

Mit dem genaueren Studium dieser und ähnlicher Reactionen bin ich eben beschäftigt und möchte mir gerne diesen Gegenstand für einige Zeit vorbehalten wissen.

Genf, Universitätslaboratorium, den 8. März 1879.

124. C. Böttinger: Notiz über den Wassergehalt des Calciumglycolats.

[Mitgetheilt aus d. chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 13. März.)

Die Literatur enthält über den Wassergehalt des krystallisirten glycolsauren Calciums verschiedenerlei Angaben.

So beschreibt F. Schulze¹⁾ ein Salz, welches der Formel $(C_2 H_3 O_3)_2 Ca + 3 H_2 O$ entspricht, und eine Substanz von derselben Zusammensetzung gewinnt auch L. Carius aus einer Glycolsäure anderer Herkunft.

C. Fahlberg²⁾ dagegen erhält zwei verschiedene Kalksalze der Glycolsäure. Das eine derselben ist wasserfrei, das andere Salz scheidet sich beim Verdunsten der kalten Lösung mit vier Molekülen Krystallwasser ab. Während Fahlberg richtige Analysen veröffentlicht, irrt er sich in der Berechnung seiner Werthe, worauf von R. Fittig³⁾ hingewiesen wird.

Carius⁴⁾ berichtet in einer neuen Arbeit über das Verhalten des Calciumglycolats. Er gewinnt gleichfalls das wasserfreie Salz und glaubt jetzt das Salz, welches mit drei Molekülen Wasser krystallisirt, für ein Gemenge des wasserfreien Salzes und des von Fahlberg beschriebenen wasserhaltigen Salzes ansehen zu müssen. Die Lösung seines Glycolats (3 Mol. Wasser) enthält noch einen amorphen Körper. Dieser Umstand verführt leicht zur Annahme, dass Carius gar kein reines Salz in Händen gehabt habe.

Es muss auffallen, dass das (wie Fahlberg angibt) in Wasser ausserordentlich schwer lösliche, wasserfreie Salz sich mit dem leichter löslichen, wasserhaltigen Salze in einem so constanten Verhältnisse $((C_2 H_3 O_3)_2 Ca + 3 [(C_2 H_3 O_3)_2 Ca + 4 H_2 O])$ vermengen soll, so dass sich in dem Gemenge gerade drei Moleküle Wasser vorfinden. Das Befremden wird erhöht, wenn man vernimmt, dass dieses Gemenge sich aus einer in der Wärme stark eingeengten, jedenfalls übersättigten Lösung ausscheiden soll.

Ich habe mir chemisch reines, glycolsaures Calcium durch Zersetzung des basischen Kalksalzes der Glyoxylsäure bereitet. Das

1) Jahresberichte für Chemie etc. 1862, 284. Z. Ch. Ph. 1862, 616, 682.

2) Dasselbst 1878, 537.

3) Dasselbst 1874, 570.

4) Dasselbst 1874, 570.

Salz besass die bekannten Eigenschaften. Die Analyse bestätigte die Reinheit meines Körpers.

0.5268 g lufttrocknes Salz verloren bei 115° 0.1468 g Wasser
entspr. 27.85 pCt. Wasser.

0.1542 g entwässertes Salz lieferten 0.1108 g CaSO_4
entspr. 0.03259 g Calcium = 21.12 pCt. Calcium.

Die Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt 27.48 pCt. Wasser.

Die Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca}$ verlangt 21.05 pCt. Calcium.

Die in der Wärme bereitete, wässrige Lösung dieses Salzes wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Die Lösung blieb während des Eindampfens vollkommen klar. Die warme, concentrirte Lösung erstarrte nach dem Entfernen aus dem Wasserbade zu einem filzigen Krystallbrei. Das lufttrockene Salz gleicht durchaus dem entwässerten Calciumglycolat. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Werthe:

0.2785 g lufttrockenes Salz verloren bei 115° 0.0622 g Wasser =
22.33 pCt. Wasser.

0.2074 g entwässertes Salz lieferten 0.1482 g CaSO_4
entspr. 0.04359 g Ca = 21.03 pCt. Calcium.

Das entwässerte Salz besitzt demnach den richtigen Kalkgehalt, entsprechend der Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca}$ (Ber. 21.05 pCt. Calcium), während der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes scharf übereinstimmt mit dem Werthe, welchen die Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt. (Ber. 21.12 pCt. Wasser.)

Diese Resultate berechtigen meines Erachtens zu dem Schlusse, das glycolsaure Calcium besitze die Fähigkeit, je nach der Temperatur und Sättigung seiner Lösung, mit einer wechselnden Zahl von Wassermolekülen zu krystallisiren. Eine ebensolche Erfahrung hat bei anorganischen Salzen, man denke z. B. nur an die Sulfate des Natriums, des Magnesiums, schon lange nichts Auffallendes mehr.

Braunschweig, 9. März 1879.

125. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss der Ureide; Synthese von Dimethylbarbitursäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Das Nachstehende schliesst sich der Mittheilung über β -Guanidopropionsäure (diese Berichte IX, 1902) an und enthält nähere Untersuchungen, welche zu dem Zweck unternommen wurden, geschlossene Ketten von Harnstoffderivaten mit drei der Reihe nach miteinander verbundenen Atomen Kohlenstoff darzustellen. Es wurde zuerst die Darstellung von Malonsäureanhydrid durch Acetylchlorid versucht, welche jedoch nicht gelang, ebensowenig mit $\text{AgO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OAg}$, während $\text{AgO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ mit $\text{NaO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$