

erklärt die Ergebnisse fremder Untersuchungen für falsch, führt aber dabei so unzutreffende Gegengründe an, dass ich für meine Person in den meisten Fällen, die ich näher verfolgt habe, zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass er die Untersuchung, welche er bekämpft, nicht richtig verstanden hat. Endlich spricht er allen mathematischen Entwicklungen, welche auf höheren Rechnungen beruhen, und daher etwas schwerer verständlich sind, ohne Weiteres jede Beweiskraft ab.

Unter diesen Umständen kann ich nicht glauben, dass Vertheidigungen gegen seine Angriffe, wozu gewöhnlich viel längere Auseinandersetzungen erforderlich sein würden, als in den Angriffen selbst vorkommen, für die Wissenschaft von Nutzen und somit dem wissenschaftlichen Publicum erwünscht sein würden. Ich werde daher auch in Zukunft davon Abstand nehmen, ersuche aber das wissenschaftliche Publicum für den Fall, dass auf neue Angriffe, wenn sie auch noch so heftig sein sollten, keine Antwort erfolgt, daraus nicht den Schluss zu ziehen, dass ich die Angriffe als berechtigt anerkenne.

#### 174. A. Eghis: Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther.

(Mitgetheilt von Herrn Oppenheim.)

Die Glycolinsäure  $C_2H_4O_4$ , welche von S. Friedländer bei der Reduction von Oxaläther mit Natriumamalgam erhalten wurde, gehört nach Friedländer's Meinung zur Reihe der Glycerinsäure, in welcher vorläufig bloß die Glycerinsäure einigermassen studirt ist. Das Studium dieser Reaction erscheint aber um so wichtiger, als Schulze (Chem. Cent. 1862, 609, 753) und Church (Ann. Ch. Ph. C. XXX, 48) bei ihren Versuchen die oxalsauren Salze mit Wasserstoff in statu nascendi reducirend, Glyoxyl-, Glycol- und Essigsäure erhalten haben. Ich habe nun im Auftrage des Herrn Professor Nicolaus Socoloff die Reduction des Oxaläthers wieder aufgenommen.

Ungeachtet dessen, dass ich die Reaction genau so auszuführen suchte, wie sie von Friedländer (Journal f. Pract. Ch. XCIII., 65) beschrieben wurde, habe ich doch keine Glycolin-, sondern Glycolsäure erhalten.

Oxaläther, über Bleioxyd rectificirt und mit seinem dreifachen Gewicht an frisch bereitetem absolutem Alkohol verdünnt, wurde in einem Kolben mit in kleinen Portionen zugesetztem, zweiprocentigem Natriumamalgam geschüttelt. Das Natriumamalgam ward augenblicklich zersetzt, und das Quecksilber unter Wärmeentwicklung ausgeschieden, welche letztere durch Eintauchen des Kolbens in kaltes

Wasser möglichst vermieden wurde. Eine Gasentwicklung fand durchaus nicht statt. Die Lösung ward zuerst milchig getrübt, später dunkelgrau, nahm auch an Consistenz zu, bis sie zu Ende, als die Einwirkung des Amalgams beendigt war, das Ansehen einer halbfesten, grauen Salbe hatte.

In diesem Zustande wurde das Gemisch 24—36 Stunden sich selbst überlassen und später mit absolutem Aether vermischt. Durch Schütteln mit Wasser wurde der Aether von dem grauen Gemisch getrennt, wobei dieses letztere sich als schmierige Masse absetzte, welche nach dem Abgiessen des Aethers mit kleinen Mengen Wasser behandelt wurde. Das nicht Gelöste bestand fast nur aus oxalsaurem Natrium und einem bei solchen Reactionen gewöhnlich auftretenden humusartigen Körper. Die gelbgefärbte alkalisch reagirende wässrige Lösung habe ich indessen nicht neutralisirt, weil S. Friedländer dies ebenfalls unterlassen hat. Diese Lösung wurde durch mehrmaliges Abdampfen bis zur Krystallisation und Vermischen mit schwachem Weingeist von oxalsaurem und kohlsaurem Natrium befreit. Bei weiterem Abdampfen der Lösung wurden die gelbbraun gefärbten Krystalle des Natriumsalzes der sogenannten Glycolinsäure erhalten, welche sehr leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löslich sind.

Das Salz reinigt Friedländer durch Umkrystallisiren aus 90% haltigen Alkohol. Diese Art, das glycolinsäure Natrium zu reinigen, ist nicht ganz bequem, weil man zum Abdampfen und Umkrystallisiren viel Zeit braucht, wobei man nicht wenig Verluste hat. Darum habe ich es viel bequemer gefunden, das Natriumsalz in Calciumsalz zu verwandeln. Die Lösung des letzteren wurde mit einem Ueberschuss von in absolutem Alkohol gelöster Oxalsäure behandelt, von dem gebildeten oxalsauren Natrium abfiltrirt, mit frisch bereitetem, feuchtem kohlsaurem Calcium gesättigt und von dem Ueberschuss des kohlsauren und oxalsauren Calcium durch heisses Wasser getrennt. Aus dem erhaltenen Filtrat nach einer gewisser Concentration auf dem Wasserbade, schieden sich kleine, nadelförmige, gelblich gefärbte Krystalle aus. Diese Färbung verschwindet nach der zweiten oder dritten Krystallisation vollständig und es wird eine schneeweisse, undurchsichtige krystallinische Masse erhalten.

