

der Einwirkung von Salzlösungen, ebenso wie bei der spontanen Koagulation, einen Farbenwechsel nach blau. Die bei dieser Zersetzung entstehenden Niederschläge sind rot und verwandeln sich beim Erhitzen unter der elektrolythaltigen Flüssigkeit schnell in die schwarze bzw. graue Modifikation des Selens.

150. Th. Sabalitschka: Über die Umsetzung der sauren Salze zweibasischer Säuren in wäßriger Lösung.

(III. Mitteilung¹.)

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

Bei früheren Versuchen hatten Thoms und ich¹) beobachtet, daß das saure Kaliumoxalat sich von den anderen damals untersuchten sauren Salzen organischer Säuren dadurch unterscheidet, daß aus seiner wäßrigen Lösung freie Oxalsäure nur in sehr geringen Mengen beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergeht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Thoms habe ich unsere damalige Beobachtung durch weitere Untersuchungen bekräftigt und sodann versucht, eine Erklärung für das abweichende Verhalten des sauren Kaliumoxalates zu finden.

Dies schien mir durch die Dialyse möglich. Ich dialysierte Lösungen dieses Salzes von verschiedenen Konzentrationen. Setzte sich das Kaliumoxalat in wäßriger Lösung kaum um, so mußte das Diffusat Kalium und Oxalsäure im Verhältnis des sauren Salzes enthalten. Es fanden sich aber in ihm neben Kalium und Oxalsäure im Verhältnis des sauren Salzes auch geringe Mengen normalen Oxalats. Auch die Dialyse einer gesättigten Lösung bei 65° und die Diffusion einer verdünnten Lösung ohne Membran ergab im Diffusat ein Mehr an Kalium, als der dort vorhandenen Säure im Verhältnis des sauren Salzes entsprochen haben würde. In den diffundierenden Lösungen war umgekehrt mehr Oxalsäure zurückgeblieben, als dem dort noch gefundenen Kalium in der Zusammensetzung des Bioxalats äquivalent war.

Diese Tatsache war durch eine teilweise Umsetzung des Bioxalats ähnlich der von Thoms und mir bei anderen sauren Salzen beobachteten nicht zu erklären, sondern stand mit einer solchen gerade im Widerspruch. Wie nämlich experimentell festgestellt wurde, dialysiert freie Oxalsäure rascher als das normale Kaliumoxalat. Das Ergebnis der Dialyse der Bioxalatlösung läßt sich aber erklären durch

¹) Vergl. Thoms und Sabalitschka, B. 50, 1227 [1917]; Th. Sabalitschka, B. 52, 567 [1919].

die Annahme der Gegenwart von Normalsalz und Tetraoxalat in der Bioxalatlösung neben Bioxalat und geringen Mengen freier Säure. Daß auch solche in einer Bioxalatlösung vorhanden ist und durch kontinuierliche Extraktion mit Äther ihr entzogen werden kann, hat neuerdings Pinnow¹⁾ gezeigt. Das Tetraoxalat wird infolge seines größeren Moleküls langsamer diffundieren als die anderen Oxalate, daher verhalten sich auch die molekularen Mengen des Normal- und Tetraoxalates in dem Diffusat nicht wie 1 : 1, sondern das Normalsalz ist in größerer Menge vorhanden. Experimentell konnte zwar die Diffusionsgeschwindigkeit von reinem Tetraoxalat nicht festgestellt werden. Das Diffusat einer Tetraoxalatlösung enthielt nämlich neben Kalium und Säure im Verhältnis des Tetraoxalats noch freie Säure. Da freie Oxalsäure rascher dialysiert als ihre Kaliumsalze, ergibt sich hieraus die Anwesenheit freier Säure in der Tetraoxalatlösung, weshalb ja auch Thoms und ich diese mit Äther einer solchen Lösung entziehen konnten.

Rüdorff²⁾ hat dieselbe Zerlegung beim Ammoniumtetraoxalat festgestellt. Mit diesem teilweisen Zerfall des Tetraoxalats in Bioxalat und freie Säure steht die Annahme einer umgekehrten Umlagerung des Bioxalats zu Normalsalz und Tetraoxalat nicht im Widerspruch; denn es erscheint verständlich, daß bei Gegenwart großer Mengen von Bioxalat, wie z. B. in einer Bioxalatlösung, Tetraoxalat in geringer Menge beständig ist.

