

Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren.

Von **Adolf Lieben.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. December 1880.)

In einer gemeinsam mit Herrn Dr. G. Janeczek ausgeführten Arbeit über normalen Hexylalkohol und Önanthylsäure haben wir die gelegentliche Beobachtung gemacht, dass Capronaldehyd beim Aufbewahren eine Veränderung erleidet, wodurch er einen höheren Siedepunkt annimmt und die Eigenschaft erlangt, mit Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung zu liefern. Bei näherer Prüfung überzeugten wir uns, dass die Verbindung neben Chlorcalcium Capronsäure enthält, die offenbar durch Oxydation aus Capronaldehyd entstanden ist, und fanden nun weiter, dass ebenso wie Capronsäure, auch Ameisensäure, Essigsäure, Butter-säure, Valeriansäure im Stande sind, krystallinische Verbindungen mit Chlorcalcium einzugehen, dass es sich also hier allem Anschein nach, um eine bisher unbemerkte allgemeine Eigenschaft der fetten Säuren handelt.¹

Der Gegenstand schien interessant genug, um ihn weiter zu verfolgen, doch stellte sich bald heraus, dass die Reindarstellung und Analyse der erwähnten Verbindungen erhebliche Schwierigkeiten bietet, so dass eine Anzahl dahin gerichteter Versuche, die ich theils allein, theils noch in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Janeczek ausführte, nicht zum Ziele führten. Nachdem inzwischen Dr. Janeczek, mit dem ich die Arbeit gemeinsam unternehmen wollte, vor drei Jahren mein Laboratorium verlassen hat, war ich bemüssigt, die Untersuchung allein durchzuführen und will nun, ehe ich zur Darlegung der erhaltenen Resultate schreite, einige Eigenschaften der zu beschreibenden Verbindungen vorher besprechen und auf die Bedingungen aufmerksam machen, von deren Einhaltung die Richtigkeit der Resultate bei der

¹ Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch., (II), LXXV. Bd., p. 345, auch Liebig's Annalen, 187, p. 132.

Darstellung und Analyse abhängt. Dabei will ich mich vornehmlich auf das Verhalten der Buttersäure zum Chlorcalcium beschränken, das ich eingehend untersucht habe.

1. Die Verbindungen, um die es sich hier handelt, sind schön krystallisirt und können unter Umständen in ziemlich grossen Krystallen erhalten werden, dabei sind sie jedoch ausnehmend hygroskopisch und zerfliessen fast augenblicklich, sobald sie mit der Atmosphäre in Berührung kommen. Selbstverständlich müssen daher alle Manipulationen in Gegenwart gewöhnlicher Luft möglichst vermieden werden und ist es nicht zulässig in der sonst üblichen Weise die Krystalle zwischen Filterpapier auszupressen, um sie von anhängender Mutterlauge zu befreien; denn dabei wird Wasser aus der Atmosphäre aufgenommen, die Verbindung mehr oder minder zerlegt, und frei gewordene Säure an das Papier abgegeben.

2. Auf Beseitigung der den Krystallen anhängenden, oft ziemlich dickflüssigen, Mutterlauge muss möglichst Bedacht genommen werden, da die Mutterlauge in vielen Fällen eine ganz andere Zusammensetzung hat, als die ausgefallenen Krystalle. Es ist daher nothwendig, die Krystalle auf geeignete Art zu waschen, und zwar lässt sich hiefür zweckmässigerweise nur die Säure verwenden, die selbst einen Bestandtheil der Krystalle bildet, also Buttersäure zum Waschen der Buttersäure-, Capronsäure zum Waschen der Capronsäure-Verbindung u. s. w. Durch andere Lösungsmittel wird Zersetzung der Krystalle herbeigeführt. Übrigens muss auch beim Waschen mit der zugehörigen Säure darauf geachtet werden, dass dieselbe vollkommen trocken ist, und ferner, dass eine genügende Auswaschung durch möglichst wenig Säure erreicht wird, denn die Krystalle sind in der Säure ziemlich löslich.

3. Die gewaschenen Krystalle können von anhängender Säure und Mutterlauge weder durch Erhitzen (wodurch Zersetzung eintritt), noch auch durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk oder einem Gemisch von Kalk und Chlorcalcium befreit werden, denn es verdunstet im letzterem Falle nicht nur die mechanisch-adhärende, sondern auch (wenigstens theilweise) die der Verbindung angehörende Säure, sowie das eventuell der Verbindung angehörende Krystallwasser. Einen Zeitpunkt,

in welchem die anhängende Säure abgedunstet, die krystallinische Verbindung aber noch intact geblieben ist, gibt es nicht.

Da anderseits ein Auspressen der Krystalle zwischen Filterpapier aus den sub 1 angegebenen Gründen nicht wohl thunlich ist, so habe ich mich zum Absaugen der mittelst Säure gewaschenen Krystalle poröser Thonplatten bedient, die über Schwefelsäure unter einer wohl schliessenden Glocke lagen und schon vor Aufnahme der Krystalle getrocknet worden waren. Nach etwa zweitägigem Liegen auf der Thonplatte wurden die vollständig trockenen Krystalle möglichst rasch in eine Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel übertragen, die dann geschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurde. Bei der Operation des Übertragens in die Flasche, wie rasch man sie auch ausführen mag, lässt sich freilich die Berührung mit der Atmosphäre und daher das Anziehen von etwas Feuchtigkeit nicht ganz vermeiden. Der dadurch entstehende Fehler ist jedoch gering, besonders wenn man mit einermassen erheblichen Mengen Substanz arbeitet, auf die sich die angezogene Feuchtigkeit vertheilt.

Die vorstehend sub 1, 2, 3 besprochenen Vorsichtsmassregeln beziehen sich auf die Behandlung der bereits als rein vorausgesetzten Verbindung, um dieselbe von der Mutterlauge zu trennen und in den Zustand zu bringen, der für Vornahme der Analyse erforderlich ist. Es wird jedoch gut sein, auch über die Darstellung solcher Verbindungen einige Bemerkungen vorauszuschicken.

Wenn man eine Stange frisch geschmolzenen Chlorcalciums in eine fette Säure taucht, so erscheinen nach einiger Zeit Kryställchen, theils an der Stange, theils an der Oberfläche der Flüssigkeit, die allmählig eine dickliche Consistenz annimmt. Manchmal hüllt sich auch die Stange in weisse Krusten, die sich leicht abbröckeln. Trägt man gepulvertes Chlorcalcium in eine fette Säure ein, so zeigt sich eine sehr merkliche Wärmeentwicklung, das Pulver backt zu einem Krystallkuchen zusammen, der beim Umschütteln und namentlich bei Digestion in gelinder Wärme zu einer voluminösen Masse zerfällt, die sich nur langsam als Schlamm zu Boden setzt, während ein Theil davon in der überschüssigen Säure sich löst, und ihr eine dickliche Consistenz ertheilt.

Die so durch unmittelbare Wechselwirkung von Chlorcalcium und Säure erhaltene Verbindung ist zur Analyse nicht geeignet, weil keine Garantie geboten ist, dass nicht unverändertes Chlorcalcium der Verbindung beigemischt ist.

Es liegt nahe, diese Schwierigkeit dadurch zu beseitigen, dass man die Löslichkeit der Verbindung in überschüssiger Säure benützt, um dann aus einer derartigen Lösung Krystalle von homogener Beschaffenheit zu gewinnen. Bekanntlich gibt es zwei Wege, um letzteres zu erreichen. Man kann den gelösten Körper durch Herstellung einer Temperatur, bei der er minder löslich ist, oder durch Verdunstung des Lösungsmittels zur Krystallisation bringen. Beide Wege habe ich betreten, beide führen scheinbar zum Ziel, — aber die schön krystallisirenden Producte, die dabei erhalten werden, sind nicht nur unter einander gänzlich verschieden, sondern, wie ich darthun werde, auch bestimmt verschieden von dem Körper, der in der Lösung enthalten ist.

