f. $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$ Cd 48·78, COCH_3 37·51%.

8. Mercurio- und Mercuriacetat.

Mercurio- und Mercurinitrat reagieren mit der vier- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid beim Erwärmen ziemlich stürmisch unter Ausscheidung von weißen Verbindungen. Eine Untersuchung dieser Körper wurde nicht vorgenommen. Außer den normalen Acetaten wären hier auch Verbindungen denkbar, wie sie Julius Sand und F. Singer¹ aus Essigsäureanhydrid und Mercuriacetat erhalten haben.

9. Aluminiumacetat.

Normales Aluminiumacetat $\text{Al}(\text{OCOCH}_3)_3$ ist im festen Zustand nicht bekannt.

Auch aus Essigsäureanhydrid und Aluminiumnitrat konnte kein reines Aluminiumacetat erhalten werden. Wahrscheinlich liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie beim Zirkoniumtetraacetat,² welches durch Spuren Wassers, sogar beim Liegen über Schwefelsäure in Zirkonylacetat $\text{ZrO}(\text{OCOCH}_3)_2$ übergeht. Ebenso konnte vom Aluminium ein basisches Acetat von der Formel $\text{Al}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_4$ dargestellt werden.

6 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 40 *cm*³ Essigsäureanhydrid zur Einwirkung gebracht und nach der heftigen Reaktion noch eine Viertelstunde erhitzt. Bald schieden sich weiße Krystalle aus, deren Menge sich bei längerem Stehen in der Kälte noch vermehrte. Abgesaugt mit Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen, wurde im Vakuum 2 Stunden auf 60° erwärmt. Der Rückstand wog 2·6 g = 76% von der erwarteten Menge. In Wasser war er nur zum größeren Teil löslich. Es mag dahingestellt bleiben, ob ein Gemisch vorlag oder ob teilweise Zersetzung durch Wasser eintrat. Die filtrierte Lösung gab beim Kochen keine Fällung, wohl aber bei Zusatz von Ammonchlorid.

¹ J. Sand und F. Singer, Chem. Zentr., 1903, II, 1240.

² A. Rosenheim und J. Hertzmann, Ber. Deutsch. chem. Ges., 40, 810 bis 814 (1907).

I. 0·2189 g des Reaktionsproduktes gaben 0·0704 g Al_2O_3 beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 und Glühen.

II. 0·2491 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $33\cdot0\text{ cm}^3$ 0·1002 normaler KOH.

Gef. Al 17·06, COCH_3 57·11%; ber. f. $\text{Al}_2\text{O}(\text{OCOCH}_3)_4$ Al 17·69, COCH_3 56·19%; ber. f. $\text{Al}(\text{OCOCH}_3)_3$ Al 13·27, COCH_3 63·22%.

10. Ceracetat.

Das noch nicht bekannte wasserfreie Ceracetat ist leicht darstellbar.

4 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 24 cm^3 Essigsäureanhydrid erwärmt und nach Verlauf der heftigen Einwirkung noch 10 Minuten gekocht. Es schied sich ein gelbliches Öl aus, wahrscheinlich eine additionelle Verbindung von Essigsäure und Ceracetat. Nach einigem Stehen wurde die Essigsäureanhydridlösung abgossen und das abgesetzte Öl durch zweistündiges Erhitzen auf 100° im Vakuum getrocknet. Es blieben $1\cdot8\text{ g} = 62\%$ Ceracetat zurück, welches im KHSO_4 -Bade bei 308° unter Gasentwicklung schmolz. Es ist leicht löslich in Wasser, Pyridin, schwerer in heißem Äthylalkohol, kaum in Aceton.

0·3447 g gaben beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 und Glühen 0·1886 g CeO_2 .

Gef. Ce 44·55%; ber. f. $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3$ Ce 44·20%.

11. Wismutacetat.

Wasserfreies Wismutacetat wurde zuerst von Colonna¹ durch 66stündiges Kochen von Wismut mit Essigsäure erhalten, später von A. Gutbier und R. Bünz² aus Wismutcarbonat, Mannit und Eisessig dargestellt.