Ich versuchte nun, für diese Hypothese der Existenz von Tetraoxalat in einer wäßrigen Bioxalatlösung durch Auskristallisieren weitere Anhaltspunkte zu gewinnen. Sowohl beim Eindampfen einer Kaliumbioxalatlösung bis zum Beginn der Krystallisation und sofortigen Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle, als auch beim Erkalten einer nicht ganz gesättigten heißen Lösung wurde indes reines Kalium-bioxalat erhalten. Dagegen krystallisierte aus einer Lösung von geringerer Konzentration bei einer Temperatur von +10° reines Tetraoxalat heraus. Ähnliche Beobachtungen hatten bereits Engel³⁾ und dann Koppel und Cahn⁴⁾ gemacht. Koppel und Cahn konnten aber von 50° an aufwärts keine Zersetzung des Bioxalats nach ihrer Methode beobachten. Im Gegensatz dazu zeigte mein Dialysenversuch mit einer gesättigten Lösung bei 65°, daß auch bei dieser Temperatur das Bioxalat zum Teil in Tetraoxalat und Normalsalz umgesetzt sein muß. Koppel und Cahn stellten fest, daß bei

¹⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 37, 49 [1919].

²⁾ B. 21, 3046 [1888]. ³⁾ Bl. [2] 45, 318.

⁴⁾ Z. a. Ch. 60, 53 [1908].

einer Temperatur über 50° sich nicht mehr Tetraoxalat aus der Bi-oxalatlösung ausscheidet, sondern Bioxalat. Dies schließt aber die Anwesenheit von Tetraoxalat in den Lösungen auch bei höherer Temperatur nicht aus. Wie Koppel und Cahn selbst berichten, nimmt die Löslichkeit des Tetraoxalats mit der Temperatur viel mehr zu als die des Bioxalats. Hieraus dürfte es sich erklären, daß aus einer heißen Bioxalatlösung reines Bioxalat sich abscheidet und nicht Tetraoxalat, obwohl letzteres ebenfalls in der Lösung vorhanden sein kann.

Im Gegensatz zu der hier bei der Dialyse des Kalumbioxalats beobachteten Verschiebung im Verhältnis der Metall-Ionen zu den Säure-Ionen hatte Rüdorff¹⁾ eine solche bei der Dialyse einer Ammoniumbioxalatlösung nicht feststellen können. Die Richtigkeit dieser Beobachtung Rüdorffs konnten die von mir durchgeführten Dialyse- und Krystallisierungsversuche bestätigen. Sie ergaben gleichfalls keinen Hinweis auf eine Umsetzung des Ammoniumbioxalats.

Sowohl bei den früher mitgeteilten Dialyse-Versuchen²⁾ der Lösungen des Kalium- und Natriumbisulfates als auch des Kalumbioxalats hier war ein beinahe gleichmäßiges Ansteigen des Gehaltes der Diffusate an freier Schwefelsäure bezw. an normalem Oxalat mit der Konzentration zu beobachten. Ähnliches stellte auch Rüdorff³⁾ bei seinen Dialysen der »Doppelsalze« fest.

Ausschütteln der wäßrigen Lösung von Kalium-bioxalat mit Äther und Dialyse der wäßrigen Lösung von Kalumbioxalat.

Bei den früheren Versuchen bestimmten Thoms und ich⁴⁾ die Menge der in den Äther übergegangenen Oxalsäure durch Wägung des beim Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbade erhaltenen Rückstandes. Da in der Literatur eine Angabe vorliegt⁵⁾, daß Oxalsäure bereits einige Grad unter 100° zu sublimieren beginnt, war es angebracht, in dieser Richtung weitere Versuche auszuführen.

Es wurden 0.02 g krystallwasserhaltige Oxalsäure (zur Analyse) in 50 ccm Äther aufgelöst und die Lösung auf dem Wasserbade wie früher abgedunstet; den Rückstand entfernte man nach dem Verdampfen des Äthers sofort vom Wasserbade. Sein Gewicht betrug nach dem Erkalten über Schwefelsäure 0.0145 g. Den ursprünglich gelösten 0.02 g krystallwasserhaltiger Oxalsäure würden 0.0143 g reine wasserfreie Oxalsäure entsprochen haben. Durch weitere Einwirkung des kochenden Wasserbades während 7 Minuten verminderte sich das Gewicht des Rückstandes auf 0.0123 g, während 1 1/4 Stunden auf 0.0054 g. Der Boden der Glasschale, den nach dem Abdampfen des Äthers

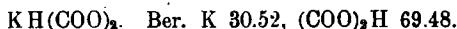
¹⁾ B. 21, 3046 [1888]. ²⁾ B. 52, 567 [1919]. ³⁾ B. 21, 1883 [1888].