Was zunächst die Krystalle anlangt, die sich ausscheiden, wenn eine in lauer Wärme hergestellte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure (um Zersetzung möglichst hintanzuhalten, wurde dabei die Temperatur von 40° als Maximum nie überschritten) einer niedrigen Temperatur durch längere Zeit ausgesetzt wird, so haben zahlreiche Versuche ergeben, dass dieselben stets Wasser enthalten, und zwar ist dies Wasser entweder als Verunreinigung in den angewandten Materialien enthalten gewesen, oder aber es ist in die mit eingeschlifienem Glasstöpsel versehene Flasche in Zeit von Wochen oder Monaten allmählig aus der Atmosphäre hineindiffundirt. In der That, wenn man wasserfreies Chlorcalcium in vollkommen trockener Säure bei einer Temperatur von etwa 36° auflöst und die Lösung nicht nur in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt, sondern die Vorsicht gebraucht, diese Flasche in eine Chlorcalcium enthaltende Dose zu stellen, so scheiden sich bei der Abkühlung auf 0° und selbst bei mehrwöchentlichem Stehen, während diese niedrige Temperatur constant erhalten wird, gar keine Krystalle aus. Lässt man dagegen die geschlossene Flasche ausserhalb des Exsiccators an der Luft stehen, so bilden sich früher oder später, in der Regel nur äusserst langsam, (wahrscheinlich je nach dem schlechteren oder besseren Verschluss der Flasche) Krystalle in der Lösung, und

zwar oft schöne und ziemlich grosse Krystalle, die jedoch stets neben Chlorcalcium und Buttersäure auch Wasser enthalten. Die Frage, ob diese Krystalle eine bestimmte ternäre Verbindung darstellen, die Wasser als wesentlichen Bestandtheil enthält, oder ob sie als Gemenge von Chlorcalciumhydrat mit Chlorcalciumbuttersäureverbindung zu betrachten sind, wird später abgehandelt und dadurch der experimentelle Beweis für das Bestehen der wasserhaltigen ternären Verbindung erbracht werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass, wie sich aus Vorstehendem ergibt, die Lösungen im höchsten Grade hygroskopisch sind, und ferner, dass es nicht gelingt, aus ihnen durch blosse Temperaturdifferenz Krystalle auszuschneiden, wofür ein strenger Ausschluss von Feuchtigkeit gesorgt ist.

Der zweite Weg, um aus der Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure die gesuchte Verbindung in Krystallen abzuscheiden, führt dahin, das Lösungsmittel durch Verdunstung zu entfernen.

An Abdestilliren der Buttersäure ist natürlich hier nicht zu denken, denn in diesem Falle tritt Zerlegung des gelösten Chlorcalciums ein, und neben Buttersäure geht reichlich Chlorwasserstoff in das Destillat über. Dagegen durfte man erwarten, durch allmähliche Verdunstung der Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur die darin gelöste Verbindung zu erhalten, vorausgesetzt, dass der Zutritt von Feuchtigkeit während der ganzen Operation sorgfältig verhütet wurde. In der That gewinnt man in dieser Weise Krystalle; dieselben zeigen jedoch eine ganz andere Zusammensetzung als diejenigen, die nach dem früher beschriebenen Verfahren erhalten werden. Sie sind wasserfrei und enthalten ausser Chlorcalcium und Buttersäure auch noch Calciumbutyrat, das einen wesentlichen Bestandtheil der Verbindung bildet. Dieses Calciumbutyrat kommt nicht etwa von den kleinen Mengen Kalk her, die das Chlorcalcium als Verunreinigung zu enthalten pflegt, sondern stammt, wie Versuche gezeigt haben, von einer Zerlegung des Chlorcalciums her, die schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, aber nur dann von Bedeutung ist, wenn in dem abgeschlossenen Raum, in welchem die Buttersäurelösung des Chlorcalciums aufgestellt ist, ein absorbirendes Agens zugegen ist, das den Chlorwasserstoff in dem Maasse, als er neben Calciumbutyrat entsteht, aufzunehmen vermag. Im anderen Falle, d. h.

wenn eine Chlorcalciumbuttersäurelösung in geschlossener Flasche aufbewahrt wird, tritt keine irgend erhebliche Zerlegung des Chlorcalciums ein, oder wenigstens liegen mir keine Versuche vor, welche eine derartige Annahme nöthig machen. Ich halte es übrigens für wahrscheinlich, dass in Bezug auf die zerlegende Wirkung, welche fette Säuren auf Chlorcalcium äussern, Unterschiede bestehen, so zwar, dass Ameisensäure und Essigsäure am kräftigsten zerlegend wirken, während die höheren Säuren in dem Maasse, als man in der homologen Reihe emporsteigt, eine immer schwächere Wirkung zeigen.

Nachdem nun die vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen zur Entdeckung von Verbindungen geführt haben, die in dem einen Fall Wasser, im anderen Calciumbutyrat neben Chlorcalcium und Buttersäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten, so versuchte ich noch auf einem dritten Wege zur Darstellung einer bloss aus Chlorcalcium und Buttersäure zusammengesetzten Verbindung zu gelangen, da ich an der Existenz derartiger Verbindungen nicht zweifeln konnte. Ich ging zu diesem Zwecke von der wasserhaltigen Verbindung aus und suchte ihr das Wasser zu entziehen. An Trocknung durch Erhitzen konnte natürlich bei der grossen Zersetzlichkeit aller dieser Verbindungen nicht gedacht werden. Aber auch eine allmälige Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur durch lange Aufbewahrung in einem durch Kalk, festes Kali oder Chlorcalcium trocken erhaltenen Raum schien nur geringe Aussicht auf Erfolg zu bieten, da schon sub 3. erwähnt worden ist, dass unter solchen Umständen auch Buttersäure, die der Verbindung angehört, langsam entweicht. Am sichersten konnte man hoffen, das Ziel zu erreichen, wenn man die wasserhaltige Verbindung über concentrirter Schwefelsäure ausgebreitet unter einer Glocke bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen liess und durch von Zeit zu Zeit vorgenommene Analysen den eventuell eintretenden Änderungen der Zusammensetzung folgte. In der That ist es mir in dieser Weise gelungen, eine wasserfreie und unter den Umständen des Versuches stabile Verbindung von Chlorcalcium und Buttersäure darzustellen. Doch machte ich zugleich die überraschende Beobachtung, dass die unter der Glocke aufgestellte Schwefelsäure keineswegs eine bloss trocknende Wirkung auf die ihr darge-

botene Substanz ausübte. Nicht nur Wasser, sondern auch Buttersäure entweicht aus der verwitternden Verbindung und der Buttersäuredampf wird von der concentrirten Schwefelsäure mit kaum geringerer Begierde aufgenommen als Wasser.

Die Menge Buttersäure, welche Schwefelsäure in dieser Weise zu absorbiren vermag, ist eine sehr bedeutende, und die Begierde der Schwefelsäure, sie aufzunehmen, ist so gross, dass, wenn man eine buttersaure Lösung von Chlorcalcium unter einer Glocke über Schwefelsäure und Kalk der Verdunstung überlässt, die Schwefelsäure ebensoviel Buttersäure aufnimmt als der Kalk. Die Lösung der Buttersäure in Schwefelsäure ist geruchlos.

Ich halte es darnach für sehr wahrscheinlich, dass die Buttersäure sich mit der Schwefelsäure, etwa in ähnlicher Weise wie mit Chlorcalcium, zu verbinden vermag, doch habe ich mich mit der Darstellung und Isolirung dieser Verbindungen bisher nicht beschäftigt. Nur soviel sei hier erwähnt, dass vollkommen trockene Buttersäure und ganz concentrirte Schwefelsäure sich unter Erwärmung mischen und eine farblose dickliche Flüssigkeit liefern, die den charakteristischen Buttersäuregeruch, den man von einem Gemenge erwarten darf, nicht zeigt. Durch Destillation wird das Product unter Schwärzung zersetzt.

Die im Vorstehenden zu einer Einleitung zusammengefassten allgemeinen Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der durch Wechselwirkung von fetten Säuren, insbesondere von Buttersäure, mit Chlorcalcium entstehenden Verbindungen entheben mich der Mühe über die zahlreichen einzelnen Versuche oder Versuchsreihen zu berichten, die ich, bevor ich zu dieser Kenntniss gelangt war, ausgeführt habe und die, eben weil sie sich auf gemengte, oder theilweise zersetzte Producte bezogen, meist widerspruchsvolle Resultate ergaben. Es genügt, zu bemerken, dass mit Hilfe der später gewonnenen Erfahrung die Widersprüche sich erklären liessen.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Buttersäure war mit Sorgfalt gereinigt und wurde mit Hilfe von Phosphor-pentoxyd vollständig von Feuchtigkeit befreit.

Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure und Wasser.

Es wurde in der Einleitung erwähnt, dass eine in lauer Wärme hergestellte gesättigte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure, wenn dieselbe vom ungelösten Rückstand abgegossen und in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche (die nicht im Exsiccator steht) aufbewahrt wird, allmählig Krystalle abscheidet. Eine auf derartige Krystalle bezügliche Untersuchung mag hier eine Stelle finden, um dann die Betrachtung weiterer und entscheidender Versuche daran anzuschliessen.

