

## 418. Th. Salzer: Ueber das Krystallwasser.

(Eingegangen am 12. August.)

In Bd. 27, S. 1911 dieser Berichte sagte Hr. B. Kosmann, »dass er der erste gewesen, welcher dem sogen. Krystallwasser als einem *asylum ignorantiae* seine richtige Stellung angewiesen, d. h. es einfach aus der Wissenschaft hinausgewiesen hat«.

Demgegenüber glaube ich zeigen zu können, dass es an der Zeit ist, das Krystallwasser erst recht in die Wissenschaft einzuführen, weil es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die früher von mir zusammengestellten Regeln <sup>1)</sup> und Regelmässigkeiten auf die gleiche innere Ursache zurückgeführt werden können.

Wenn eine zweibasische Säure durch ein zweiwerthiges Metallatom gesättigt wird, so wird die dabei nothwendige Ringschliessung je nach Lage der beiden elektronegativen Hydroxylgruppen nur eine geringe oder eine stärkere Spannung bedingen. Ist die Spannung so gross, dass sie mit der Krystallbildung unvereinbar ist, so scheint es mir wohl möglich, dass diese Spannung durch Aufnahme von Krystallwassermolekülen beseitigt werden kann und dass die Wassermoleküle als Träger der chemischen »fliessenden« Affinität in der Verbindung festgehalten werden, ähnlich wie der Strom eines Hufeisenmagneten durch eine grössere Zahl kleiner Eisentheile geschlossen werden kann und diese schwebend erhält. Ist die Spannung so gross, dass die Salzbildung überhaupt unmöglich wäre, so treten die Wassermoleküle als sogen. Halhydratwasser ein.

Diese Annahme verlangt, dass die Zahl der aufnehmbaren Wassermoleküle wächst mit der Zahl der in dem Salze anzunehmenden Beziehungen zwischen elektronegativen und positiven Gruppen; letztere Zahl ist aber in den meisten Fällen für das neutrale Salz am grössten; hierdurch werden meine Regeln I, II, III und IV genügend begründet; sie sind auch für die als einwerthig betrachteten Alkalimetalle gültig, weil sich mehrere Metallatome meistens nicht unmittelbar an das Säuremolekül werden anlagern können; z. B. haben wir deshalb einerseits die Salzformeln:  $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ , und andererseits  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Als weitere Folgerung meiner Annahme ergibt sich dann ein Theil der Regel V (die krystallinischen Salze der Benzolderivate, in welchen zwei negative Gruppen wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulfoxyl oder Nitroyl in der Orthobeziehung zu einander stehen, binden nicht so viel Krystallwasser als die isomeren Salze der betr. Parasäuren); sie erklärt leicht, weshalb z. B. orthophtalsaures Calcium weniger

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 233, 1.

Wasser bindet als das Parasalz; sie würde das Gleiche für die betr. Alkalisalze nur dann verlangen, wenn die Alkalimetalle bei der Salz- bildung mehrwerthig auftreten. Es muss noch dahingestellt bleiben, ob die Annahme auch zur Erklärung der Thatsache genügt, dass die paranitrobenzoësauren Salze mehr Wasser binden als die Orthosalze; diese Erscheinung könnte nämlich auch durch die später zu erwähnen- den Einflüsse bedingt sein.

Als Verallgemeinerung jenes Theils der Regel V ist Regel VI aufzustellen: Die Zahl der Wassermoleküle in neutralen zweiwerthigen Metallsalzen von zweibasischen organischen Säuren wächst mit der räumlichen Entfernung der beiden Carboxyle von einander. Ihre Gültigkeit wird bewiesen durch die phtalsaurigen Salze, durch die Salze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  und durch die isomeren Salze der in maleinöider und fumaröider Form auftretenden Säuren; sie kann wahrscheinlich auch auf die Alkalisalze ausgedehnt werden, aber die Beweisführung muss sich mehrfach auf die Kalksalze beschränken. (Man vergleiche z. B. die Oxalate und Succinate.)

Früher hatte ich bereits darauf hingewiesen, dass Calciumoxalat gewöhnlich 1 Mol., das Malonat 2 Mol., das Succinat 3 Mol. und das Glutarat 4 Mol. Wasser binden; wenn nun das Adipinat nicht 5 Mol. sondern 1 Mol. Wasser bindet, so hat doch Wislicenus<sup>1)</sup> unter- dessen gezeigt, dass in der Adipinsäure die Carboxyle nahe bei einander liegen müssen, weil die Säure zur Anhydridbildung sehr ge- neigt ist; für die Pimelinsäure, deren Calciumsalz gleichfalls nur 1 Mol. Wasser enthält, hat Willstätter<sup>2)</sup> die ähnliche Lagerung durch die leichte Ueberführung der Säure in Cyclopentendicarbonsäure nachgewiesen.

V. Meyer und Auwers haben aus der erleichterten Anhydrid- bildung geschlossen, dass die Carboxyle der Malonsäure näher zu- sammengedrängt werden, wenn Alkyl an die Stelle des (Kern-) Wasserstoffs tritt; thatsächlich enthält malonsaures Calcium 2 Mol., methyl- wie äthyl- und butylmalonsaures Calcium nur 1 Mol. Wasser, während diäthylmalonsaures Calcium wasserfrei krystallisirt.

Bei jenen Säuren dieser Reihe, bei welchen freie Rotation der Kern-Kohlenstoffatome angenommen wird, würde die Lage der Carb- oxyle eine wechselnde sein, muss aber bei der Salz- bildung in der maleinöiden oder fumaröiden Form festgelegt werden; die erstere Form scheint wenigstens für die Calciumsalze durchaus nicht immer die begünstigte zu sein.

