

## Eine Wasser- und Baryumbestimmung gab:

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	5.8 pCt.	6.1 pCt.
Ba	49.35	49.4

Bei der Oxydation des Alkohols war eine kleine Menge eines Aldehyds entstanden; derselbe wurde für sich oxydirt und die Säure in das Barytsalz übergeführt; die Menge betrug 0.42 g. Die Krystallform fand Hr. P. Groth identisch mit der rhombischen Form des reinen, propionsauren Baryums. Die Fraktion 95—100° bestand somit aus normalem Propylalkohol und ein wenig Aethylalkohol.

## Glycerinsaurer Kalk.

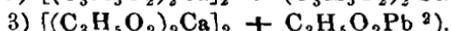
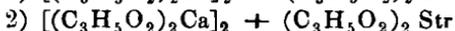
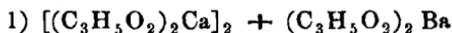
Angewandt 50 g glycerinsaurer Kalk. Der gährungserregende Spaltpilz war morphologisch stark verschieden von den Spaltpilzen, die bei den früher beschriebenen Gärungen von glycerinsauerm Kalk<sup>1)</sup> auftraten. Der Spaltpilz ist ein mittelgrosser Bacillus; es waren ihm keine anderen Spaltpilze beigemischt.

Gährungsprodukt: 0.81 g Alkohol. Derselbe begann bei 66° zu sieden, die letzten Tropfen gingen bei 78° über; der Alkohol roch unverkennbar nach Methylalkohol. Flüchtige Säure: 10.1 g Kalksalz. Die Säure bestand fast ganz aus Ameisensäure (das Silbersalz wurde beim Kochen zerstört) und ein wenig Essigsäure (das stark geschwärzte Silbersalz gab 65.6 pCt. Ag, ber. 64.7). Nichtflüchtige Säure: keine.

## 327. Albert Fitz: Ueber Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren.

(Eingegangen am 30. Juni.)

1. Von propionsauren Salzen waren bis jetzt nur zwei bekannt, die in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten sind, nämlich das Baryum- und das Kupfersalz. Ich füge denselben fünf neue, in schönen, grossen, klaren, glänzenden Krystallen krystallisierende Doppelsalze bei. Sämmtliche Versuche wurden in einem Thermostaten bei der constanten Temperatur von 35—37° gemacht.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 474. Die Gährungsprodukte bestanden wesentlich aus Aethylalkohol und Essigsäure.

<sup>2)</sup> Die Componenten, mit Ausnahme des Baryumsalzes, sind für sich nicht in ausgebildeten Krystallen erhaltbar; als Doppelsalze dagegen zeigen sie ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Die drei Doppelsalze sind in der Wärme schwerer löslich als in der Kälte. Das Calcium-Baryumdoppelsalz ist schwerer löslich als die Componenten; vermischt man gesättigte Lösungen von propionsaurem Calcium und propionsaurem Baryum, so fällt das Doppelsalz in kleinen Krystallen aus; wendet man heisse Lösungen an, so ist die Ausscheidung noch viel beträchtlicher.

Calcium-Baryumdoppelsalz <sup>1)</sup>: Verliert bei 140° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.54 pCt.	20.9 pCt.
Ca <sup>2)</sup>	11.8 -	12.2 -

Die Krystalle sind optisch isotrop. Krystallform: reguläre Oktaëder (P. Groth).

Calcium-Strontiumdoppelsalz: Verliert bei 150° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Str	14.9 pCt.	14.4 pCt.
Ca	12.9 -	13.2 -

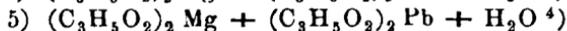
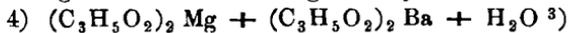
Die Krystalle haben das Aussehen von regulären Oktaëdern mit der Abstumpfung von 4 Ecken. Die Messung und optische Untersuchung zeigte jedoch, dass dieselben, trotz ihrer Aehnlichkeit mit den vorigen, tetragonale Pyramiden vom Axenverhältniss 1:1:0.9759, combinirt mit dem Prisma 2. Ordnung sind (Sansoni).

Calcium-Bleidoppelsalz: Verliert bei 140° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Pb	28.0 pCt.	28.5 pCt.
Ca	10.9 pCt.	11.0 - .

Isomorph mit dem Calcium-Strontiumsalz und ebenso ausgebildet. Axenverhältniss 1:1:0.9748 (Sansoni).

Die auffallende Thatsache, dass diese drei analog zusammengesetzten Salze in zwar sehr ähnlichen, aber verschiedenen Systemen angehörigen Formen krystallisiren, macht es wahrscheinlich, dass dieselben dimorph sind und dass das Baryumdoppelsalz in der beständigen Modification regulär, das Strontium- und das Bleidoppelsalz dagegen in der beständigen Modification tetragonal krystallisiren.