Eine Flasche mit Chlorcalciumbuttersäurelösung, die durch mehr als anderthalb Jahre verschlossen aufbewahrt worden war, hatte sehr reichlich Krystalle ausgeschieden, die übrigens ein ungleichartiges Aussehen zeigten. Am Grunde waren undeutliche compacte Krystalle abgelagert und darüber lange Krystallnadeln, während an der Oberfläche sich eine dicke Kruste befand, die theils lange Krystallnadeln, theils wohlausgebildete, glänzende, prismatische Krystalle in die darunter befindliche Flüssigkeit hineinragen liess. Da an eine mechanische Trennung der Krystalle von verschiedenem Aussehen (namentlich bei der äusserst hygroskopischen Beschaffenheit der Krystalle wie der Mutterlauge) nicht zu denken war, so wurde ohne Rücksicht darauf der ganze Inhalt der Flasche in ein Absaugegefäss, etwa von der Form eines Vorstosses, übertragen. Dasselbe hatte oben eine verengte Mündung, in welche sogleich nach dem Eingiessen der Lösung sammt den darin suspendirten Krystallen ein mit Chlorcalciumrohr versehener Kork eingepasst wurde. Nach unten war das Gefäss stark konisch verengt und ging in ein an der engsten Stelle des Conus angeschmolzenes Glasrohr über, das mit einem gut schliessenden Glashahn versehen war.

Etwas über der engsten Stelle des Conus war ein Glasscheibchen eingelegt, das bestimmt war die Krystalle zu tragen und sie in dem Absaugegefäss zurückzuhalten. Dieses selbst war mit seinem Glasrohr unterhalb des Hahnes in einen doppelt durchbohrten Stopfen eingesetzt, der eine Flasche verschloss und mittelst seiner zweiten Bohrung mit einem U-rohr, das mit Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthielt, und weiterhin mit einer Wasserluftpumpe

communicirte. Mit Hilfe der Pumpe wurde nun die Mutterlauge von den Krystallen abgesaugt, noch durch eine weitere halbe Stunde Luft durchgesaugt, der Hahn geschlossen, trockne Buttersäure zum Waschen der Krystalle aufgegossen und durch ganz kurzes Öffnen des Hahns in die Krystallmasse hineingezogen, darauf eine Stunde bei geschlossenem Hahn stehen lassen. Dann wurde die Waschbuttersäure wieder ganz ebenso wie oben die Mutterlauge mit Hilfe der Pumpe abgesaugt, und dieselbe Operation des Waschens mit trockener Buttersäure noch zwei weitere Male in gleicher Weise wiederholt. Natürlich wird durch das in dieser Weise ausgeführte Waschen mit Buttersäure nicht allein die Mutterlauge verdrängt, sondern auch ein Theil der Krystalle aufgelöst. Wenn man jedoch jedesmal nur soviel Buttersäure zum Waschen aufgiesst, als nöthig ist, um die Krystalle ganz zu durchtränken, so dass sie eben noch von einer dünnen Schicht Säure bedeckt bleiben, und wenn man, wie ich es hier und in den folgenden Versuchen meist gethan habe, bei einer Temperatur von 0° oder wenigen Graden über 0° arbeitet, so ist der Verlust nicht sehr bedeutend. (Die niedrige Temperatur bietet auch noch den weiteren Vortheil, dass die Luft wenig Feuchtigkeit enthält und die momentanen Berührungen der Lösung oder der Krystalle mit der Atmosphäre daher weniger Schaden bringen.) Übrigens ist es auch schon aus dem sub 3. angegebenen Grunde sehr empfehlenswerth mit einigemassen erheblichen Mengen (z. B. 5—20 Gr. Krystalle) zu arbeiten.

Die gewaschenen Krystalle wurden dann rasch aus dem Absaugegefäß auf eine schon vorher ausgetrocknete poröse Thonplatte, die über Schwefelsäure unter einer Glocke lag, ausgeschüttelt, darauf ausgebreitet und so zwei Tage liegen lassen, dann schnell mittelst eines Glanzpapiers, auf das sie von der Thonplatte (an der sie gar nicht adhären) gegossen wurden, in eine Pulverflasche übertragen, die geschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurde.

1.1227 Gr. dieser Krystalle wurden in Wasser gelöst und ergaben bei einer mittelst titrirter Ammoniakflüssigkeit unter Anwendung von Lakmuspapier¹ als Indicator vorgenommenen

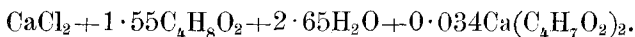
¹ Lakmustinctur oder Rosolsäure haben sich für diese Bestimmungen als minder geeignet erwiesen.

Bestimmung der freien Säure einen Buttersäuregehalt von 0·5063 Gr. Sie lieferten ferner bei Ausfällung mit Silbernitrat und Salpetersäure 1·0655 Gr. AgCl und endlich nach Beseitigung des Silbers und Ausfällung des Calciums als Oxalat 0·215 Gr. CaO. Daraus berechnet man, unter der Voraussetzung, dass das Chlor vollständig an Calcium gebunden sei, einen vorhandenen Calciumüberschuss von 0·45%, der kaum in irgend einer anderen Form ausser als Calciumbutyrat (2·41%) in der Verbindung enthalten sein kann. Demnach ergibt sich für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Freie Buttersäure (durch Titriren bestimmt)	45·10
Chlorcalcium (aus dem Chlor berechnet)	36·71
Calciumbutyrat (aus dem Calciumüberschuss berechnet)	2·41
Wasser (durch Differenz bestimmt)	15·78
	100·00

Hierzu ist zu bemerken, dass die Bestimmung des Calciumbutyrates, insofern sie selbst von kleinen Fehlern sehr stark beeinflusst wird, ferner die Bestimmung des Wassers durch blosse Differenz nicht als sehr genau betrachtet werden können.¹

Aus der gefundenen Zusammensetzung leitet sich das moleculare Verhältniss ab:



Offenbar ist der buttersaure Kalk hier nur als Verunreinigung und nicht als wesentlicher Bestandtheil der Verbindung zu betrachten. Ein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung der Verbindung lässt sich jedoch nicht ziehen, weil, nach der Art, wie die Krystalle entstanden sind, keine Bürgschaft für ihre einheitliche Natur gegeben ist.

Es könnte z. B. ein Gemenge vorliegen, das neben einer wasserfreien Chlorcalciumbuttersäureverbindung auch eine wasserhaltige oder vielleicht Chlorcalciumhydrat enthält.

¹ Im Laufe der Arbeit wurden wiederholt Analysen, die in ähnlicher Weise wie oben ausgeführt worden waren, mit Hilfe der Elementaranalyse controlirt und dabei ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten. Namentlich wurde dadurch mit Sicherheit festgestellt, dass die oben als Wasser in Rechnung gebrachte Differenz wirklich von nichts Anderem als von Wasser herrührt.

Um darüber ins Klare zu kommen und nachdem ich, wie in der Einleitung erwähnt, festgestellt hatte, dass bei strengem Ausschluss von Feuchtigkeit durch blosse Temperaturdifferenz aus der Chlorcalciumbuttersäurelösung gar keine Krystalle sich bilden, dass also Wasser für die Abscheidung der Krystalle wesentlich ist, schien mir der beste Weg der zu sein, einer wasserfreien Lösung kleine, doch wechselnde Mengen Wasser zuzusetzen, wobei eine gleichmässige Mischung leicht erreicht werden konnte, und nun zu beobachten, ob Krystalle von constanter oder von entsprechend wechselnder Zusammensetzung erhalten werden. Vorversuche gaben folgendes Resultat.