Vergleicht man die maleinsauren Salze mit den fumarsauren, so ergibt sich, dass erstere vielfach nur schwierig krystallisiren und

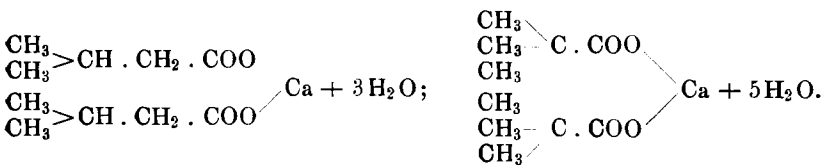
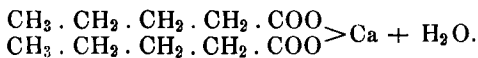
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 309.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 655.

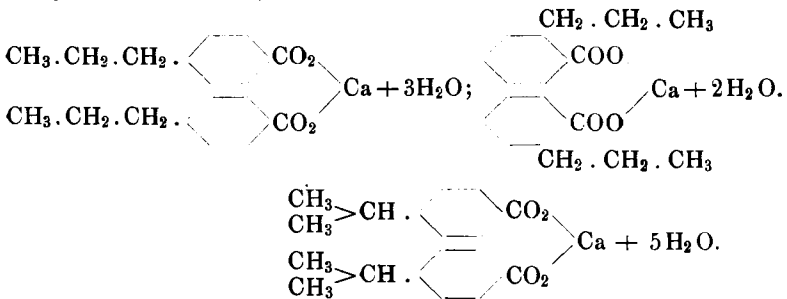
kein oder wenig Wasser binden, während letztere durchgängig 3 Mol. Wasser enthalten (maleinsaures Calcium ist wasserfrei). In Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Säuren in der Wärme giebt die Itaconsäure wasserarme, die Citraconsäure wasserreichere und die Mesaconsäure die wasserreichsten Baryum- und Calcium-Salze.

Das Calciumsalz der maleinoïden Trimethylen-dicarbonensäure krystallisirt wasserfrei, jenes der fumaroïden Säure bindet  $4\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Das maleinoïde symm. diphenylbernsteinsaure Baryum bindet 2 oder 4, das fumaroïde Salz 7 Mol. Wasser.

Die früher von mir erwähnten Regelmässigkeiten im Wassergehalt der fettsauren Salze lassen sich leicht auf Regel VI zurückführen, wenn man annimmt, dass hier die beiden einbasischen Säuremoleküle auf einer Seite des Metallatoms liegen; die Salze binden dann um so mehr Wassermoleküle, je mehr die Carboxyle in Folge der Atomgruppierung auseinander gedrängt werden, z. B. die Salze  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$ :



Bei den einbasischen aromatischen Säuren wird in scharfem Gegensatz zu den aliphatischen Säuren durch Eintritt von einem Alkyl in der Nähe des Carboxyls der Wassergehalt des Calciumsalzes herabgedrückt; es ist dies leicht erklärlich, wenn man die doch sehr wahrscheinliche Annahme macht, dass sich die Alkyle nach aussen legen und dann ähnlich wie in der Malonsäure wirken. Dafür, dass die Isoalkyle in der Parastellung ähnlich wie bei den normalen Fettsäuren wirken, kann nur ein Beispiel angeführt werden: wir hätten für  $(\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ca}$ :



Aehnlich den Alkylen wirkt ausser Hydroxyl u. a. auch die Nitrogruppe, es könnte also der betr. Theil der Regel V auch auf die

Verschiedenartigkeit der Raumerfüllung zurückgeführt werden; man hat *o*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 2H<sub>2</sub>O und *p*-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca + 8H<sub>2</sub>O.

Ueber den Einfluss der Hydroxylgruppe, wie über den Wassergehalt der Calciumsalze ungesättigter aliphatischer Säuren werde ich an anderem Orte etwas ausführlicher berichten, denn das Gesagte wird hier genügend gezeigt haben, dass die Wasser bindende Kraft der Salze abhängig ist von Zahl und Lagerung der elektropositiven und negativen Atome oder Atomgruppen innerhalb des Salz-moleküls und von der Art der Raumerfüllung des Säuremoleküls; dass also auch die Menge des Krystallwassers Einblicke in die Constiution der Salze ermöglichen muss.

Worms, im August 1895.

#### 419. H. Künne: Zur Kenntniss der Amidoketone der Fettreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

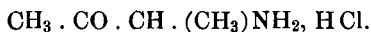
(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor Kurzem haben Gabriel und Pinkus<sup>1)</sup> gezeigt, dass man aus Isonitrosoaceton CH<sub>3</sub>.CO.CH:NOH, das Amidoaceton, CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten kann.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich das Isonitrosoäthylmethylketon, CH<sub>3</sub>.CO.C(:NOH).CH<sub>3</sub>, und das Isonitrosobutylmethylketon, CH<sub>3</sub>.CO.C(:NOH).C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> einer ähnlichen Behandlung unterzogen und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

##### I.

Amidoäthylmethylketonchlorhydrat,



In eine Lösung von 50 g Zinnchlorür in 70 ccm rauchender Salzsäure (d = 1.19) wurden allmählich unter Umschütteln 9 g Isonitrosoäthylmethylketon, CH<sub>3</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>):NOH, welches man nach der Vorschrift von V. Meyer und J. Züblin<sup>2)</sup> bereitet hat, eingetragen und die dabei eintretende Erwärmung durch Kühlung gemässigt. Vor dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erwärmte man die klare Lösung zur Ueberführung des Zinntetrachlorids in Zinndichlorid mit etwa 25 g Zinn 15 Minuten lang auf dem Wasserbade und verdünnte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 323.