In bequemer Weise konnte ich es, wie folgt, erhalten:

Auf 7·5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ließ man 28 cm^3 Essigsäureanhydrid in mehrfach beschriebener Weise einwirken. Das wasserfreie Wismutacetat schied sich sogleich in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute betrug $5\cdot5\text{ g} = 92\%$

¹ Colonna, *Gaz. chim. ital.*, 35, II, 224 bis 228 (1905).

² A. Gutbier und R. Bünz, *Zeitschr. f. anorg. Ch.*, 48, 205 bis 216 (1906).

der erwarteten. Im Aussehen und Verhalten gleicht der Körper ganz dem von den oben zitierten Autoren gefundenen Wismutacetat.

0·4663 g gaben beim Eindunsten mit verdünnter HNO_3 und Glühen 0·2816 g Bi_2O_3 .

Gef. Bi 54·14%; ber. f. $\text{Bi}(\text{OCOCH}_3)_3$ Bi 54·02%.

12. Mangano- und Manganiacetat.

In eigentümlicher Weise reagiert Essigsäureanhydrid mit Manganonitrat. Dabei konnte ich beobachten, daß die Salpetersäure den größeren Teil des gebildeten Manganoacetats zu Manganiacetat oxydierte.

10 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden zum Einleiten der Reaktion mit 40 cm^3 Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach Ablauf derselben wurde die nun tiefbraun gefärbte Flüssigkeit noch 8 Minuten erhitzt. Nach mehreren Stunden wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen und im Vakuum über KOH und H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 2·2 g. Es waren fleischfarbige Krystalle, die sich im Wasser zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit lösten.

Aus der braunen Essigsäureanhydridlösung schied sich im Laufe einiger Tage eine braune Krystallkruste ab, die, rasch abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, 6·6 g wog. Das Produkt ist löslich in Wasser unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages, beim Erhitzen wird es vollständig hydrolysiert. Unzersetzt ist es löslich in Alkohol, Pyridin, in der Wärme auch in Chloroform, kaum in Aceton.

Nach den Analysen ist das fleischfarbige Salz wasserfreies Manganoacetat,¹ das braune Produkt wasserfreies Manganiacetat.

1. 0·2540 g der fleischfarbigen Verbindung gaben beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 und Glühen im Sauerstoffstrome 0·1143 g Mn_2O_3 .

¹ H. Schröder, Ber. Deutsch. chem. Ges., 14, 1610 (1881).

II. 0·3014 g derselben Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 35·1 cm^3 0·1002 normaler KOH.

Gef. I. Mn 31·32, II. $COCH_3$ 50·21 $\%$; ber. f. $Mn(OCOCH_3)_2$ Mn 31·76, $COCH_3$ 49·75 $\%$.

I. 0·2991 g der braunen Verbindung hinterließen beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 und Glühen im O-Strome 0·1034 g Mn_2O_3 .

II. 0·2136 g derselben Substanz verbrauchten bei der Destillation mit H_3PO_4 in Wenzel's Acetylapparat 27·2 cm^3 0·1002 normaler KOH.

Gef. I. Mn 24·06, $COCH_3$ 54·90 $\%$; ber. f. $Mn(OCOCH_3)_3$ Mn 23·68, $COCH_3$ 55·63 $\%$.

13. Ferriacetat.

Die bisher unternommenen Versuche zur Darstellung des normalen Ferriacetates gaben nicht das gewünschte Resultat, indem nach Weinland¹ alle bisher isolierten krystallisierten Ferriacetate als Acetate der Hexaacetotriferribase sich erwiesen.

Im folgenden Versuch wurde es in sehr guter Ausbeute aus Ferrinitrat und Essigsäureanhydrid gewonnen.

6 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ wurden mit 58 cm^3 Essigsäureanhydrid durch schwaches Erwärmen zur heftigen Reaktion gebracht. Dann wurde 10 Minuten erhitzt. Es schieden sich glänzende Schuppen aus, die, nach längerem Stehen abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen, im Vakuum über KOH und H_2SO_4 getrocknet, 3·28 g wogen. Dies entspricht einer Ausbeute von 95 $\%$ Ferriacetat.

I. 0·3413 g wurden mit verdünnter HNO_3 eingedampft und durch Glühen in 0·1176 g Fe_2O_3 überführt.

II. 0·2713 g verbrauchten, mit H_3PO_4 in Wenzel's Acetylapparat destilliert, 34·6 cm^3 0·1002 normaler KOH.

Gef. I. Fe 24·10, II. $COCH_3$ 54·98 $\%$; ber. f. $Fe(OCOCH_3)_3$ Fe 23·98, $COCH_3$ 55·41 $\%$.

