Glycerinsäure, ein Product der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins;

von *Warren de la Rue* und *Hugo Müller*.

Vor einigen Jahren machten wir die Beobachtung, daß Nitroglycerin, welches nach der Methode von De Vry dargestellt und von aller anhängenden Säure sowohl als von überschüssigem Glycerin befreit war, im Laufe des Sommers, während dessen die Temperatur unseres Laboratoriums auf circa 30° C. stieg, sich allmählig zersetzte.

Diese Entmischung machte sich zuerst durch eine grünliche Färbung bemerklich, welche das Nitroglycerin annahm; es entwickelten sich salpetrige Dämpfe, denen bald eine reichliche Gasentwicklung folgte. Im Laufe von einigen Monaten war der größte Theil des Nitroglycerins verschwunden und das Gefäß mit Krystallen und einer leicht in Wasser löslichen dicklichen Flüssigkeit angefüllt.

Wir untersuchten damals die Producte dieser Umsetzung, und fanden, daß die ausgeschiedenen Krystalle reine Oxalsäure waren. Die Mutterlauge, welche außer Oxalsäure und Salpetersäure noch eine dickflüssige Substanz enthielt, wurde, um die weitere Abscheidung der Oxalsäure und Salpetersäure zu bewirken, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, der ausgeschiedene oxalsaurer Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit allmählig eingedampft, wodurch fast aller salpetersaurer Baryt nach und nach abgeschieden wurde. Die endlich syrupdick gewordene Flüssigkeit wurde nunmehr über Schwefelsäure stehen lassen und trocknete da zu einer vollkommen amorphen glasigen Masse ein. Diese amorphe Masse enthielt eine erhebliche Menge Baryt an eine organische Säure gebunden. Zum Zweck des Wiederauflösend mit wenig Wasser

übergossen, wurde sie weiß, und indem sich ein Theil löste, schied sich ein anderer als weißer krystallinischer Körper aus. Diese krystallinische Substanz war ziemlich leicht in Wasser löslich und schied sich beim Eindampfen über Schwefelsäure in traubigen, aus Blättchen bestehenden Krystallaggregaten aus, welche unlöslich in Alkohol waren und beim Erhitzen schmolzen, sich stark aufblähten und den Geruch wie verkohlender Weinstein entwickelten.

Das mehrmals umkrystallisirte Salz verlor über Schwefelsäure getrocknet fast Nichts an Gewicht.

Eine Barytbestimmung gab für 0,5324 Substanz 0,3560 schwefelsauren Baryt, entsprechend 39,33 pC. Baryum.

Eine zweite Analyse des bis zum Schmelzen erhitzten und in der Wärme getrockneten Salzes gab für 0,6830 Substanz 0,4610 schwefelsauren Baryt, entsprechend 39,70 pC. Baryum.

Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure bildete einen dicken Syrup und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Die abgeschiedene Säure mit kohlensaurem Kupfer gesättigt, bildete eine blaugrüne Lösung, die zu einer amorphen sehr löslichen Masse eintrocknete, welche unter Umständen krystallisirte. Beim Kochen schien sich die Lösung zu zersetzen, indem Kupferoxydul ausgeschieden wurde.

Die bei der Darstellung des krystallisirten Barytsalzes erhaltene Mutterlauge konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Sie enthielt ebenfalls ein Barytsalz; da es aber nicht in bestimmter Form und frei von der vorhergehenden Verbindung erhalten werden konnte, wurde es nicht weiter untersucht.

Die Säure des krystallisirten Barytsalzes war demnach das einzige Product dieser Zersetzung des Nitroglycerins, welches einiges Interesse zu haben schien; da jedoch die erhaltene Menge nur gering war und die Darstellung nicht

sogleich wiederholt werden konnte, so unterblieb damals bis auf Weiteres die genauere Untersuchung dieses Gegenstandes.

Neuerdings ist nun von Debus und von Socoloff die Einwirkung der Salpetersäure auf das Glycerin studirt und unter den Producten die Säure $C_6H_6O_8$ aufgefunden worden. Die Veröffentlichung dieser Untersuchungen brachte uns die eben beschriebenen Beobachtungen wieder in Erinnerung, und es bedurfte wohl kaum mehr eines weiteren Beleges für die Identität unserer Säure mit der Glycerinsäure. Dessenungeachtet aber haben wir mit dem Rest unseres Präparates noch einige Versuche angestellt, deren Resultate die letzten Zweifel in dieser Beziehung ausschließen.

Da unter den beschriebenen Salzen der Glycerinsäure das Kalksalz am besten charakterisirt erschien; so zersetzten wir unser Barytsalz mit Oxalsäure und sättigten die Lösung mit kohlensaurem Kalk. Durch Abdampfen und Zusatz einer geringen Menge Alkohols zur Beförderung der Krystallisation schied sich das Kalksalz in schönen blätterigen Krystallen mit allen den Eigenschaften aus, welche Debus und Socoloff diesen Salzen zuschreiben.

Die Analyse des so erhaltenen Kalksalzes gab folgende Zahlen :

- I. 1,2710 lufttrockenes Salz verloren, längere Zeit bis zum Schmelzen und dann auf 160^0 erhitzt, 0,1759 Wasser und gaben 0,4370 kohlensauen Kalk, welche Zahlen 13,83 pC. Wasser und 13,75 pC. Calcium entsprechen.
- II. 0,4546 desselben Salzes, längere Zeit über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit chromsaurem Blei vermischt verbrannt, gaben 0,4205 Kohlensäure, entsprechend 25,22 pC. Kohlenstoff, und 0,2077 Wasser, entsprechend 5,07 pC. Wasserstoff.

Die von Debus für dieses Salz aufgestellte Formel $C_6H_5CaO_8 + 2 HO$ verlangt :

				Analysen
Kohlenstoff	6	36	25,17	25,22
Wasserstoff	7	7	4,89	5,07
Calcium	1	20	13,98	13,75
Sauerstoff	10	80	55,96	—
		143	100,00.	

Notiz über Selencyanalyl.

Es war nicht unwahrscheinlich, daß es ein Senföl geben könne, worin der Schwefel durch Selen vertreten ist = C^6H^5, C^2NSe^2 . Es mußte durch wechselseitige Zersetzung von Jodpropylen, C^6H^5J , und Selencyankalium erhalten werden. Hierüber liefs ich von Hrn. Tycho Schiellerup einige Versuche machen. Er fand, daß durch schweflige Säure kalt gefälltes rothes Selen mit Leichtigkeit von einer Lösung von Cyankalium aufgelöst wird, daß also diefs die einfachste Art ist, sich Selencyankalium zu verschaffen. Enthält das Cyankalium cyansaures Salz, so braucht man die Lösung nur zu kochen, um dieses zu zerstören; das Selencyankalium kann dann durch Alkohol vom kohlensauren Kali getrennt werden.

Eine Auflösung von reinem Salz in Alkohol wurde nach gleichen Aequivalentgewichten mit Jodpropylen im Wasserbade der Destillation unterworfen, in einem Apparate, der 12 Stunden lang das Zurückfließen des sich condensirenden Products gestattete. Dann wurde es abdestillirt und mit Wasser vermischt. Es schied sich ein gelbes, im Wasser