⁴⁾ B. 50, 1227 [1917]. ⁵⁾ J. pr. [2] 31, 543.

vollkommen Krystalle der Oxalsäure bedeckten, war nun gänzlich frei davon, während die Wand der Glasschale, besonders ihr oberer Teil, sich weiß beschlagen hatte. Ein mit der Quecksilberkugel auf das Dach des kochenden Wasserbades gelegtes oder an Stelle der Glasschale in die Wasserdämpfe gehaltenes Thermometer zeigte eine Temperatur von 84—90° an. Oxalsäure kann sich bereits erheblich unter 100° vollkommen verflüchtigen bei längerer Einwirkung solcher Temperaturen auf die trockene Säure. Da Thoms und ich bei unseren früheren Versuchen eine solche vermieden hatten, war eine Beeinträchtigung des damaligen Ergebnisses hierdurch nicht zu befürchten.

Thoms und ich haben bereits darauf hingewiesen¹⁾, daß das Kalium bioxalicum des Handels nicht der Zusammensetzung $\text{COOK} \cdot \text{COOH}$ entspricht, sondern ein solches aus 45.57 % Kaliumtetraoxalat, 46.81 % Kaliumbioxalat und 7.63 % Wasser bestand. Ein neuerdings bezogenes entsprach ungefähr der Zusammensetzung des Tetraoxalats²⁾.

Unter dem Namen Kalium bioxalicum sind daher verschiedene Stoffe im Handel, nicht das dem Namen entsprechende Salz. Daher wurde zu den Versuchen reines Kaliumbioxalat frisch hergestellt aus reiner Oxalsäure und carbonatfreiem Kaliumhydroxyd. Die Base und die Säure gab man im entsprechenden Verhältnis in wässriger Lösung zusammen. Diese Lösung dampfte man ein, zerrieb den Rückstand zu einem feinen Pulver und trocknete ihn.



Gef. » 30.5, » 69.34.

Ich dialysierte Lösungen dieses reinen Kaliumbioxalates von verschiedener Konzentration im kleinen Dialysator (beschrieben in der II. Mitteilung) unter Benutzung derselben Pergamentpapier-Membran. Die Temperatur des Raumes betrug bei den ersten 8 Versuchen 22°, die Dauer der Dialyse 4½ Std. Nach Beendigung der Dialyse wurde der Gehalt der Lösung und des Diffusates an neutralem $[\text{CO}_2]_2$ durch Eindampfen einer bestimmten Menge der Flüssigkeit und Wägen des Rückstandes nach dem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen als K_2SO_4 ermittelt, die Titration eines anderen Teiles der Flüssigkeiten mit ¼- oder ½-Kälilauge ergab deren Gehalt an saurem $[\text{CO}_2]$.

Es wurden so gefunden als Durchschlagsdifferenz der sauren und neutralen $[\text{CO}_2]$ -Mengen in den beiden Flüssigkeiten:

bei einer Lösung	1.25 : 250	0.0034 g
» » »	2.5 : 250	0.0065 »
» » »	5 : 250	0.0128 »
» » »	6 : 250	0.01445 »
» » »	7 : 250	0.0158 »
» » »	8 : 250	0.0175 »
» » »	9 : 250	0.019 »
» » »	10 : 250	0.021 »

¹⁾ I. c.

²⁾ Vergl. Thoms und Sabalitschka, Über das Kalium bioxalicum des Handels. Ber. d. D. Pharm. Ges. 28, 137 [1918].

Stets war in den Diffusaten mehr neutrales als saures $[CO_2]_2$ enthalten.

Die Lösung 10 : 250 war für die Temperatur des Versuches bereits ziemlich gesättigt. Um die Versuche auch auf eine Lösung von stärkerer Konzentration ausdehnen zu können, führte ich die Dialyse bei höherer Temperatur aus, und zwar dialysierte ich eine konzentrierte Lösung bei 60—65°.