Säuren beschleunigen katalytisch die Reaktion.

In vier Kolben wurden je 2 g möglichst von HNO_3 befreites $Fe(NO_3)_3 \cdot 12H_2O$ mit je 10 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen und dann in den ersten Kolben 1 Tropfen konzentrierter Salpetersäure, in den zweiten 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure,

¹ R. Weinland und E. Guttman, *Zeitschr. f. anorg. Ch.*, 66, 157.

in den dritten ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure gebracht. Die Gemische reagierten in der angegebenen Reihenfolge, während der vierte Kolben sich erst später erwärmte.

Ferriacetat bildet ziegelrote, glänzende Schuppen, die sich im Wasser und Pyridin leicht, in heißem Äthylalkohol schwerer lösen. Die wässrige Lösung wird durch Kochen nicht verändert, bei Zusatz von Ammonchlorid entsteht bald ein flockiger Niederschlag.

Beim Erhitzen sublimiert es nicht, sondern zersetzt sich. 1 g Ferriacetat wurde in einem Kölbchen im Wasserstoffstrom bei 15 mm auf 260 bis 300° erhitzt. Es sublimierte nichts; eine von Zersetzung herrührende Flüssigkeit (Aceton und Essigsäure) ging über und wurde von der Pumpe abgesaugt. Im Kölbchen blieb pyrophores Eisen zurück.

14. Kobaltacetat.

Mit 5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden 25 cm^3 Essigsäureanhydrid reagieren gelassen, dann 10 Minuten gekocht. Bei längerem Stehen schieden sich rote Krystalle ab, die, abgesaugt, mit wenig Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen, eine Stunde auf 100° im Vakuum erhitzt wurden. Die Ausbeute betrug $2 \cdot 7 \text{ g} = 89\%$ an zu erwartendem Kobaltacetat.

I. 0·2212 g gaben beim Abrauchen mit verdünnter HNO_3 , Überführen in das Oxyd und Reduktion im Wasserstoff 0·0732 g Co.

II. 0·3192 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 35·9 cm^3 0·1002 normaler KOH.

Gef. I. Co 33·09, II. COCH_3 48·49%; ber. f. $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$ Co 33·31, COCH_3 48·61%.

Kobaltacetat löst sich leicht in Wasser, Essigsäure und Pyridin. Im Vakuum ist es zum kleineren Teil sublimierbar. 1 g wurde im Vakuum bei 15 mm im H-Strom auf 260 bis 300° erhitzt. Außer einem flüssigen, nach Essigsäure riechenden Destillat bekam man ein geringes Sublimat von rosaroten Krystallen.

15. Nickelacetat.

Krystallwasserhaltiges Nickelacetat wurde von Schröder¹ entwässert, wodurch er wohl kaum ein reines Salz erhalten hat.

¹ H. Schröder, Ber. Deutsch. chem. Ges., 14, 1610 (1881).

Zur Darstellung des wasserfreien Nickelacetats wurden 6 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 35 cm^3 Essigsäureanhydrid bis zum Beginn der heftigen Reaktion erwärmt, dann 10 Minuten gekocht, wobei die Flüssigkeit unter Ausscheidung einer gelatinösen Fällung sich trübte. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hatte sich eine scheinbar amorphe Masse abgesetzt, die, abgesaugt und mit wenig Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen, im Vakuum bei 80 bis 90° 1½ Stunden von der Essigsäure befreit wurde. Das grüne Salz wurde beim Trocknen weißlichgrün, eine bekannte Erscheinung, indem additionelle Verbindungen oft intensiver gefärbt sind, als ihre Bestandteile. Ausbeute 2 g = 55% von der berechneten Menge.

0·2195 g wurden im Rosetiegel mit verdünnter HNO_3 abgeraucht, durch Glühen in das Oxyd verwandelt und im Wasserstoffstrom zu 0·0734 g Metall reduziert.

Gef. Ni 33·44%; ber. f. $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2$ Ni 33·20%.

In Wasser und Essigsäure ist es leicht löslich.

16. Chromiacetat.

George O. Highley¹ hat vergebens das normale Chromiacetat zu erhalten versucht.