Setzt man einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure wenig Wasser zu, so fällt ein voluminöser weisser, fast wie Gerinnsel aussehender Niederschlag heraus, der jedoch bei längerem Stehen eine deutlich krystallinische Beschaffenheit annimmt. Lässt man allmählig noch mehr Wasser eintropfen, so vermehrt sich der Niederschlag in der Weise, dass die ganze Flüssigkeit zu einem steifen Brei zu erstarren scheint, bis endlich bei Überschreitung dieser Grenze durch weiteren Wasserzusatz die Menge des Niederschlags wieder rasch abnimmt, während zugleich sein Aussehen sich auffällig ändert. Statt eines voluminösen weissen Niederschlags, der die Flüssigkeit ganz zu erfüllen scheint und sich kaum absetzt, erhält man nun einen grobkrystallinischen Niederschlag, der sogleich zu Boden fällt. Häufig, namentlich wenn die Temperatur keine niedrige ist, beobachtet man neben den Krystallen auch die Ausscheidung schwerer Öltröpfchen, die wenn die Flasche in Eis gekühlt wird, zu Krystallen erstarren. Bei einem selbst nur geringen Wasserzusatz, der darüber hinaus noch gemacht wird, verschwindet der Niederschlag vollständig und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, deren untere aus wässriger Chlorcalciumlösung (wenig Buttersäure enthaltend) die obere aus Buttersäure (mit etwas darin gelöstem Wasser und Chlorcalcium) besteht.

Da sämmtliche, durch Wasser ausgefällte Niederschläge Wasser enthalten, so darf man aus diesen Versuchen schliessen, dass die wasserhaltigen Verbindungen in Buttersäure bei weitem schwerer löslich sind als die wasserfreie.

Es wurden nun je 70 CC. einer gesättigten dicklichen Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure in Versuch I mit 1 CC., in Versuch II mit 2 CC., in III mit 3 CC. Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. In allen drei Flaschen entstanden voluminöse weisse Niederschläge, von denen der in I der relativ schwächste, der in III der stärkste war. Der noch übrige Rest derselben Lösung, etwa 20—30 CC. betragend, wurde mit 4 CC. Wasser versetzt (Versuch IV) und dadurch, indem hier sichtlich das Niederschlagsmaximum schon erheblich überschritten war, ein grobkrySTALLINISCHER, sich rasch absetzender Niederschlag erhalten.

Die Lösung, die zu diesen Versuchen verwendet wurde, war durch Eintragen von gepulvertem, frisch geschmolzenem Chlorcalcium in vollkommen trockene Buttersäure (mittelst Phosphor-pentoxyd entwässert) und zehntägige unausgesetzte Digestion bei 34—39° unter zeitweisem Umschütteln bereitet worden. Zum Behufe der Digestion wurde die Flasche verschlossen in ein Chlorcalcium enthaltendes Pulverglas gestellt, das ganz von Sägespänen umgeben in einer Kiste auf einem Blech stand, unter dem ein ganz kleines Gasflämmchen angebracht war. Die so erhaltene klare Lösung wurde dann vorsichtig vom Ungelösten abgegossen und zunächst dazu benützt, um zu controliren, ob ohne Wasserzusatz durch andauernde Wirkung einer niedrigen Temperatur eine Krystallauscheidung hervorgerufen werden könne. Die sogleich verschlossene Flasche mit der klaren, noch warmen Lösung wurde zu diesem Zwecke in ein Chlorealcium enthaltendes Pulverglas gestellt, das in ein grösseres ganz mit Eis gefülltes Blechgefäss derart eingesenkt wurde, dass es ganz von Eis umschlossen war. Das eisgefüllte Blechgefäss, das mit einem Wasserabfluss versehen war, stand selbst in einer mit Sägespänen gefüllten, mit Deckel versehenen Kiste. Nach einem Monat der Aufbewahrung in Eis waren nur Spuren von Krystallen in der Chlorcalciumbuttersäurelösung ausgeschieden. Eben diese Lösung wurde nun zu den obigen Versuchen I—IV benützt.

Die erhaltenen krystallinischen Niederschläge wurden in der schon beschriebenen Weise durch Absaugen mittelst Pumpe von Mutterlauge befreit, mit trockener Buttersäure gewaschen, auf trockene, poröse Thonplatten gebracht und endlich in Flaschen gefüllt, die stets geschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurden.

Die vom krystallinischen Niederschlag I abgesaugte Mutterlauge (ohne Waschbuttersäure) gab mit 2 CC. Wasser versetzt noch einen reichlichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung mit der von I zu vergleichen, von einigem Interesse schien. Er wurde in gleicher Weise gewaschen und getrocknet, und soll als I *b* bezeichnet werden. Die von I *b* abgesaugte Mutterlauge mit 1 CC. Wasser versetzt, gab bereits einen grobkrySTALLINISCHEN, sich rasch absetzenden Niederschlag und bei weiterem Zusatz von 1 CC. Wasser zwei Flüssigkeitsschichten, indem die Krystalle verschwanden.

Die von II abgesaugte Mutterlauge gab mit 1 CC. Wasser noch einen ziemlich reichlichen Niederschlag nebst einzelnen Öltröpfchen, den ich als II *b* bezeichnen will, und endlich gab die von II *b* abgesaugte Mutterlauge auf Zusatz von 0·8 CC. Wasser einen geringen, erst theilweise öligen, doch bald zu grossen Krystallen erstarrenden Niederschlag II *c*.

Die von III abgesaugte Mutterlauge schied mit 1 CC. Wasser ein Öl aus, das beim Stehen in Eis sich in Krystalle verwandelte, und sonderte sich auf weiteren Zusatz von 1 CC. Wasser, unter Verschwinden der Krystalle, in zwei Schichten.

Endlich die Mutterlauge von IV (das durch verhältnissmässig viel reichlicheren Wasserzusatze ausgefällt worden war als die anderen drei Krystallniederschläge) lieferte schon mit wenigen Tropfen Wasser versetzt, zwei Schichten.

Die nachstehenden Analysen der durch Wasser erhaltenen Niederschläge wurden meist in folgender Weise ausgeführt. Von jeder zu analysirenden Substanz wurden zwei Partien in gut verkorkten Becherkolben ausgewogen, in Wasser gelöst und mit verdünnter Ammoniaklösung, unter Anwendung von Lakmuspapier, titirt. Diese doppelte Titration hat nicht nur den Vortheil einer Controle, die um so erwünschter ist, als die Säurebestimmung an Genauigkeit hinter der Chlor- und Calciumbestimmung zurücksteht, sondern sie gewährt auch, wofern die Resultate innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, eine Bürgschaft für die Homogenität der untersuchten Substanz. In der einen Probe wurde dann die Chlorbestimmung mittelst einer Zehntelnormal-silberlösung und Kaliumchromat als Indicator, in der anderen die Bestimmung des Calciums durch Filtriren der neutralisirten

Flüssigkeit, Abdampfen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen vorgenommen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

- I. 1·1769 Gr. Krystalle enthielten 0·6333 Gr. Buttersäure und lieferten 0·481 Gr. CaSO_4 . — 1·0064 Gr. derselben Substanz enthielten 0·5416 Gr. Buttersäure und erforderten 60·5 CC. Zehntelnormalsilberlösung zur Ausfällung des Chlors.
- II. 1·7747 Gr. Krystalle enthielten 0·9666 Gr. Buttersäure und lieferten 0·7077 Gr. CaSO_4 . — 1·6203 Gr. derselben Substanz enthielten 0·8945 Gr. Buttersäure und erforderten 96·3 CC. Silberlösung,
- III. 2·2236 Gr. Krystalle enthielten 1·242789 Gr. Buttersäure und lieferten 0·8912 Gr. CaSO_4 . — 2·3319 Gr. enthielten 1·2899 Gr. Buttersäure und erforderten 136·1 CC. Silberlösung.
- IV. 1·5147 Gr. Krystalle enthielten 0·569 Gr. Buttersäure und lieferten 0·811 Gr. CaSO_4 . — 1·4085 Gr. enthielten 0·5321 Gr. Buttersäure und lieferten bei der darauf folgenden Chlorbestimmung 1·568 Gr. AgCl .
- Ib. 1·2595 Gr. Krystalle enthielten 0·69282 Gr. Buttersäure und lieferten 0·5156 $\frac{1}{2}$ Gr. CaSO_4 . — 1·3551 Gr. enthielten 0·747578 Gr. Buttersäure und erforderten bei der Chlorfiltration 82 CC. Zehntelnormalsilberlösung.
- IIb. 1·1967 Gr. Krystalle enthielten 0·63687 Gr. Buttersäure und lieferten 0·4946 Gr. CaSO_4 . — 1·3317 Gr. enthielten 0·709485 Gr. Buttersäure und erforderten 82·75 CC. Silberlösung.
- IIc. 0·9496 Gr. Krystalle enthielten 0·188085 Gr. Buttersäure und lieferten 1·0902 Gr. AgCl , ferner nach Beseitigung des überschüssigen Silbers und Ausfällung des Calciums als Oxalat 0·2136 Gr. CaO .