<sup>1)</sup> Nimmt man bei der Darstellung des Doppelsalzes einen Ueberschuss von propionsaurem Baryum, so krystallisirt zuerst das Doppelsalz aus, zuletzt das überschüssige, propionsaure Baryum.

<sup>2)</sup> Methode der Analyse: das Salz wurde geglüht, in Nitrate verwandelt und diese mit absolutem Alkohol getrennt.

<sup>3)</sup> Das Magnesiumsalz für sich ist nicht in Krystallen zu erhalten.

<sup>4)</sup> Das entsprechende Strontiumdoppelsalz ist nicht in ausgebildeten Krystallen erhaltbar.

**Magnesium-Baryumdoppelsalz** <sup>1)</sup>. Der Wassergehalt kann durch Gewichtsabnahmebestimmung nicht ermittelt werden, da ausser Wasser auch Säure fortgeht.

	Gefunden	Berechnet
Ba	28.8	29.1 pCt.
Mg	4.4	5.1 - .

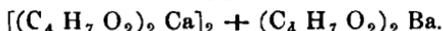
Die Krystalle sind optisch isotrop; einzelne sind schwach doppelbrechend in Folge von inneren Spannungen, ähnlich wie bei Kali-Alaun. Krystallform: regulär mit tetraëdrischer Hemiëdrie; Combination: Hexaëder, Dodecaëder, Pyramidentetraëder K (112)  $\frac{2O2}{2}$  und Tetraëder K (111)  $\frac{O}{2}$  (Sansoni).

**Magnesium-Bleidoppelsalz:**

	Gefunden	Berechnet
Pb	38.6	38.3 pCt.
Mg	3.7	4.4 - .

Die Krystalle verhalten sich optisch, wie das vorhergehende Salz. Krystallform: regulär (Hemiëdrie fraglich) Hexaëder mit Dodecaëder. Flächen von (112) und (111) waren hier nicht zu beobachten (Sansoni).

2. Die normale Buttersäure bildet ebenfalls, wie die Propionsäure, ein Calcium-Baryumdoppelsalz <sup>2)</sup>:



Verliert bei 140° nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet
Ba <sup>3)</sup>	18.9 pCt.	18.5 pCt.

Die Krystalle sind optisch isotrop. Krystallform: reguläre Oktaëder (P. Groth).

Es ist bemerkenswerth, dass nur die Propionsäure und die normale Buttersäure ein Calcium-Baryumdoppelsalz bilden und beide die gleiche Krystallform besitzen; alle übrigen Fettsäuren, die mir zugänglich waren, Essigsäure, Isobuttersäure, normale Valeriansäure, gewöhnliche Valeriansäure, normale Capronsäure, Isocapronsäure bilden keine entsprechenden Doppelsalze. Ameisensaures Calcium und Baryum krystallisiren in isomorphen Mischungen zusammen, ein Doppelsalz scheinen sie nicht zu bilden.

<sup>1)</sup> Nimmt man bei der Darstellung des Doppelsalzes einen Ueberschuss von propionsaurem Baryum, so krystallisirt zuerst das überschüssige, propionsaure Baryum aus, zuletzt das Doppelsalz.

<sup>2)</sup> Vgl. eine Notiz in Gmelin's Handbuch, org. Chem. II, 243. Die Componenten sind, wie bekannt, nicht in ausgebildeten Krystallen erhaltbar; das Doppelsalz dagegen krystallisirt sehr gut.

<sup>3)</sup> Calcium wurde nicht bestimmt.

Versuche, von der normalen Buttersäure auch ein Calcium-Strontium, Magnesium-Baryum, Magnesium-Strontium und Magnesium-Bleidoppelsalz zu erhalten, gaben negative Resultate, wohl aber wurde ein Calcium-Bleidoppelsalz in klaren, glänzenden Krystallen erhalten <sup>1)</sup>. Die Krystalle sind regulär: Hexaëder mit Dodekaëder und Oktaëder (Sansoni).

3. Von den Versuchen mit negativen Resultaten dürften folgende Erwähnung verdienen: Essigsäures Baryum bildet, wie bekannt, mit salpetersaurem Baryum ein Doppelsalz. Propionsäure bildet kein entsprechendes Doppelsalz; die Salze krystallisiren jedes für sich aus; ebenso bildet propionsäures Baryum mit Chlorbaryum kein Doppelsalz.

Essigsäures Calcium und Chlorcalcium bilden ein Doppelsalz; die Propionsäure bildet kein entsprechendes Doppelsalz.

Ameisensäures Baryum bildet mit ameisensäurem Kupfer, Zink und Cadmium Doppelsalze, die Propionsäure bildet keine entsprechenden Doppelsalze.

