Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band VII. Jahrgang 1877.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1877.

In Commission bei G. Franz.

stenz durch meine seitherigen Erfahrungen erheblich erschüttert worden ist.

2) Ueber das Verhalten des acrylsauren Natrons gegen wässerige und schmelzende alkalische Basen.

Redtenbacher sagt in seiner Abhandlung „Ueber die Zersetzungsproducte des Glyceryloxyds durch trockne Destillation" Liebigs Annalen 47. 135 bei Besprechung der Acrylsäure: „Gegen Basen verhält sie sich wie Essigsäure und Ameisensäure, bei langer Behandlung mit alkalischen Basen erhält man zuletzt essigsaure Salze." Ausser dieser Beobachtung hat Redtenbacher in der ganzen Abhandlung keine andere über das Verhalten der Acrylsäure zu den Alkalien angeführt, aber trotzdem werden ihm noch zwei andere zugeschrieben. So sagt Linnemann Berl. Ber. 6. 1530. „Nach R. wird die Acrylsäure bei längerem Stehen mit wässerigen Alkalien durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt. Ferner meint Linnemann, wie aus seinen Bemerkungen Berl. Ber. 10. 1121 und 22 unzweideutig hervorgeht, Redtenbacher habe Acrylsäure mit Kalihydrat geschmolzen und dabei Essigsäure und Ameisensäure erhalten. (Siehe unten S. 232.)

Wer den Versuch ausgeführt hat, auf welchen sich die in allen Lehrbüchern enthaltene Angabe gründet, die Acrylsäure werde durch schmelzendes Kali in Essigsäure und Ameisensäure verwandelt, habe ich nicht ausfindig machen können. Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich sage, diese Angabe verdankt ihre Entstehung einem Analogieschluss, nicht aber einem Experiment, das man mit Acrylsäure ausgeführt hat. Aber trotzdem hat sie jeder Chemiker für richtig gehalten, ehe Linnemann Berl. Ber. 6. 1531 den Ausspruch that:

„Die seit Decennien in allen Lehrbüchern figurirende Gleichung

Acrylsäure Essigsäure Ameisensäure

$$C_3 H_4 O_2 + 2 H_2 O = H_2 + C_2 H_4 O_2 + CH_2 O_2$$

ist demnach thatsächlich „grundfalsch."

Linnemann gründet seinen negirenden Ausspruch auf ein Experiment, das er a. a. O. wie folgt beschreibt:

„Als ich in 15 grm. eben geschmolzenen Kalihydrats unter Umrühren rasch 3 grm. acrylsaures Natron eintrug, fand starke Verkohlung und Gasentwicklung statt; in der Schmelze war aber auch keine Spur einer flüchtigen Säure vorhanden."

Da ich mir nicht denken konnte, dass sich die Acrylsäure von der methylirten Acrylsäure, der Crotonsäure Kekulé's so ganz verschieden verhalten sollte, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Fischer auch einen Schmelzversuch von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat vorgenommen. Es wurde dabei freilich nicht ganz nach der Angabe von Linnemann verfahren. Das acrylsaure Natron wurde mit dem 5 fachen Gewicht Kalihydrat in der grade hinreichenden Menge Wasser gelöst, die Lösung im Silbertiegel verdampft und dann geschmolzen, bis die Masse anfing gelblich zu werden. Wir erhielten dann bei der Verarbeitung der Schmelze in der üblichen Weise sowohl Essigsäure, als auch Ameisensäure. In gleicher Art wurde der Versuch zweimal wiederholt und führte jedesmal zu demselben Resultate. Diese Beobachtung veranlasste mich zu dem Schluss, dass die Angabe von Linnemann nicht richtig sei. Nachdem ich diess in einer Anmerkung Berl. Ber. ausgesprochen hatte, erschien Berl. Ber. 10. 1121 folgende Notiz von Linnemann über das „Verhalten des acrylsauren Natrons gegen schmelzende Alkalien."

„Im Jahre 1873 habe ich die Beobachtung gemacht[4]), dass das acrylsaure Natron entgegen den Beobachtungen von Redtenbacher, weder beim Stehen, noch beim Einkochen mit wässerigen Lösungen von Aetzkali, noch beim Schmelzen mit Kalihydrat „Essigsäure und Ameisensäure" liefert. Im letzteren Falle sah ich das acrylsaure Natron beim Eintragen in das geschmolzene Kalihydrat verkohlen.