Daraus berechnet man die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I	II	III	Ib	IIb
Buttersäure	53·82	54·83	55·60	55·09	53·25
Calciumchlorid .	33·36	32·77	32·39	33·58	34·12
Calciumbutyrat .	0·00	0·00	0·64	0·00	0·00
Wasser	12·82	12·40	11·37	11·33	12·63
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

	IV	IIc
Buttersäure	37·67	19·81
Calciumchlorid .	43·06	44·40
Calciumbutyrat .	1·23	0·00
Wasser	18·04	35·79
	<u>100·00</u>	<u>100 00</u>

Für die Buttersäure wurde stets das Mittel aus den zwei ausgeführten Titrationen genommen. Chlor und Calcium wurden bei sämtlichen Analysen in genau oder fast genau äquivalenten Mengen gefunden. Ein Überschuss von Calcium relativ zu Chlor (in III und IV) wurde als Calciumbutyrat in Rechnung gesetzt, doch betrug selbst der grösste Calciumüberschuss, der gefunden wurde (nämlich bei IV), nur 0·23% Ca (woraus man 1·23% Calciumbutyrat berechnet), fällt also so ziemlich in die Fehlergrenze. Jedenfalls ist das Calciumbutyrat, wenn überhaupt in der einen oder anderen Krystallpartie welches enthalten war, bloss als Verunreinigung anzusehen. Der Wassergehalt wurde nur aus der Differenz bestimmt.

Berechnet man aus der procentischen Zusammensetzung das moleculäre Verhältniss, so hat man:

- I. $\text{CaCl}_2 + 2 \cdot 035 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \cdot 37 \text{H}_2\text{O}$
- II. $\text{CaCl}_2 + 2 \cdot 11 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \cdot 333 \text{H}_2\text{O}$
- III. $\text{CaCl}_2 + 2 \cdot 165 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \cdot 165 \text{H}_2\text{O}$
- Ib. $\text{CaCl}_2 + 2 \cdot 069 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \cdot 081 \text{H}_2\text{O}$
- IIb. $\text{CaCl}_2 + 1 \cdot 968 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \cdot 282 \text{H}_2\text{O}$
- IV. $\text{CaCl}_2 + 1 \cdot 103 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \cdot 583 \text{H}_2\text{O}$
- IIc. $\text{CaCl}_2 + 0 \cdot 563 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 4 \cdot 971 \text{H}_2\text{O}$

Ich glaube aus diesen Analysen den sicheren Schluss ziehen zu dürfen, dass die Krystallpartien I, II, III, Ib und IIb derselbe Körper sind, der eine constante Verbindung von der Formel



darstellt. Die Abweichungen der Analysen unter einander und von der Formel erklären sich zur Genüge, wenn man die grossen Schwierigkeiten, Körper von solcher Zersetzlichkeit und von so äusserst hygroskopischen Eigenschaften rein darzustellen und zu analysiren in Erwägung zieht. Auf der anderen Seite kann man es nicht für Zufall halten, dass fünf krystallinische Niederschläge,

die theils aus derselben Lösung durch wechselnde Mengen Wasser (I, II und III), theils nach Ausfällen dieser Niederschläge aus den restirenden Mutterlaugen abgeschieden worden sind (Ib und IIb), sehr nahe dieselbe Zusammensetzung zeigen. Wenn es sich hier um blosser Gemenge handelte, so wäre eine solche Übereinstimmung kaum denkbar. In der That, wenn man mit dem Wasserzusatz zur Chlorcalciumbuttersäurelösung eine gewisse Grenze überschreitet, so fällt statt des reichlichen voluminösen Niederschlags, der die obige Zusammensetzung hat, ein viel geringerer, sich rasch absetzender, grobkrystallinischer Niederschlag heraus, der, wie die Analysen IV und IIc zeigen, eine ganz andere Zusammensetzung besitzt. Ich halte die Niederschläge IV und IIc für Gemenge der obigen Verbindung mit Chlorcalciumhydrat. Ob das unter solchen Umständen ausfallende Hydrat immer die Zusammensetzung der gewöhnlichen Krystalle $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ besitzt, oder unter Umständen auch weniger Wasser enthalten kann, mag dahingestellt bleiben. Die Krystalle IIc lassen sich als ein Gemenge von 0·2815 ($\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) und 0·7185 ($\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) betrachten. Die Krystalle IV enthalten etwas weniger Wasser, waren aber auf der Thonplatte über Schwefelsäure etwas länger als gewöhnlich (6 Tage) liegen geblieben und dabei mochte das beigemengte $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ etwas Wasser verloren haben. (In der That sahen die Krystalle etwas verwittert aus.) Die Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ erleidet beim Liegen über Schwefelsäure im Laufe einiger Tage keine erhebliche Veränderung.

Ich bin der Meinung, dass auch die früher analysirten Krystalle, welche sich bei anderthalbjähriger Aufbewahrung einer Chlorcalciumbuttersäurelösung in verschlossener Flasche (ohne Zweifel durch allmähliches Eindringen von Feuchtigkeit) gebildet hatten, als ein solches Gemenge der Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit etwas Chlorcalciumhydrat zu betrachten sind.

Nachdem ich durch die obigen Versuche den Beweis für die Existenz der Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ als erbracht ansehe, halte ich es nicht für nöthig, zu weiterer Bestätigung noch mehr Analysen, die ich von derartigen unter mannigfachen Umständen erhaltenen Krystallen ausgeführt habe, hier mitzutheilen.

Nur eine Beobachtung über die Bedingungen, unter denen diese Verbindung sich bilden kann, mag hier noch erwähnt werden, weil sie eine Ergänzung zur vorstehenden Darlegung liefert.

Wenn nämlich die durch Digestion von Chlorcalcium mit Buttersäure in lauer Wärme hergestellte Lösung eine kleine Menge Wasser enthält, so vermag sie (im Gegensatz zu dem, was man bei der völlig wasserfreien Lösung beobachtet) bei Abkühlung auf 0° , also durch Temperaturdifferenz langsam einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag abzuscheiden, für den ich gleichfalls die obige Zusammensetzung fand.

Ich habe endlich noch versucht, ob Buttersäure auf gewöhnliches krystallisirtes Chlorcalcium $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ eine Einwirkung zu üben vermag. In der That trat eine Veränderung des Aussehens ein, und als ich nach sechswöchentlichem Zusammenstehen von Chlorcalciumkrystallen mit der zehnfachen Menge Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur, dieselben analysirte, zeigte sich, dass sie etwas Wasser verloren und dagegen Buttersäure aufgenommen hatten. Die so erhaltenen Krystalle waren wohl ohne Zweifel ein Gemenge, und ich lasse es dahingestellt sein, ob es auf diesem Wege, etwa durch noch längere Digestion und Anwendung eines noch grösseren Überschusses von Buttersäure gelingt, zur reinen Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu gelangen. Es ist übrigens nicht unmöglich, dass vielleicht auch bestimmte Verbindungen existiren, die in ihrer Zusammensetzung zwischen $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ stehen.

Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure und Calciumbutyrat.

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, dass die wasserfreie Verbindung von Chlorcalcium und Buttersäure, auf deren Bildung die Erscheinungen beim Zusammenbringen von Chlorcalcium und Buttersäure hinweisen, und die sich durch Abkühlen der in lauer Wärme gesättigten Lösung nicht gewinnen lässt, auch durch Verdunstung derselben nicht erhalten werden kann. In letzterem Falle werden vielmehr Krystalle erhalten, die

durch einen bedeutenden Gehalt an Calciumbutyrat als eine besondere neue Verbindung charakterisirt sind. Aus meinen darauf bezüglichen Versuchen dürfte es genügen, die folgende Reihe herauszuheben.

Eine durch zwölf tägige Digestion von Chlorcalcium mit trockener Buttersäure bei circa 36° in früher beschriebener Weise bereitete Lösung wurde vorsichtig von dem Bodensatz abgossen in eine Glasschale, die unter eine Glocke über frisch ausgeglühten pulverförmigen Kalk (der nur Spuren von Chlor enthielt) und reine concentrirte Schwefelsäure hingestellt wurde.

Durch das Überleeren, respective durch die Berührung mit der Atmosphäre, war auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein dünnes Häutchen entstanden, das jedoch beim Stehen unter der Glocke rasch wieder verschwand. Ich glaube, dass dieses Häutchen, dessen Auftreten ich constant beobachtet habe, von der Entstehung einer Spur von wasserhaltiger Verbindung durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit herkommt und dass es verschwindet, indem es sich alsbald in der Flüssigkeit löst.

