

haltigem Gase Arsen an und zwar in einer nicht absolut unlöslichen Form, so wird man mittelst eines arsenhaltigen Schwefelwasserstoffgases aus Salzsäure das in dieser enthaltene Arsen nicht nur nicht völlig entfernen können, sondern man wird im Gegentheil die Säure noch mehr damit verunreinigen.

Braunschweig, 1. December 1883.

#### 514. A. Hölzer: Zur Darstellung der Glycolsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Heft 14 dieser Berichte, S. 2814 giebt Hr. Kiliiani eine neue Methode zur Darstellung der Glycolsäure, welche auf Oxydation des Glycerin's beruht. Da ich mich seit einiger Zeit damit beschäftigt habe, die Methoden zur Darstellung der Glycolsäure zu prüfen, sowie die Salze der Glycolsäure nochmals zu untersuchen, erlaube ich mir, schon jetzt eine Methode zur Darstellung der Glycolsäure mitzutheilen, nach welcher ich grosse Mengen schön krystallisirter Säure hergestellt habe.

Von den drei Hauptwegen zur Darstellung der Glycolsäure,

- 1) durch Verseifen von Monochloressigsäure,
- 2) durch Reduktion von Oxalsäure,
- 3) durch Oxydation von Kohlenhydraten

habe ich den ersten gewählt, jedoch führe ich die Verseifung in anderer Weise aus, als dies bisher geschah. Aus der Chloressigsäure erhält man durch Kochen mit Wasser Glycolsäure, diese Methode hat jedoch den Uebelstand, dass die entstehende Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwer aus der Glycolsäure zu entfernen ist und dadurch die Glycolsäure nicht krystallisirt.

An Stelle von Wasser kann man auch zur Verseifung der Monochloressigsäure Kalihydrat resp. Natronhydrat oder die Oxyhydrate der alkalischen Erdmetalle benutzen. Beide Methoden haben starke Uebelstände. Verseift man mit Kalilauge und scheidet man aus dem entstandenen Gemisch von Chlorkalium und Kaliumglycolat die Glycolsäure durch Chlorwasserstoffsäure ab, so ist es schwierig die grossen Mengen Chlorkalium von der Glycolsäure zu trennen. Man muss zu diesem Zweck sehr stark eindampfen, um möglichst viel Chlorkalium zum Auskrystallisiren zu bringen, es macht aber dann die Trennung des Chlorkaliums von der stark concentrirten Glycolsäure Schwierigkeiten und ist mit grossen Verlusten verknüpft. Man hat gewiss öfter

versucht, diesem Gemenge die Glycolsäure durch Aether zu entziehen, es ist dies eine wenig lohnende Arbeit, da eine wässrige Lösung von Glycolsäure nur sehr wenig Säure an Aether abgibt. Auf der Unkenntniss dieser Thatsache glaube ich, beruhen die schlechten Ausbeuten, die beim Arbeiten nach der genannten Methode erhalten wurden.

Verseift man Monochloressigsäure mit Aetzkalk, so erhält man hauptsächlich Diglycolsäure neben Glycolsäure und wird somit eine schwierige Trennung beider nöthig.

Nach folgender Methode erhält man reine Glycolsäure bei guter Ausbeute.

500 g Monochloressigsäure werden in 4 L Wasser gelöst und diese Lösung mit 560 g sehr fein pulverisirtem Marmor versetzt. Die ganze Masse wird in einem Kolben mit Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Beim Zusatz des Kalkcarbonats löst sich ungefähr die Hälfte desselben schon in der Kälte, die andere Hälfte löst sich beim Erhitzen, welches so lange fortgesetzt werden muss, bis die Kohlensäureentwicklung gänzlich aufgehört hat. Es ist hierzu nöthig 2—3 Tage zu erhitzen. Hat die Kohlendioxydentwicklung aufgehört, so erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei und es lassen sich meist drei, bisweilen nur zwei Schichten von Krystallen unterscheiden.

Die obere Hauptschicht besteht aus äusserst feinen, weissen, mikroskopischen haarartigen Krystallen von wasserhaltigem Calciumglycolat  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Darunter befindet sich eine Schicht von kleinen Krystallen, die unter dem Mikroskop betrachtet als kleine sechsseitige Säulen erscheinen, es ist dies wasserfreies Calciumglycolat  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ . Diese Schicht tritt nicht immer auf. Die unterste Schicht erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen regulären Octaëdern mit abgestumpften Ecken zusammengesetzt, es ist dies ein Doppelsalz von Chlorcalcium und Calciumglycolat,  $\text{CaClC}_2\text{H}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Aus den beiden letztgenannten Salzen erhält man das wasserhaltige Calciumglycolat durch Kochen mit Wasser. Das wasserfreie Salz löst sich in kochendem Wasser, aus dieser Lösung krystallisirt dann wasserhaltiges Salz aus. Das Doppelsalz wird beim Behandeln mit Wasser in Calciumglycolat und Chlorcalcium zerlegt.