Als ich später fand, dass das Reactionsprodukt des acrylsauren Natrons mit erwärmter Natronlauge „hydracrylsaures und äthylenmilchsaures Natron" sei[5]), musste ich mir gestehen, dass angesichts der Beobachtung von Wislicenus[6]), nach welcher Hydracrylsäure beim Schmelzen mit Kali vorwiegend Essigsäure und Ameisensäure liefert, die Angabe Redtenbacher's ganz richtig sein konnte, insofern es nur von den näheren Umständen, unter welchen acrylsaures Natron und Natronhydrat geschmolzen werden, abhängen muss, einmal Essigsäure und Ameisensäure zu erhalten, das anderemal nicht.

Ist das Kalihydrat noch so wasserhaltig, dass dessen Schmelztemperatur unter der Zersetzungstemperatur des acrylsauren Natrons liegt, so kann sich das acrylsaure Natron unter diesen Umständen vielleicht rasch in hydracrylsaures Salz umwandeln, und dieses dann beim weiteren Einschmelzen Essigsäure und Ameisensäure liefern; ist das Kalihydrat dagegen wasserarm, und liegt sein Schmelzpunkt über der Zersetzungstemperatur des acrylsauren Natron, dann wird das letztere beim Eintragen in das geschmolzene Alkali verkohlen und keine Essigsäure und Ameisensäure liefern, wie ich es eben beobachtete. Aus Redtenbacher's Angaben(?) ist nicht ersichtlich, wie er seinen Versuch angestellt

4) Berl. Berichte VI, 1530.
5) Berl. Berichte VIII, 1096.
6) Annal. d. Ch. u. Ph. CLXVI. 1. S. 32.

hat. Hätte er gar vor dem Schmelzen wässerige Lösungen von acrysaurem Salz und Alkalien vermischt, eingedampft und hierauf geschmolzen, dann hätte er sicher Essigsäure und Ameisensäure erhalten müssen.

Vor Kurzem nun hat E. Erlenmeyer in einer Anmerkung[7]) mitgetheilt, meine Angabe über das Verhalten des acrylsauren Natrons gegen schmelzendes Kali sei „nicht richtig", da nach Versuchen von ihm und Fischer acrylsaures Natron und Kalihydrat ohne Verkohlung zusammenschmelzen und hierbei Essigsäure und Ameisensäure entstehen.

Ich halte meine Angabe vollkommen aufrecht und will mit dem Vorliegenden nur andeuten, wie sich der Widerspruch zwischen meinen und Erlenmeyer's Angaben selbst für den Fall erklären lassen wird, dass wir beide identische Acrylsäuren unter Händen hatten.

Ich möchte desshalb dem „nicht richtig" Erlenmeyer's einstweilen ein „wohl Beides richtig" gegenüberstellen. Der Versuch kann ja hier leicht Aufklärung verschaffen." —

Es wäre hiernach unsere nächste Aufgabe gewesen zu ermitteln, ob sich unter den Umständen, welche dem Schmelzprocess bei unseren Versuchen vorausgingen, Hydracrylsäure gebildet haben konnte, aber ich sah den Grund nicht ein, warum diese Säure leichter durch schmelzendes Kali in Essigsäure und Ameisensäure zersetzt werden solle, als die Acrylsäure. Wir wendeten uns desshalb direct zu der Ausführung eines Schmelzversuchs genau so wie ihn Linnemann zuerst beschrieben hat. Wir trugen in eben geschmolzenes trocknes Kalihydrat unter Umrühren rasch die entsprechende Menge gepulverten acrylsauren Natrons ein und erhielten einige Zeit im Schmelzen. Es gelang uns dabei nicht, die Verkohlung des acrylsauren Natrons zu beobachten. Die Operation verlief ganz so wie früher, die Schmelze hatte eine gelbliche Farbe angenommen. Es wurde nun etwa die

7) Diese Berichte X, 629.