Die Glocke stand durch ein Chlorcalciumrohr mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung und wurde evacuirt, um die Verdunstung der Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur zu beschleunigen; dabei schien sich etwas Gas in kleinen Bläschen aus der Flüssigkeit zu entwickeln. Im Laufe der nächsten Tage traten zunächst am Rande der Schale oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, dann auf diesem selbst krystallinische Ausscheidungen mit nach unten in die Flüssigkeit hineinwachsenden Nadeln auf; auch auf dem Grund schieden sich grosse, schöne Krystallnadeln, doch nur in kleiner Menge ab. Nach sechs Tagen wurden rasch die über dem Flüssigkeitsniveau angesetzten Krystalle mittelst Spatel in die Flüssigkeit hineingeschoben und diese sammt allen darin suspendirten Krystallen in das früher beschriebene mit Glashahn versehene Absaugegefäss gebracht. Die Krystalle wurden in der schon angegebenen Weise abgesaugt, dreimal mit trockener Buttersäure gewaschen, dann auf einer porösen Thonplatte über Schwefelsäure durch zwei Tage liegen lassen, endlich in eine Glasflasche eingefüllt, die verschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurde. (Fraction I.)

Die von Fraction I abgesaugte Mutterlauge (ohne die Waschbuttersäure) goss ich wieder in eine Schale und überliess sie unter der alten Glocke durch drei Tage weiterer Verdunstung im Vacuum. Es bildete sich eine krystallinische zusammenhängende Kruste auf der Oberfläche, während undeutliche Krystalle am Schalenrand oberhalb der Flüssigkeit und feine Krystallnadeln am Grund auftraten. Die Flüssigkeit sammt Krystallen wurde nun wieder in das Absaugegefäss übertragen und auf diese Weise eine Fraction II erhalten.

Die von Fraction II abgesaugte Mutterlauge (ohne die Waschbuttersäure) blieb in einer verschlossenen Glasflasche im Exsiccator längere Zeit stehen und schied dabei schöne, grosse Krystallnadeln ab, die ich als Fraction II*b* bezeichnen will. (Wegen ihrer kleinen Menge musste ich mich bei dieser Fraction mit einer minder vollständigen Waschung durch Buttersäure als sonst begnügen).

Die von Fraction II*b* abgegossene Mutterlauge wurde im Vacuum unter der alten Glocke weiter verdunstet und dadurch zunächst nur eine krystallinische Efflorescenz erhalten, die sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels am Schalenrand ausschied und über ihn wegzukriechen drohte. Obgleich ich nun gar nicht zweifle, dass diese Efflorescenz derselbe Körper ist, der hier in successiven Fractionen auskrystallisirte und dessen Analysen folgen, so schien mir doch die Analyse der Efflorescenz minder werthvoll als die von Krystallen im Schoose der Flüssigkeit zu sein, weil sie, vom Moment ihrer Ausscheidung an, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure stehend, der Gefahr einer Zersetzung durch diese Einflüsse in unvermeidlicher Weise preisgegeben ist. Ich goss daher die klare Flüssigkeit in eine andere Schale ab, und setzte die Verdunstung fort. Diesmals schieden sich Krystalle theils als Efflorescenz über dem Niveau der Flüssigkeit, theils innerhalb der Flüssigkeit auf der Oberfläche und am Grund aus. Die Efflorescenz wurde beseitigt und die Lösung sammt den in ihr befindlichen Krystallen in das Absaugegefäss gebracht. Die abgesaugten und mit Buttersäure dreimal gewaschenen Krystalle stellen Fraction III dar.

Die davon abgesaugte Mutterlauge im Vacuum weiter verdunstet, schied wieder Krystalle, theils an der Oberfläche und im

Schoosse der Flüssigkeit, theils als Efflorescenz oberhalb der Flüssigkeit am Schalenrand aus. Die Efflorescenz wurde diesmal für sich untersucht, indem sie mit den in einen Kautschukhandschuh gesteckten Fingern losgelöst und in wenig trockene Buttersäure geworfen, dann in der gewöhnlichen Weise abgesaugt und gewaschen wurde. (Fraction IV α .) Anderseits wurden die im Schoosse der Flüssigkeit abgesetzten Krystalle abgesaugt und bildeten die Fraction IV β .

Die Analysen der so successive auskrystallisirten Fractionen gaben folgendes Resultat:

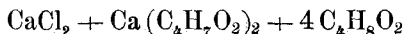
- I. 1.3735 Gr. Krystalle ergaben bei der Titration einen Gehalt von 0.7042945 Gr. Buttersäure und lieferten ferner 0.554 Gr. CaSO_4 .
 1.1434 Gr. derselben Substanz enthielten 0.588875 Gr. Buttersäure und erforderten zur Ausfällung des Chlors 34.1 CC. Zehntelnormalsilberlösung.
- II. 0.5981 Gr. Krystalle enthielten 0.3052824 Gr. Buttersäure und lieferten 0.2382 CaSO_4 .
 0.9139 Gr. derselben Substanz enthielten 0.4730712 Gr. Buttersäure und erforderten 27.36 CC. Silberlösung.
- II β . 0.6209 Gr. Krystalle enthielten 0.3192648 Gr. Buttersäure und lieferten 0.2471 Gr. CaSO_4 .
 0.653 Gr. derselben Substanz enthielten 0.3332472 Gr. Buttersäure und erforderten 20.1 CC. Silberlösung.
- III. 0.7183 Gr. Krystalle enthielten 0.372864 Gr. Buttersäure und lieferten 0.2866 Gr. CaSO_4 .
 0.7758 Gr. derselben Substanz enthielten 0.3984984 Gr. Buttersäure und erforderten 23.2 CC. Silberlösung.
- IV α . 0.8234 Gr. Krystalle enthielten 0.42665 Gr. Buttersäure und lieferten 0.321 Gr. CaSO_4 .
 0.6326 Gr. derselben Substanz enthielten 0.32545 Gr. Buttersäure und erforderten 18.78 CC. Silberlösung.
- IV β . 0.4903 Gr. Krystalle enthielten 0.2493528 Gr. Buttersäure und lieferten 0.1897 Gr. CaSO_4 .
 0.5859 Gr. derselben Substanz enthielten 0.2994564 Gr. Buttersäure und erforderten 19.6 CC. Silberlösung.

Daraus berechnet man die Zusammensetzung in 100 Theilen :

	$\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		I.	II.
Buttersäure	51·99		51·39	51·37
Calciumchlorid . . .	16·40		16·55	16·62
Calciumbutyrat . . .	31·61		31·57	30·60
Wasser und Fehler.	—		0·49	1·41
	100·00		100·00	100·00

	II β	III	IV α	IV β
Buttersäure	51·23	51·64	51·63	50·99
Calciumchlorid	17·08	16·60	16·48	18·57
Calciumbutyrat . . .	29·69	30·79	29·57	25·09
Wasser und Fehler.	2·00	0·97	2·32	5·35
	100·00	100·00	100·00	100·00

Wenn man von IV β einstweilen absieht, so stimmen die andern fünf successive auskrystallisirten Fractionen in einer für Körper dieser Art genügenden Weise unter einander und mit der Formel



überein, so dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, sie seien unter einander identisch und es komme ihnen die angegebene Zusammensetzung zu. Wenn keine ternäre Verbindung vorläge, so hätte bei auskrystallisirenden Gemengen das Verhältniss der drei Körper, die sich darin finden, nicht so constant bleiben können.

Die Eigenschaft aus der Lösung, in der sie sich durch Verdunstung bildet, auszuwittern, so dass sie oft den Flüssigkeitsspiegel kaum berührt und an der Gefässwandung hinaufkriecht, ist für die neue Verbindung charakteristisch. Ja ich habe zuweilen beobachtet, dass, wenn zu einer verdunstenden Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure Feuchtigkeit Zutritt gefunden hat, so dass sich etwas von der Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bilden konnte, eine annähernde Trennung der beiden Verbindungen sich von selbst vollzieht, indem die wasserhaltige sich am Grunde der Flüssigkeit, die andere (Calciumbutyrat enthaltende) vorzugsweise als Efflorescenz oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ausscheidet. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die etwas abweichende

Zusammensetzung, welche für die Fraction IV β gefunden wurde, in dieser Weise nämlich durch Feuchtigkeit zu erklären ist, welche ihre Wirkung lediglich auf die im Schosse der Flüssigkeit ausfallenden Krystalle äussert. Ich habe in einigen anderen Fällen noch viel grössere Unterschiede der Zusammensetzung zwischen der Efflorescenz und den gleichzeitig in der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystallen gefunden. Anderseits zeigen die obigen Analysen, dass die Verbindung $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ doch auch zuweilen im Schosse der Flüssigkeit zur Abscheidung kommen kann.