Drei Bestimmungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und zwei Calcium-Bestimmungen lieferten Zahlen, welche nicht mit dem glycolinsäuren, sondern mit dem glycolsauren Calcium vollständig stimmen, wie aus dem Folgenden zu sehen ist.

1) 0,3266 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,3045 Kohlensäure und 0,1005 Wasser.

2) 0,3034 Gr. bei derselben Temperatur getrockneter Substanz gaben 0,282 Kohlensäure, 0,094 Wasser.

3) 0,2118 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,1976 Kohlensäure und 0,066 Wasser.

4) 0,3004 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,2114 Gr. schwefelsaures Calcium.

5) 0,413 Gr. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,2956 Gr. schwefelsaures Calcium.

In Procenten ausgedrückt erhält man:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	25,32	25,34	25,44	25,36
H	3,40	3,42	3,44	3,42
Ca	20,98	20,97	—	20,975
O	—	—	—	—

Für glycolin- und glycolsaures Calcium berechnen sich folgende Zahlen:

	glycolsaures	glycolinsaures Calcium
C	25,26	21,6
H	3,15	2,7
Ca	21,05	18,01
O	50,52	57,65

Dieses Calciumsalz lufttrocken verliert bei 110° C. folgende Mengen Wasser:

1) 0,785 Gr. lufttrocknes Salz bei 110° C. verliert 0,2208 Gr. Wasser.

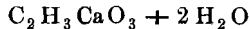
2) 0,836 Gr. lufttrocknes Salz bei 110° C. verliert 0,238 Gr. Wasser.

3) 1,247 Gr. lufttrocknes Salz bei 110° C. verliert 0,2354 Gr. Wasser.

In Procenten ausgedrückt erhält man:

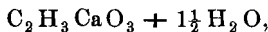
28,14%, 28,55% und 26,9% Wasser,  
Mittel 27,86%.

Glycolsaures Calcium nach der Formel



verlangt 27,48%.

0,3114 Gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz bei 110° C. verliert 0,066 Wasser, oder 21,19% Wasser, was stimmt mit dem glycolsauren Calcium von der Formel



wie es auch von Schulze bestimmt wurde.

Also das von mir erhaltene glycolsaure Calcium verliert beim Stehen über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Die Löslichkeit des Salzes im Wasser wurde auch bestimmt:

1) 24,873 Gr. Mutterlauge bei 12° C. abgedampft und getrocknet bei 110° C. lieferten 0,2228 Gr. Salz.

2) 20,9088 Gr. Mutterlage bei  $14^{\circ}$  C. abgedampft und getrocknet bei  $110^{\circ}$  C. gaben 0,1966 Gr. Salz.

3) 54,277 Gr. Mutterlage bei  $16,5^{\circ}$  C. abgedampft und bei  $110^{\circ}$  getrocknet lieferten 0,591 Gr. Salz.

Also 1 Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei  $12^{\circ}$  in 111,19, bei  $14^{\circ}$  in 105,9, bei  $16,5^{\circ}$  in 91,8 Theilen Wasser.

Nach Schulze löst sich das glycolsaure Calcium in 80,8 Theilen Wasser bei  $17^{\circ}$

Das Kupfersalz wurde durch Sättigen der von mir erhaltenen freien Säure mit frisch bereitetem Kupferoxyd erhalten. Es krystallisirt in kleinen Prismen, löst sich schwer selbst in heissem Wasser und verändert sein Gewicht nicht beim Erwärmen bis  $135^{\circ}$  C.; nur geht die blaue Farbe der Krystalle in schmutzig-grün über.

Zwei Bestimmungen des Kupferoxyds in diesem Salze stimmen auch mit dem glycolsuren Kupfer.

1) 0,3184 Gr. glycolsaures Kupfer nach dem Glühen gaben 0,1182 Gr. Kupferoxyd oder  $37,37\%$ .

2) 0,292 Gr. dieser Substanz nach dem Glühen gaben 0,108 Gr. Kupferoxyd oder  $36,95\%$ .

Das glycolsaure Kupfer nach der Formel  $C_4H_6CuO_6$  enthält  $37,2\%$  Kupferoxyd.

Das von mir erhaltene glycolsaure Calcium, gleich dem gewöhnlichen bildet mit Chlorcalcium das für diese Säure charakteristische Doppelsalz von der Formel  $C_2H_3CaO_3 + CaCl_2 + 3H_2O$  das in irregulären Octaedern krystallisirt.

In diesem Salze habe ich bloß das Calcium bestimmt.

1) 0,517 Gr. des Doppelsalzes gaben 0,344 Gr. schwefelsaures Calcium.

2) 0,425 Gr. des Doppelsalzes gaben 0,2794 Gr. schwefelsaures Calcium.

In Procenten berechnet bekommt man  $19,55\%$  und  $19,34\%$  Calcium. Die Formel  $C_2H_3CaO_3 + CaCl_2 + 3H_2O$  verlangt  $19,56\%$  Calcium.

Nach allem Mitgetheilten, glaube ich, ist kein Zweifel möglich, dass die von mir erhaltene Säure nichts anderes als Glycolsäure ist.

Universitäts-Laboratorium in Odessa.

## 175. C. Tuchschildt und O. Follenius: Ueber die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Alkohol.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Bei verschiedenen Gelegenheiten hat der eine von uns gegenüber den Angaben der Lehrbücher die Beobachtung gemacht, dass sich