Hälfte derselben ausgegossen, der Rückstand wieder zum Schmelzen erhitzt und noch 10 Minuten darin erhalten. Die Masse zeigte dann nach dem Erkalten eine schwachgraue Färbung. Beide Producte, das durch kürzere und das durch längere Schmelzdauer erhaltene, lieferten in der üblichen Weise verarbeitet Essigsäure und Ameisensäure so zwar, dass die länger erhitzte Schmelze weniger ergab als die erstere. Als wir nun essigsaures und ameisensaures Natron je für sich mit Kalihydrat so lange wie die letztere Schmelze des acrylsauren Natrons erhitzten und dann wieder auf die resp. Säuren verarbeiteten, ergab sich, wie vorauszusehen war, dass von diesen Säuren ein gewisser Procentsatz verschwunden d. h. in kohlensaures Salz und Sumpfgas resp. Wasserstoff zersetzt worden war.

Aus unseren Versuchen ist zu entnehmen, dass das acrylsaure Natron bei der Schmelztemperatur des trocknen Kalihydrats nicht verkohlt, sondern in essigsaures und ameisensaures Salz gespalten wird, dass aber bei zu langem und wahrscheinlich auch bei kurzem aber zu hohem Erhitzen die neuen Salze weiter in kohlensaure Salze verwandelt werden. Man kann desshalb Linnemann ohne Bedenken zugestehen, dass es nur von den näheren Umständen abhängen muss, einmal Essigsäure und Ameisensäure zu erhalten, das anderemal nicht, und insofern kann man auch meinem „nicht richtig" sein „wohl Beides richtig" gegenüberstellen.

Wir wollten nun doch auch noch sehen, ob sich bei unseren früheren Versuchen wohl Hydracrylsäure gebildet haben konnte. Es wurden desshalb acrylsaures Natron und Kalihydrat in der nöthigen Menge Wasser gelöst und die Lösung eingedampft. In dem Rückstand wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure die Acrylsäure freigemacht und die Flüssigkeit unter öfterer Erneuerung des Wassers so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nun

mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, es liess sich aber keine organische Säure gewinnen, es scheint somit keine Hydracrylsäure gebildet worden zu sein. Man muss vielmehr vor der Hand[8]) annehmen, dass auch bei unserem früheren Verfahren der Kalischmelzung Essigsäure und Ameisensäure direct aus Acrylsäure entstanden sind.

Was zuletzt noch die Eingangs erwähnte Angabe Redtenbacher's betrifft, so ist es zwar nicht ganz sicher, aber nach dem, was ihr vorausgeht, doch sehr wahrscheinlich, dass die Behandlung mit wässerigen, nicht mit trocknen alkalischen Basen gemeint ist. Wir haben desshalb acrylsaures Natron mit Natronlauge in einem verschlossenen Silberkolben während 12 Tagen bei einer Temperatur von 30° in Berührung gelassen. Bei der Untersuchung des Gemisches konnten neben der unveränderten Acrylsäure nur Spuren von Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Wenn wir annehmen, dass Redtenbacher sowohl in dem vorliegenden Fall als auch bei der Untersuchung der Oxydationsproducte der Acrylsäure mit Eisenchlorid und mit Bleioxyd auf Essigsäure geprüft hat, so ist uns sein Irrthum erklärlich; denn wir haben gefunden, dass sich den beiden genannten Reagentien gegenüber die Acrylsäure der Essigsäure ganz gleich verhält. Die Lösungen der acrylsauren Salze werden durch Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt und beim Behandeln einer Acrylsäurelösung mit überschüssigem Bleioxyd bekommt man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit. Die Acrylsäure lässt sich aber von der Essigsäure qualitativ dadurch unterscheiden, dass ihre Salze mit arseniger Säure keine Kakodylreaction geben.

8) Ich sage vor der Hand, weil ich nach den Erfahrungen mit der Aepfelsäure die Möglichkeit nicht ausschliessen will, dass die Hydracrylsäure unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure wieder in Acrylsäure verwandelt wurde.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1877

Band/Volume: 1877

Autor(en)/Author(s): Erlenmeyer Emil

Artikel/Article: Das Verhalten des acrylsauren Natrons gegen wässerige und schmelzende alkalische Basen 330-335