Das in sämtlichen Krystallfractionen durch Differenz gefundene Wasser gehört (ausser etwa in IV β) nicht wesentlich der Verbindung an, sondern ist offenbar auf angezogene Feuchtigkeit, theilweise vielleicht auf eine durch blossen Analysenfehler bedingte Differenz zurückzuführen.

Das Aussehen der ternären Verbindung $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ kann ziemlich verschieden sein, indem sie sich, wenn sie innerhalb der Lösung krystallisirt, meist in schönen grossen Nadeln, wenn sie auswittert, in Form durchsichtiger krystallinischer Krusten, oder auch einer undeutlich krystallinischen milchweissen Efflorescenz präsentirt.

Was nun die Entstehung dieser Verbindung anbelangt, so zeigt schon die bedeutende Menge, in welcher sie in der beschriebenen Versuchsreihe erhalten wurde und der Umstand, dass sie in aufeinanderfolgenden Fractionen immer mit constanter Zusammensetzung herausfiel, dass ihr Calciumbutyrat nicht von den kleinen Mengen Kalk (nach meinen Analysen ungefähr 1 Procent) herkommen kann, der als Verunreinigung im geschmolzenen Chlorcalcium enthalten zu sein pflegt. Auch liegt durchaus keine Wahrscheinlichkeit für die Annahme vor, dass sie durch Zerlegung von Chlorcalcium bei der Auflösung dieses Körpers in Buttersäure entsteht und fertig gebildet neben freiem HCl in der Lösung enthalten ist. Mit einer solchen an sich schon sehr unwahrscheinlichen Annahme würde auch die Erfahrung in Widerspruch stehen, dass durch Wasserzusatz zu einer solchen Lösung ein reichlicher Niederschlag entsteht, der kein Calciumbutyrat enthält und dass auch in der von der wasserhaltigen Verbindung abgesaugten Flüssigkeit keine irgend erheblichen Mengen

von buttersaurem Kalk nachgewiesen werden können. Daraus folgt, dass die Verbindung erst beim Verdunsten entsteht und ungefähr nach Massgabe als sie sich bildet, in Krystallen herausfällt. Ich stelle mir den Vorgang so vor, dass beim Auflösen von Chlorcalcium in Buttersäure eine geringfügige Zersetzung eintritt, die, indem etwas HCl neben Calciumbutyrat in Lösung geht, alsbald ihr Ende erreicht. In diesem Zustand kann die Flüssigkeit in geschlossener Flasche beliebig lang unverändert aufbewahrt werden. Wird hingegen das ins Gleichgewicht gekommene Spiel der Anziehungen zwischen den gelösten Körpern gestört, indem beim Kochen der Lösung oder beim Verdunsten über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur neben Buttersäure auch HCl weggeht, so hebt die Zersetzung des Chlorcalciums durch Buttersäure alsbald wieder an und schreitet fort, so lange die Verdunstung weiter geht, und daher der entstehende HCl entweicht. Dabei scheidet sich das entstandene Calciumbutyrat in Verbindung mit Chlorcalcium und Buttersäure als ternäre Verbindung aus. Wenn der letztere Körper, wie es den Anschein hat, in Buttersäure wenig löslich ist, so lässt sich weiter folgern, dass eine verdunstende Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure, trotzdem ein chemischer Process beständig in ihr thätig ist, ihre Zusammensetzung gleichwohl nur wenig ändert, so dass zu keiner Zeit erhebliche Mengen von Calciumbutyrat sich in ihr finden.

Dass diese Vorstellung im Wesentlichen richtig ist, kann wohl aus den folgenden Versuchen geschlossen werden. Zunächst wurden die Schwefelsäure und der Kalk (der jetzt starke Chlorreaction zeigte), über welchen die zu den vorstehenden Versuchen verwendete Chlorcalciumbuttersäurelösung verdunstet war, vereinigt, und einerseits die Buttersäure, andererseits die Chlorwasserstoffsäure bestimmt, welche sie aufgenommen hatten. Es zeigte sich, dass die Chlorwasserstoffsäure zwar an Menge weit hinter der Buttersäure zurückstand, aber doch vollkommen ausreichte, um die Bildung des Calciumbutyrates zu erklären, das in der auskrystallisirten ternären Verbindung enthalten war.

Ferner wurde die Mutterlauge analysirt, aus welcher der Reihe nach die Fractionen I, II, II β , III, IV α und IV β auskrystallisirt waren. Wenn durch die lange Verdunstung und die Zersetzung des Chlorcalciums, die nachgewiesenermassen in ihrem

Schooss stattgefunden hat, sich Calciumbutyrat in ihr angehäuft hatte, so musste sich dies durch die Analyse nachweisen lassen.

2,1723 Gr. der von Fraction IV abgesaugten Mutterlauge (ohne Waschbuttersäure) ergaben beim Titiren einen Gehalt von 1,85104 Gr. Buttersäure und lieferten ferner 0,3748 Gr. CaSO_4 .

2,4636 Gr. derselben Mutterlauge enthielten 2,0907 Gr. Buttersäure und erforderten zur Ausfällung des Chlors 58.3 CCm. der Zehntelnormalsilberlösung.

Daraus berechnet man die Zusammensetzung der Mutterlauge in 100 Theilen:

Buttersäure (im Mittel von 2 Titrationsen)	85.03
Calciumchlorid (aus dem Chlorgehalt berechnet) . . .	13.13
Calciumbutyrat (aus dem Calciumüberschuss berechnet)	1.83
Differenz	0.01
	100.00

Daraus ergibt sich, dass der Gehalt an Calciumbutyrat ein ziemlich geringer ist. Man könnte nun freilich statt das ganze Chlor als Chlorcalcium in Rechnung zu bringen, wie es hier und in allen früheren Analysen geschehen ist, annehmen, dass ein Theil desselben als freier HCl in der Lösung enthalten sei und dann würde sich ein entsprechend grösserer Calciumbutyratgehalt berechnen lassen. Allein nichts spricht für diese Annahme, die, wenn man sie bei dieser Mutterlauge für zulässig erachtet, ebenso gut auch bei einer frisch bereiteten Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure gemacht werden könnte. Auch ist zu bemerken, dass die analysirte Mutterlauge sich gegen Wasser ganz so wie sonst eine Chlorcalciumbuttersäurelösung verhält, indem sie anfangs einen reichlichen weissen Niederschlag liefert, der auf stärkeren Wasserzusatz verschwindet, während zwei Schichten entstehen.

Wasserfreie Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure.

Um zu einer wasserfreien Verbindung zu gelangen, versuchte ich die durch Wasser aus einer Chlorcalciumbuttersäurelösung ausgefällte krystallinische Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ dadurch zu entwässern, dass ich sie lang bei gewöhn-

licher Temperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure liegen liess.

Ich verwendete dazu die früher analysirten Partien III und I b (s. pag. 14 der Abhandlung), indem ich sie rasch auf zwei trockene Filterpapierblätter herausgoss und ausbreitete, welche selbst auf Glasplatten über Schwefelsäure lagen, und durch gut schliessende Glasglocken sogleich abgeschlossen wurden. Beim langen Stehen trat sichtliche Verwitterung ein, indem die Krystalle mehr und mehr zu einem milchweissen feinen Pulver zerfielen. Die eine Glocke mit der Partie I b blieb nun durch 13 Monate ruhig stehen; dann erst wurde sie abgehoben und die Substanz rasch in eine Flasche geleert, die verschlossen in den Exsiccator gestellt wurde.

Die andere Glocke wurde schon nach zwei Monaten geöffnet und die darin ausgebreitete Partie III in eine Flasche gefüllt und analysirt. Nach der Analyse wurde sie neuerdings über Schwefelsäure ausgebreitet, durch weitere vier Monate liegen gelassen, in eine Flasche gefüllt, analysirt, wieder über Schwefelsäure ausgebreitet und nach sieben Monaten wieder analysirt. Sämmtliche über Schwefelsäure gelegene Salzpartien lösten sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser auf.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

Partie III nach zwei Monaten Liegens über Schwefelsäure.¹

1,1152 Gr. ergaben beim Titriren einen Gehalt von 0,47827 Gr. Buttersäure.

0·9497 Gr. enthielten 0·413269 Gr. Buttersäure und lieferten ferner 0·621 Gr. CaSO_4 .