55 g reines Kaliumoxalat wurden mit 280 ccm Wasser von 65° übergossen und die Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade bei 60—70° unter häufigem Umrühren über dem ungelösten Überschuß des Salzes stehen gelassen. Das untere, zur Aufnahme des Diffusates bestimmte Gefäß des Dialysators hatte man mit 550 ccm Wasser gefüllt und so lange im Heißluftkasten der Temperatur von 70° ausgesetzt, bis die Flüssigkeit sich auf 65° erwärmt hatte. Zugleich wärmte man ebenda das Einsatzgefäß vor. Das Pergamentpapier war mit einer ungefähr 0.5 cm hohen Schicht von gepulvertem Kaliumoxalat bedeckt worden, um so stets die durch die Dialyse bewirkte Abschwächung der Konzentration der Lösung wieder zu ergänzen. Als so alles auf ungefähr 65° erwärmt war, setzte ich die Einsatztrommel in den Dialysator ein und gab sofort die konzentrierte Lösung auf die Schicht von gepulvertem Kaliumoxalat. Es wurde hier derselbe Dialysator wie oben verwendet und die Dialyse bei einer Temperatur von 60—70° 50 Minuten lang durchgeführt.

Während der ganzen Dialyse war das Pergamentpapier von einer Schicht des Kaliumoxalats bedeckt geblieben. Nach Beendigung der Dialyse wurden mit der Pipette von der in der Einsatztrommel sich befindenden konzentrierten Lösung 50 ccm abgesaugt und auf 1000 ccm mit Wasser ergänzt. Nach Entnahme der 50 ccm hob man das Einsatzgefäß sofort von dem Dialysator ab und ergänzte das Diffusat unter sorgfältigem Nachwaschen des Gefäßes auf 1000 ccm mit Wasser.

50 ccm der erstenen Lösung enthielten 0.14344 g neutrales $[CO_2]_2$ und 0.1427 g saures $[CO_2]_2$. Differenz: 0.00074 g.

50 ccm der auf 1 l ergänzten Vorlage enthielten 0.1440 g neutrales $[CO_2]_2$ und 0.14212 g saures $[CO_2]_2$. Differenz: 0.00188 g.

Auch über 50° war mehr neutrales als saures Bioxalat in das Diffusat übergegangen.

Dialyse der wäßrigen Lösungen des normalen Kaliumoxalates, des Tetraoxalates und der freien Oxalsäure.

Durch die folgenden Versuche sollte die Geschwindigkeit der Dialysen von $K_2(COO)_2$, $KH(COO)_2$, $KH_2(COO)_4$ und $H_2(COO)_2$ näher studiert werden. Die Dialysen wurden ausgeführt im nämlichen Dialysator wie oben, unter gleichen Bedingungen.

Es wurde dialysiert eine Lösung 1. von 2.5 g neutralem Kaliumoxalat, 2. von 2.89 g Kaliumbioxalat, 3. von 3.28 g Kaliumtetraoxalat [äquivalent 2.5 g Normalsalz nach der Gleichung: $3 \text{KH}(\text{COO})_2 = \text{K}_3(\text{COO})_2 + \text{KH}_2(\text{COO})_4$], 4. von 2.706 g freier Oxalsäure auf je 250 ccm Wasser.

Nach der Dialyse enthielt die Vorlage:

bei	K	$[\text{CO}_2]_b$	
		saures	neutrales
I.	0.3447	—	0.3908
II.	0.2982	0.3234	0.3295
III.	0.1855	0.6612	0.2085
IV.	—	0.8928	—

Unter Berücksichtigung der in den Lösungen ursprünglich vorhandenen Mengen von K diffundiert somit das Kalium am schnellsten als Kaliumbioxalat, langsamer als Tetraoxalat, am langsamsten als neutrales Oxalat. Daß hier das Tetraoxalat scheinbar rascher diffundiert als das Normalsalz, ist wohl darauf zurückzuführen, daß es zum Teil in freie Säure und Bioxalat zerfallen ist, weshalb die Vorlage auch mehr saures Bioxalat enthält, als dem Tetraoxalat entspricht. Freie Oxalsäure diffundiert nämlich, wie Versuch IV zeigt, wiederum rascher als in ihren Salzen.

Diffusion von Kaliumbioxalat in wäßriger Lösung.

