

531. Theod. Salzer: Ueber den Krystallwassergehalt der bernsteinsauren Kaliumsalze.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Richtigkeit der seitherigen Angaben über den Krystallwassergehalt der bernsteinsauren Kaliumsalze  $K_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$  und  $KHC_4H_4O_4 + 2H_2O$  wurde von mir bezweifelt, weil weitaus die meisten neutralen Salze mehr Krystallwasser binden können als die zugehörigen sauren Salze; ausserdem wollte ich erfahren, ob nicht das neutrale bernsteinsaure Kalium mehr Wasser aufnehmen könne oder müsse als neutrales malonsaures und isobernsteinsaures Kalium<sup>1)</sup> (Vorl. Mittheilung hierüber s. Ann. Chem. Pharm. Bd. 211, S. 13 und Pharm. Zeitg. 1881—1883). Hierdurch zu einer Wiederholung der betreffenden Analysen veranlasst, kann ich als Ergebniss derselben mittheilen, dass in der That neutrales bernsteinsaures Kalium ein Molekül Wasser mehr bindet, als bis jetzt angenommen wurde.

Das neutrale Salz wurde von Döpping in undeutlichen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen erhalten, welche bei 100° C. 15.6 resp. 16.8 pCt. Wasser verloren, bei 200° C. keinen weiteren Gewichtsverlust mehr erlitten und deshalb die Formel  $K_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$  (neu) erhielten (siehe Ann. Chem. Pharm. Bd. 47). Bald darauf theilte Fehling (ebendas. Bd. 49) mit, dass er neutrales bernsteinsaures Kalium in luftbeständigen, dünnen, rhombischen Tafeln erhalten habe, welche bei 100° C. 4.2 resp. 4.8 pCt. Wasser verloren und denen deshalb die Formel  $K_2C_4H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  zukäme; aus der Mutterlauge wäre ein anderes hygroskopisches Salz in nicht so deutlichen Krystallen erhalten worden. (Der Bericht über diese Arbeiten in der IV. Auflage von Gmelin's Handbuch kann Missdeutungen veranlassen.)

Ich erhielt das Salz durch sorgfältige Neutralisation von reiner Bernsteinsäure mit reinem (bez. natriumfreiem) kohlensaurem Kalium und starkes Eindampfen in dünnen, zerfliesslichen Täfelchen (I und II), mittelst des Exsiccators aber leicht in grösseren Krystallen (III und IV) (sämmtlich bei Zimmertemperatur).

Hr. Prof. K. Haushofer in München hatte die Güte, die Krystalle zu untersuchen, und schreibt darüber:

›Rhombisch: a : b : c = 0.5399 : 1 : 0.9610.

Beobachtete Flächen:  $\infty P(p)$ ,  $oP(c)$ ,  $\check{P}\infty(r)$ ,  $\infty\check{P}\infty(b)$ .

<sup>1)</sup> Die Zahl der Wassermoleküle der Calciumsalze dieser Säurereihe steht in einfacher Beziehung zu der Zahl der Zwischenglieder zwischen den beiden Carboxylen.

	Gemessen	Berechnet
b : p =	*118.22°	—
b : r =	*133.33°	—
p : p =	123.22°	123.16° (vorn)
p : p =	56.38°	56.44° (über b)
r : c =	136.0°	136.7°
r : r =	91.50°	92.14°
p : s =	108.45°	109.14°

Ebene der optischen Axen das Brachypinakoid  $\infty \check{P} \infty$ ; erste Mittellinie der Verticalaxe.«

Das zu den Analysen bestimmte neutrale bernsteinsaure Kalium wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier und etwa halbstündiges Einlegen in den Exsiccator getrocknet, dann anfangs bei 50° C. (indem sonst das Salz in seinem Krystallwasser schmilzt), zuletzt bei 150° C. entwässert; ein Molekül Wasser erscheint fester gebunden als die beiden andern, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

0.706 g verloren in 1 Std. bei einer Temperatur von 50° C.	0.035 g Wasser	
und ferner	» » » » »	» 100° C. 0.031 g »
» » » » »	» » » » »	» 100° C. 0.024 g »
» » » » »	» » » » »	» 100° C. 0.010 g »
» » » » »	» » » » »	» 100° C. 0.008 g »
» » » » »	» » » » »	» 130° C. 0.042 g »
» » » » »	» » » » »	» 130° C. 0.005 g »
» » » » »	» » » » »	» 150° C. 0.000 g »

Neutrales bernsteinsaures Kalium:

	Berechnet		I.	Gefunden			
				II.	III.	IV.	pCt.
K <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	194	78.23	—	—	—	—	»
3 H <sub>2</sub> O	54	21.77	21.8	21.6	21.8	21.9	»
	248	100.00					

Die Frage, ob das neutrale bernsteinsaure Kalium auch mit 2 Molekülen Wasser nach Döpping oder mit 1½ Molekülen Wasser nach Fehling krystallisiert, kann ich natürlich nicht unbedingt verneinen; doch dürfte zu berücksichtigen sein, dass Döpping ausgebildete Krystalle zur Analyse nicht verwenden konnte; ausserdem ist einigermaßen auffallend, dass die erste Krystallisation von Fehling's Salz selbst nach der Entwässerung so wenig hygroskopisch gewesen sein soll, was mit allen anderen Beobachtungen nicht übereinstimmt<sup>1)</sup>.

Was nun das saure bernsteinsaure Kalium betrifft, so sind auch hierüber die Angaben Döpping's und Fehling's verschieden: es

<sup>1)</sup> Sollte Fehling ein Salz K<sub>3</sub>H(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gehabt haben?

stellt nach Döpping durchsichtige, sechsseitige Säulen des ein- und zweigliedrigen Systems dar, welche an der Luft verwittern und bei 100° C. 2 Moleküle Krystallwasser verlieren, während es nach Fehling wasserfrei krystallisiren soll. Ich erhielt bei einer ersten Darstellung, wahrscheinlich weil etwas zu viel Säure verwendet worden, nur wasserfreies Salz, welches jedoch nach dem Ergebniss von Titrirungen mittelst Normalalkali mit Fehling's übersaurem Salz  $\text{KH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  vermischt schien; ein Auslesen der betreffenden Krystalle war mir nicht möglich. Bei einer zweiten Darstellung wurde ein Säureüberschuss sorgfältig vermieden und grosse Krystalle des rasch verwitternden Döpping'schen Salzes erhalten, welche bei 100° C. getrocknet genau 18.7 pCt. Wasser verloren, entsprechend der Formel  $\text{KH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

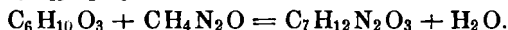
Worms, den 18. December 1883.

### 532. Robert Behrend: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigäther.

(Eingegangen am 22. December.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Harnstoff und Acetessigäther vereinigen sich bei 100—110° unter Wasserabspaltung zu einer Verbindung, welcher nach den Analysen die Formel  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  zukommt.



Man erhitzt gleiche Moleküle Harnstoff und Acetessigäther im Oelbade einige Stunden auf die angegebene Temperatur und behandelt das Produkt mit Wasser. Die neue Verbindung bleibt ungelöst zurück und wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus Aether umkrystallisirt. Aus letzterem scheidet sie sich beim Verdunsten in Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 147° liegt. In Wasser ist der Körper wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt 10—20 pCt. des Acetessigäthers.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
C	48.6	48.8 pCt.
H	7.1	7.0 »
N	16.7	16.3 »

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren tritt Zersetzung ein unter Bildung von Harnstoff und den Zersetzungsprodukten des Acetessigäthers.