Man stellt aus den beiden Salzen das wasserhaltige Calciumsalz her, um mit einer grossen Menge einer einheitlichen Substanz zu arbeiten. Zu diesem Zweck wird der Kolben wieder erwärmt, bis das wasserhaltige Salz gelöst ist, dann wird filtrirt und der Rückstand mehrmals mit Wasser gekocht. Die Filtrate werden vereinigt. Man erhält auf diese Weise eine grosse Quantität Lösung von Calciumglycolat, welches in einigen Tagen auskrystallisirt ist. Die Krystall-

masse vermag sehr viel Wasser und Mutterlauge mechanisch einzuschliessen; man entfernt die wässrige Chlorcalciumlösung, indem man die ganze Masse auf ein Tuch bringt, die Flüssigkeit nach Möglichkeit ausdrückt und dann mit der Presse stark presst. Man erhält so feste, harte Presskuchen, dieselben enthalten aber noch immer etwas Chlorcalcium; um sie von demselben zu befreien, zerbröckelt man die Masse und rührt dieselbe mit dem gleichen Gewicht Wasser an. Man erhält auf diese Weise nach einiger Zeit einen steifen Brei, den man wieder durch Pressen von der Chlorcalciumlösung befreit. Diese Operation wird so oft wiederholt bis nur noch Spuren von Chlorwasserstoffsäure durch Silberlösung angezeigt werden; hat man eine gute Presse zur Verfügung, so genügen zwei solcher Reinigungen vollkommen.

Auf diese Weise habe ich aus 500 g Chloressigsäure 495 g Calciumglycolat erhalten, d. h. 66.3 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Um aus dem lufttrockenen Calciumglycolat die Glycolsäure abzuscheiden zu können, ist es nothwendig, durch genaue Kalkbestimmungen die Menge der zur Abscheidung der Glycolsäure nöthigen Oxalsäure zu bestimmen. Diese Bestimmungen müssen sehr genau gemacht werden, da ein Ueberschuss an Oxalsäure das Krystallisiren der Glycolsäure verhindern kann. Man scheidet die Glycolsäure ab, indem man die berechnete Menge Oxalsäure in die kochende Lösung des Calciumglycolats in kleinen Mengen unter Umrühren einträgt. Die wässrige Lösung wird dann durch Filtriren vom Calciumoxalat getrennt und auf dem Wasserbade eingedampft. Man dampft soweit ein, bis ein Tropfen der Lösung auf einer kalten Glasplatte anfängt zu krystallisiren oder wenn dies nicht sofort geschieht, doch nach weiterem ganz geringem Erwärmen der Glasplatte die Krystallisation eintritt. Ist die Glycolsäurelösung soweit eingedampft, so lässt man dieselbe abkühlen und bringt von dem krystallisirten Präparat einige Krystalltheilchen in die Flüssigkeit. Die Masse krystallisirt dann ziemlich schnell in dünnen blättchenartigen Krystallen von schöner weisser Farbe. Dampft man nicht so weit ein und stellt man die Lösung einige Tage über Schwefelsäure, so erhält man feste, durchsichtige, bis zu 1.5 cm grosse Krystalle. Die so erhaltenen Krystalle befreit man von Mutterlauge, indem man dieselben auf einen Trichter bringt, dessen Abfluss mit einigen grösseren Krystallen verdeckt ist, welche das Durchfallen der kleineren verhindern. Den Trichter steckt man in eine Flasche und setzt Flasche und Trichter unter einen Schwefelsäure-Exsiccator. Auf diese Weise erhielt ich aus 495 g Calciumglycolat 215 g sehr schön krystallisirte Glycolsäure, 74.9 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Hr. Dr. Henniges hatte die Freundlichkeit, die Krystallform zu bestimmen und fand, dass die Krystalle zum rhombischen System gehören, über diese Bestimmungen werde ich bei Veröffentlichung der ganzen Arbeit ausführlich berichten.

Das Kalksalz habe ich mehrfach hergestellt und oft analysirt, ich glaube, dass das lufttrockene Salz nach der Formel  $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$  zusammengesetzt ist. Dieses Salz verlangt 21.38 pCt. CaO, viele Analysen ergaben einen zwischen 20.55 pCt. und 21.52 pCt. schwankenden Gehalt an CaO, je nachdem das Salz längere oder kürzere Zeit an der Luft gelegen hatte.

Die Analysen dreier in oben beschriebener Weise hergestellter Präparate gaben:

	A.	B.	C.
CaO	20.55	21.07	21.46 pCt.
CaO	20.73	21.16	21.52 »
CaO	20.84	—	— »
CaO	20.74	—	— »

Berechnet für  $Ca(C_2H_3O_3) + 4H_2O$  21.38 pCt. CaO.

Die Angaben über dieses Salz sind sehr verschieden, man hat demselben einen Wassergehalt von 1, 2, 3, 4,  $4\frac{1}{2}$  und 5 Molekülen zugeschrieben, ich glaube, diese Verschiedenheiten sind darauf zurückzuführen, dass das Salz häufig vor der Analyse über Schwefelsäure oder im Vacuum getrocknet worden ist, ich habe mich aber überzeugt, dass das Salz über Schwefelsäure fortwährend Wasser verliert.

Das oben erwähnte krystallisirte wasserfreie Salz gab bei der Analyse folgenden Kalkgehalt:

	Gefunden	Berechnet
CaO	29.74	29.47 pCt.
CaO	29.70	— »
CaO	29.79	— »

Die Analyse des Doppelsalzes lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
CaO	27.45	27.12	27.19	27.38 pCt.
Cl	17.46	17.52	17.53	17.36 »

Die erhaltene Glycolsäure hat den Schmelzpunkt  $78^{\circ}C$ .

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	31.73	31.58 pCt.
H	5.52	5.26 »

Göttingen, Agricultur-chemisches Laboratorium.