Aus Chrominitrat und Essigsäureanhydrid ist es gut erhältlich.

Auf 6 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden 40 cm^3 Essigsäureanhydrid einwirken gelassen und nach Beendigung der durch Anwärmen eingeleiteten heftigen Reaktion 10 Minuten gekocht. Die grüne Lösung gab nach mehrtägigem Stehen ein grünes Krystallpulver, das, abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Äther gewaschen, 1½ Stunden im Vakuum auf 60 bis 80° unter Durchleiten von trockener Luft erwärmt wurde. Die Ausbeute betrug 2·5 g = 75% von der zu erwartenden Menge.

I. 0·3434 g gaben beim Eindampfen mit verdünnter HNO_3 und Glühen des Rückstandes 0·1140 g Cr_2O_3 .

¹ George O. Highley, Chem. Zentr., 1904, II, 502.

II. 0·2192 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 29·1 cm^3 0·1002 normaler KOH.

Gef. I. Cr 22·71, II $COCH_3$ 57·23 $\frac{0}{10}$; ber. f. $Cr(OCOCH_3)_3$ (Cr 22·70, $COCH_3$ 56·34 $\frac{0}{10}$).

Chromiacetat ist löslich in Wasser, Pyridin, Essigsäure, auch Äthylalkohol. Die wässrige Lösung bleibt beim Kochen klar.

17. Uranylacetat.

Wasserfreies Uranylacetat wurde zuerst von Rammelsberg¹ dargestellt, kürzlich von L. Vanino² gewonnen. 5 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurden mit 15 cm^3 Essigsäureanhydrid stehen gelassen, bis Reaktion eintrat. Dann schied sich ein gelbes Krystallpulver ab, das, mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen und im Vakuum über KOH und H_2SO_4 getrocknet, 3·5 g, das ist 89 $\frac{0}{10}$ der theoretischen Ausbeute, wog. Tritt die Reaktion nicht nach kurzer Zeit ein, so erwärmt man schwach.

0·3740 g gaben beim Eindunsten mit verdünnter HNO_3 im Rosetiegel und Glühen im O-Strom 0·2709 g U_3O_8 .

Gef. U 61·45 $\frac{0}{10}$; ber. f. $UO_2(OCOCH_3)_2$ U 61·38 $\frac{0}{10}$.

Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, in warmem Pyridin, kaum in Äther und Chloroform.

B. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitrate ohne Krystallwasser.

Erwärmt man Nitrate ohne Krystallwasser mit Essigsäureanhydrid, so tritt keine bemerkbare Reaktion ein. Stickstoffdioxidentwicklung ist durch Braunfärbung nicht zu erkennen. Nach längerem Kochen erhält man Acetat in Ausbeuten von 8·6 bis 22 $\frac{0}{10}$. Salzsäure oder Salpetersäure, als Katalysatoren zugesetzt, verbesserten nicht wesentlich die Ausbeute.

¹ Rammelsberg, Mitt. a. d. Ber. d. Berl. Akad. d. Wissenschaften, 1884, 413.

² L. Vanino, Cöth. Chem. Ztg., 1911, Nr. 110.

1. Natriumacetat.

3 g gepulvertes Natriumnitrat wurden mit 15 cm^3 Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, ohne daß Stickstoffdioxid sich entwickelte und der feste Körper sich löste. Etwa gebildetes Natriumacetat müßte im Essigsäureanhydrid sein, welches, eingedampft, einen Rückstand gab, der beim Aufnehmen mit 90prozentigem Äthylalkohol und Eindunsten 0.25 g wog und Natriumacetat in einer Ausbeute von 8.6% war. In Wasser gelöst, gab er mit Ferrosulfat und Schwefelsäure nicht mehr die Salpetersäurereaktion, dagegen mit Ferrichlorid deutlich die Essigsäurereaktion.

2. Kaliumacetat.

3 g zerriebenes Kaliumnitrat wurden mit 15 cm^3 Essigsäureanhydrid 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei keine Veränderung eintrat. Nach dem Erkalten wurde das Essigsäureanhydrid vom Ungelösten abgegossen und eingedampft. Der Rückstand wog 0.36 g, was einer Ausbeute von 12% entspricht, und löste sich in wenig 96prozentigem Äthylalkohol leicht auf. In Wasser gelöst, gab er keine Salpetersäurereaktion. Daher liegt Kaliumacetat vor.