#### Doppelsalze mit zwei verschiedenen Fettsäuren.

Ich erhielt früher ein Doppelsalz von propionsäurem und essigsäurem Baryum von der Zusammensetzung  $[(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O]_4 + C_2H_3O_2Ba + H_2O$  <sup>2)</sup>. Eine Anzahl von Versuchen, noch andere Doppelsalze mit zwei verschiedenen Fettsäuren zu erhalten, gaben negative Resultate, mit Ausnahme von zweien.

In der Literatur findet sich eine kurze Angabe über ein Doppelsalz von ameisensäurem und essigsäurem Natrium <sup>3)</sup>. In der That erhielt ich aus vermischten Lösungen beider Salze (gleiche Molekülverhältnisse) Krystalle, deren Form keinerlei Beziehung zu den Krystallformen der Componenten hat.



H<sub>2</sub>O-verlust bei 150°

gef. 20.5 pCt. <sup>4)</sup>

ber. 19.4 pCt.

Na-gehalt des getrockneten Salzes

gef. 30.8 pCt.

ber. 30.7 pCt..

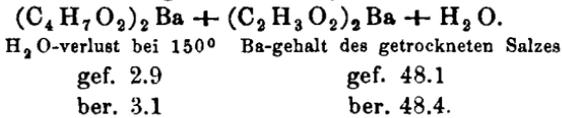
<sup>1)</sup> Das Calcium-Bleidoppelsalz ist schwierig in klaren Krystallen erhaltbar. Das Material reicht zur Zeit nicht aus, um die Zusammensetzung mit Schärfe anzugeben; doch habe ich festgestellt, dass es nicht analog dem Calcium-Baryumsalz zusammengesetzt ist; es enthält Krystallwasser und das Molekülverhältniss ist zweifellos ein anderes.

<sup>2)</sup> In Bezug auf dieses Doppelsalz dürfte folgender Versuch nachträglich Erwähnung verdienen: Nimmt man gleiche Molekülverhältnisse, so krystallisirt zuerst das Doppelsalz aus und zuletzt das überschüssige essigsäure Baryum.

<sup>3)</sup> Vgl. neues Handwörterbuch III, 160.

<sup>4)</sup> Mit Berücksichtigung des Umstandes, dass das Salz zerfliesslich ist, dürfte die Wasserbestimmung befriedigend genau sein.

Krystallsystem: monosymmetrisch  $a : b : c = 2.101 : 1 : 0.617$ ,  $\beta = 86^\circ 21'$  (Schwebel). Ausserdem erhielt ich ein Doppelsalz von isobuttersaurem und essigsauerm Baryum:



Die Krystallform ist derjenigen des Doppelsalzes von propionsaurem und essigsauerm Baryum ausserordentlich ähnlich, obwohl die Zusammensetzung nicht analog ist.

Es wurden auch die Componenten krystallographisch und chemisch untersucht:

Isobuttersaures Baryum,  $(C_4H_7O_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ .

H <sub>2</sub> O-verlust bei 150°	Ba-gehalt des getrockneten Salzes <sup>1)</sup>
gef. 2.7 pCt.	gef. 44.23 pCt.
ber. 2.8 -	ber. 44.05 -

Krystallsystem: monosymmetrisch  $a : b : c = 2.2871 : 1 : 3.8542$ ,  $\beta = 52^\circ 51'$  (Sansoni).

Essigsaueres Baryum  $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$ .

H <sub>2</sub> O-verlust bei 140°	Ba-gehalt des getrockneten Salzes
gef. 6.4 pCt.	gef. 53.6 pCt.
ber. 6.6 -	ber. 53.7 -

Krystallsystem: asymmetrisch  $a : b : c = 0.9394 : 1 : 0.6522$ ,  $\alpha = 74^\circ 46'$ ,  $\beta = 107^\circ 31'$ ,  $\gamma = 109^\circ 40'$  (Shadwell).

Die ausführliche Abhandlung mit den krystallographischen Details erscheint in Groth's Zeitschrift für Krystallographie.

Strassburg, Privatlaboratorium.

### 328. J. M. Crafts: Einige Bemerkungen über die Dampfdichte des Jods.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Soeben publicirte Hr. V. Meyer<sup>2)</sup> eine neue Serie von Dampfdichtebestimmungen des Jods, in welchen er einer Vergleichung Rechnung trägt, die zwischen seiner Art und Weise des Operirens und derjenigen gemacht worden war, der sich Fr. Meier und ich bedient hatten. Wir haben zwei Reihen von Resultaten erhalten, von denen die

<sup>1)</sup> Markownikoff hielt das Salz für wasserfrei; er erhielt jedoch 0.75 und 0.57 pCt. zu wenig Ba (Ann. Chem. Pharm. 188, 370).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1010 und 1103.