Ich schichtete in einem Messingzylinder von 250 ccm Inhalt unter einer Säule von 200 ccm reinem mit etwas Dimethylaminoazobenzol versetztem Wasser vorsichtig mit der Pipette 50 ccm einer Lösung von Kaliumbioxalat 1:50 und überließ diese Flüssigkeitsschichten 11 Tage der Diffusion bei einer Durchschnittstemperatur von + 20°. Da nach 11 Tagen Schimmelpilze in der Flüssigkeit sich zeigten, wurde der Versuch beendet. Innerhalb der 11 Tage hatten die obersten 100 ccm der Flüssigkeitssäule sich nicht rot gefärbt. Sie wurden entfernt. In den nächsten von oben vorsichtig abgehobenen 70 ccm der rot gefärbten Flüssigkeit waren enthalten an neutralem $[\text{CO}_2]$ 0.0691 g, an saurem $[\text{CO}_2]$ 0.0681 g. 50 ccm der untersten Schicht, unmittelbar vom Boden abgehoben, enthielten 0.2717 g saures und 0.2092 g neutrales $[\text{CO}_2]$.

Kristallisation der wäßrigen Lösung des Kaliumbioxalates.

Durch Mischen von Oxalsäure- und Kaliumhydroxydlösung im entsprechenden Verhältnis und Erwärmen bis zum Auflösen des entstandenen Niederschlages stellte man eine Lösung von 7.9 g $\text{KH}(\text{COO})_2$

in 190 ccm Wasser her. Diese wurde auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis die Krystalle sich ausschieden, wozu ein erhebliches Einengen nötig war. Die Lösung saugte ich heiß von den Krystallen ab. Analyse der ausgeschiedenen, im Lufttrockenschrank bei 90° kurz getrockneten Krystalle:

0.5385 g Sbst.: 0.3638 g H₂SO₄. — 0.0572 g Sbst.: 8.867 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.
34.1 % saures und 68.2 % Gesamt-[CO₂]₂.

Dieser Versuch wurde unter anderen Bedingungen wiederholt. Ich dampfte die Lösung von 7.9 g KH(COO)₂ in 190 ccm Wasser auf 140 g auf dem Wasserbade ein und ließ dann dort zur Krystallisation erkalten. Analyse:

0.2476 g Sbst.: 19.6 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. — 0.1153 g Sbst.: 18.19 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.
34.8 % saures und 69.4 % Gesamt-[CO₂]₂.

Eine wie oben hergestellte Lösung von 7.9 g KH(COO)₂ auf 190 ccm ließ man zur Krystallisation mehrere Tage bei + 8° bis 12° in Ruhe stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach 3 Tagen auf dem Saugfilter gesammelt, mit Wasser nachgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.4095 g Sbst.: 48.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. — 0.1493 g Sbst.: 23.55 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.

Gef.: 52.01 % saure; 69.4 % Gesamt-[CO₂]₂-lonen.
³ ⁴

Die Krystalle bestanden somit aus wasserhaltigem Tetraoxalat.

Dialyse und Krystallisation der Lösung des sauren Ammoniumoxalates.

Es wurden zu den Versuchen Lösungen von zwei verschiedenen Konzentrationen (4 g und 8 g (NH₄)HCO₂O₄ : 25 ccm H₂O) verwendet und die Dialysen unter denselben Bedingungen wie beim KH(COO)₂ durchgeführt.

Nach der Dialyse bestimmte man den Gehalt an saurem [CO₂]₂ durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -KOH-Lösung und Nitro-phenol als Indicator, den Gehalt an Gesamt-[CO₂]₂ durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -KMnO₄-Lösung in dem Diffusat und in der dialysierten Lösung.

Die in den Diffusaten und in den dialysierten Lösungen so gefundenen neutralen und sauren [CO₂]₂-Mengen stimmten vollkommen überein, so daß eine ähnliche Verschiebung des Gleichgewichts des neutralen und sauren [CO₂]₂, wie bei der Dialyse des KH(COO)₂, hier nicht beobachtet werden konnte.

Aus einer Lösung von 8 g (NH₄)H(COO)₂ : 250 ccm H₂O schieden sich während eines mehrtägigen Stehens bei 5—10° Krystalle von wasserhaltigem (NH₄)H(COO)₂ aus.