0·9819 Gr. enthielten 0·4246566 Gr. Buttersäure und erforderten 95·9 CCm. Zehntelnormalsilberlösung zur Ausfällung des Chlors.

¹ Es ist leicht begreiflich, dass eine Substanz, die über Schwefelsäure verwittert, nicht ganz homogen ist. Diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass im Verhältniss zu Calcium etwas zu viel Chlor in obiger Analyse gefunden wurde. Wären die Bestimmungen an derselben Substanzprobe ausgeführt worden, so hätte man wahrscheinlich etwas Calciumbutyrat darin gefunden wie bei den andern Analysen.

Partie III nach weiteren vier Monaten. 0·9695 Gr. enthielten 0·392663 Gr. Buttersäure und lieferten 0·6879 Gr. CaSO_4 .

0·705 Gr. enthielten 0·284544 Gr. Buttersäure.

0·8791 Gr. enthielten 0·351912 Gr. Buttersäure und erforderten 89 Ccm. Zehntelnormalsilberlösung.

Partie III nach weiteren sieben Monaten. 0·7395 Gr. enthielten 0·29716 Gr. Buttersäure und lieferten 0·5206 Gr. CaSO_4 .

0·5198 Gr. enthielten 0·20631 Gr. Buttersäure und erforderten 52·5 Ccm. Silberlösung.

Partie Ib nach 13monatlicher Aufbewahrung über Schwefelsäure. 0·8749 Gr. enthielten 0·368 Gr. Buttersäure und lieferten 0·5983 Gr. CaSO_4 .

1·0248 Gr. enthielten 0·43171 Gr. Buttersäure und erforderten 100·38 Ccm. Silberlösung.

0·89 Gr. enthielten 0·3749 Gr. Buttersäure und erforderten 87 Ccm. Silberlösung.

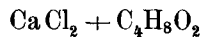
Daraus berechnet man die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	III	nach 2 Monaten,	nach 6 Monaten,
Buttersäure	55·60	43·22	40·30
Calciumchlorid	32·39	53·78	56·19
Calciumbutyrat . . .	0·64	—	3·32
Wasser und Fehler .	11·37	3·00	0·19
	100·00	100·00	100·00
	nach 13 Monaten	Ib	nach 13 Monaten
Buttersäure	39·93	55·09	42·10
Calciumchlorid	56·05	33·58	54·30
Calciumbutyrat	2·72	—	2·91
Wasser und Fehler .	1·30	11·33	0·69
	100·00	100·00	100·00

Diese Analysen zeigen mit Evidenz, dass die krystallisirte Verbindung $\text{CaCl}_2 + 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ beim langen Liegen über concentrirter Schwefelsäure ihr ganzes Wasser und einen Theil ihrer Buttersäure abgibt, während anderseits, offenbar durch einen secundären Process, eine sehr kleine Menge buttersaurer Kalk

sich bildet. Diese Veränderung hat sich in den obigen Versuchen schon in den ersten zwei Monaten nahezu ganz vollzogen. Zwischen der nach zwei und nach sechs Monaten ausgeführten Analyse besteht nur ein kleiner, zwischen letzterer und der nach 13 Monaten angestellten Analyse gar kein Unterschied mehr. Es hat sich hier also eine wasserfreie Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure gebildet, die unter den gegebenen Umständen keiner weiteren Veränderung unterliegt. Diese in trockener Luft (über Schwefelsäure) unveränderliche Verbindung ist natürlich immer dieselbe, und wenn trotzdem die obigen Analysen zwischen dem aus III und dem aus Ib dargestellten Product einen kleinen Unterschied erweisen, so liegt dies meines Erachtens nur daran, dass bei jedem Lüften der absperrenden Glocke etwas Feuchtigkeit aus der Atmosphäre herantritt und etwas Buttersäure aus der Verbindung verdrängt. Man muss daher im Allgemeinen darauf gefasst sein, etwas zu wenig Buttersäure zu finden und zwar um so weniger, je öfter die Glocke geöffnet worden ist. Bei neuerlichem Liegen über Schwefelsäure kann zwar die aus der Luft angezogene Feuchtigkeit wieder entzogen, die dadurch verdrängte Buttersäure aber nicht mehr ersetzt werden.

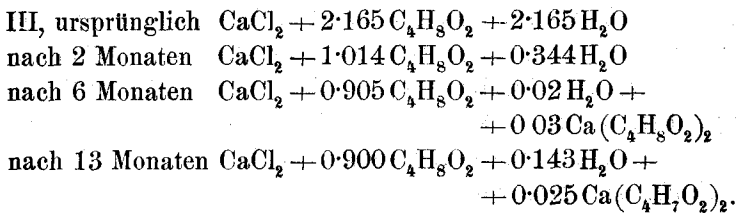
Berechnet man aus der reineren (aus Ib dargestellten) Verbindung das Verhältniss von Chlorcalcium zu Buttersäure in 100 Theilen, so findet man Zahlen, die ziemlich annähernd mit den aus der Formel



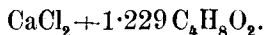
berechneten übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet
Buttersäure	43·67	44·22
Calciumchlorid	56·33	55·78
	<hr style="width: 50%; margin: auto;"/> 100·00	<hr style="width: 50%; margin: auto;"/> 100·00

Überträgt man die bei den Analysen der über Schwefelsäure aufbewahrten Partie III erhaltenen Procentzahlen in moleculares Verhältniss, so wird der Schluss, dass eine Verbindung $\text{CaCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ entstanden ist, auch von dieser Seite bestätigt, wengleich hier aus dem angegebenen Grunde etwas zu wenig Buttersäure gefunden worden ist.

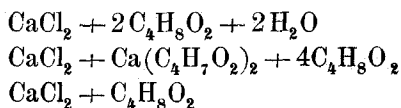


Endlich erhält der Schluss auf die Existenz der Verbindung $\text{CaCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ eine weitere Bestätigung durch einen Versuch, bei welchem ich die wasserhaltige Verbindung in einer offenen Pulverflasche über Kalk und Chlorcalcium unter einer Glocke durch 9 Monate stehen liess. Hier waren die Bedingungen zum Abdunsten von Wasser und Buttersäure viel weniger günstig als in den obigen Versuchen, weil die Substanz sich in einer Flasche befand statt in dünner Schicht ausgebreitet auf einer Platte zu liegen. Daher kommt es auch, dass selbst nach 9 Monaten zwar der Wassergehalt verschwunden, der unveränderliche Grenzzustand aber, bei welchem die Verbindung der Formel $\text{CaCl}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ entspricht, noch nicht ganz erreicht war. Aus meiner Analyse berechnet sich das moleculare Verhältniss:



Dieser Versuch macht es äusserst wahrscheinlich, dass beim Liegen der wasserhaltigen Verbindung über Kalk und Chlorcalcium genau dieselbe Veränderung wie bei Anwendung von Schwefelsäure eintritt.

Die in der vorstehenden Abhandlung dargelegten Versuche haben zur Kenntniss von drei Verbindungen geführt, nämlich



von denen die erste durch Einwirkung von wenig Wasser auf eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure, die zweite durch Verdunstung einer solchen Lösung, wobei ausser Buttersäure auch Chlorwasserstoff weggeht, endlich die dritte aus der

ersten Verbindung entsteht, wenn dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit über Schwefelsäure oder über Kalk und Chlorcalcium liegt.

Alle drei Verbindungen sind, besonders durch Feuchtigkeit, ausnehmend leicht zersetzlich und gehören nach ihren Eigenschaften den sogenannten molecularen Verbindungen an.

Mögen nun die letzteren eine besondere Classe bilden oder auch nicht, so ist es doch gewiss, dass es ihrer ausserordentlich viel mehr gibt als uns gegenwärtig bekannt ist, und ich bin der Meinung, dass ihre Erforschung nicht minder für die chemische Theorie im Allgemeinen, als auch insbesondere für das Verständniss der Erscheinungen beim Lösen und Auskrystallisiren, ferner vieler physiologischer Vorgänge von Wichtigkeit ist.

Die beschriebenen Versuche bahnen die Kenntniss einer ziemlich zahlreichen Gruppe solcher Verbindungen an, da alle fetten Säuren derlei Verbindungen mit Chlorcalcium zu liefern im Stande sind. Ich glaube, dass es keine Schwierigkeit bieten wird, mit Hilfe der dargelegten Erfahrungen und Untersuchungsmethoden dieselben kennen zu lernen.