Die Ausbeute konnte nicht erhöht werden, als HCl als Katalysator zugesetzt wurde.

3 g Kaliumnitrat wurden mit 15 cm^3 Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen konzentrierter Salzsäure 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsgemisch, wie oben aufgearbeitet, lieferte 0.42 g = 14% Kaliumacetat.

Auch Kaliumtrinitrat¹ gab keine gute Ausbeute.

2.45 g $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ wurden mit 15 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen. Das flüssige Kaliumtrinitrat schied sogleich Kaliumnitrat aus. Die in Lösung gegangene Salpetersäure reagiere bald heftig mit dem Essigsäureanhydrid, ohne jedoch das Kaliumnitrat zu lösen. Nun wurde eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann die Essigsäureanhydridlösung eingedunstet. Der Rückstand, mit 96prozentigem Alkohol in der

¹ Groschuff, Ber. Deutsch. chem. Ges., 37, 1489 (1904).

Wärme digeriert, gab beim Eindunsten 0.2 g Kaliumacetat $\equiv 18\%$ der theoretischen Menge.

3. Strontium- und Bariumacetat.

2 g trockenes Strontiumnitrat wurden mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei das Nitrat ungelöst blieb. Dann wurde das Reaktionsgemisch noch mit 10 cm^3 Eisessig zum Lösen von gebildetem Strontiumacetat aufgekocht, abfiltriert und eingedampft. Der unerhebliche Rückstand gab mit FeCl_3 schwache Essigsäurereaktion.

Auch das bei Zimmertemperatur leicht Wasser abgebende $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reagierte nicht mit Essigsäureanhydrid.

2 g unverwittertes $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde gekocht, ohne daß Reaktion eingetreten wäre. Die anfangs farblosen Krystalle trübten sich. Das Reaktionsgemisch wurde eingedampft, der Rückstand mit Eisessig erwärmt und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der Rückstand war unbeträchtlich und gab eine kaum bemerkbare Essigsäurereaktion.

Ein Versuch mit Bariumnitrat gab ebenfalls nur Spuren von Acetat. Selbst dann war die Ausbeute noch schlecht, als dem Reaktionsgemisch einmal eine Wassermenge zugesetzt wurde, die einem $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entspräche, und ein zweites Mal die Essigsäuremenge, die durch dieses Wasser aus dem Essigsäureanhydrid entstehen könnte. Bei Zusatz von Wasser zu 3 g Bariumnitrat und 15 cm^3 Essigsäureanhydrid wurden nach einstündigem Kochen $0.07\text{ g} = 2.7\%$ Bariumacetat, bei Anwesenheit von Essigsäure $0.065\text{ g} = 2.5\%$ Bariumacetat erhalten.

4. Thallium- und Bleiacetat.

1 g Thalliumnitrat wurde mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht, ohne daß Reaktion eingetreten wäre. Die Essigsäureanhydridlösung wurde eingedampft und gab einen kaum merklichen Rückstand. Das ungelöste Thalliumnitrat wurde mit 96prozentigem Äthylalkohol in der Wärme behandelt, dann die Lösung eingedunstet, wobei ein kleiner Rückstand blieb. Mit FeCl_3 gab er

eine kaum bemerkbare Rotfärbung. Es scheint sich sehr wenig Thalloacetat gebildet zu haben.

Ebenso träge reagiert Bleinitrat, wo nur durch einen qualitativen Versuch das Ausbleiben der Reaktion konstatiert wurde.

5. Silberacetat.

6 g fein pulverisiertes Silbernitrat wurde eine Stunde mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht. Der feste Rückstand wurde getrocknet, mit Wasser zum Auflösen des unzersetzten Silbernitrats verrührt, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an Silberacetat $1.3 \text{ g} = 22\%$ der berechneten Menge. Es ist wie Silberacetat in Wasser schwer löslich und wird aus der wässrigen Lösung durch AgNO_3 und NaOCOCH_3 gefällt.

0.3092 g gaben beim Verglühen 0.2004 g Silber.

Ag gef. 64.81%; ber. f. Ag OCOCH_3 64.64%.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider für seine Ratschläge wärmstens zu danken.