

Über krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen.

Von **Joh. Bapt. Heindl.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Auf Anrathen meines hochverehrten Lehrers des Herrn Professors A. Lieben unternahm ich es, die Entstehung und Zusammensetzung der Alkoholate des Chlorcalciums näher zu untersuchen.

Im Jahre 1828 erhielt Graham¹ durch Einwirkung von wasserfreiem Alkohol auf wasserfreie Chloride Verbindungen, die er „Alcoats“ benannte, und deren Constitution er dahin auffasste, dass der Alkohol darin die Stelle von Krystallwasser einnehme.

Unter den von ihm beschriebenen Verbindungen befindet sich eine Chlorcalciumverbindung, welcher er auf Grund der vorgenommenen Chlorcalciumbestimmung die Formel $2\text{CaCl}_2 + 7\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ beilegt.

Sonderbarerweise wurde längere Zeit hindurch dieser sehr interessanten Entdeckung von den Chemikern wenig Aufmerksamkeit zugewendet, und mochten wohl die Schwierigkeiten, die die Darstellung reiner Alkoholate bietet, Ursache sein, dass die Existenz derselben sogar von Einbrodt² in Zweifel gezogen wurde, obwohl inzwischen auch Kane³ eine Verbindung $\text{CaCl}_2 + 4\text{CH}_4\text{O}$ beschrieben hatte. Erst im Jahre 1848 wurden durch Chodnew's „Beiträge zur Kenntniss der Alkoholate“⁴ Einbrodt's Zweifel als unberechtigt erklärt, und gibt der Verfasser dieser Abhandlung bekannt, dass er ein Alkoholat von der Zu-

¹ The philosoph. Mag. and Ann. IV. 265, 331 auch Pogg. XV 150.

² Ann. d. Chem. und Pharm. LXV, p. 115.

³ Ann. d. Chem. und Pharm. XIX, p. 168.

⁴ Petersburg Acad. Bull. VIII, p. 150.

sammensetzung $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ erhalten habe, und dass möglicherweise ein Alkoholat von der Zusammensetzung $3\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ bestehe.

Von dieser Zeit wurden die Ansichten Graham's durch die Resultate der Arbeiten von Robiquet¹ ($\text{SnCl}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Demareay² ($\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Schützenberger³ ($\text{PtCl}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Williams⁴ ($\text{SbCl}_5 + \text{CH}_4\text{O}$ und $\text{SbCl}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Simon⁵ ($\text{LiCl} + 3\text{CH}_4\text{O}$, $\text{LiCl} + 4\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{MgCl}_2 + 6\text{CH}_4\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Bauer und Klein⁶ ($\text{SnCl}_4 + 2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$), Linnemann⁷ ($\text{CaCl}_2 + \text{Isopropylalkohol}$), Johnson⁸ ($\text{CaCl}_2 + \text{Amylalkohol}$), welche sich jedoch zumeist auf andere Chloride als Chlorcalcium beziehen, wiederholt bestätigt.

Da die Angaben Graham's, Kane's und Chodnew's rücksichtlich der Alkoholate des Chlorcalciums nicht übereinstimmten, schien eine neuerliche Untersuchung wünschenswerth.

Bevor ich zur Darlegung meiner Versuche und deren Resultate übergehe, will ich noch betreffs der bei der Darstellung der Chlorcalcium-Alkoholverbindungen einzuhaltenden Vorsichtsmassregeln bemerken, dass sie genau dieselben sind, die Herr Professor A. Lieben in seiner vor Kurzem erschienenen Abhandlung „Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren“⁹ pag. 920, sub 1, 2, 3 angibt, und wiederhole nur kurz, dass auch von diesen Verbindungen gilt:

1. dass die Berührung der Verbindungen mit der Atmosphäre möglichst vermieden werden muss, daher ein Abpressen zwischen Filtrirpapier durchaus unzulässig erscheint,

2. dass das Waschen der Krystalle mit demjenigen absoluten Alkohol, welcher einen Bestandtheil der Verbindung bildet, zweckmässig ist;

¹ Jahresber. 1854, 560.

² Berl. Ber. VIII, p. 750.

³ Jahresber. 1870, 388.

⁴ Jahresber. 1876, 331.

⁵ Journ. f. pract. Chem. Neue Folge 20, p. 371.

⁶ Ann. d. Chem. und Pharm. CXLVII, p. 249,

⁷ Ann. d. Chem. und Pharm. CXXXVI, p. 38.

⁸ Journ. f. pract. Chem. 62, p. 264.

⁹ Monatshefte f. Chemie 1880, p. 919.

3. dass die Verbindungen durch Liegenlassen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure von anhängendem Alkohol nicht vollkommen befreit werden können, weil sie sich zugleich zersetzen.

Bemerken will ich noch, dass ich bisher nie Verbindungen von Chlorcalcium, Wasser und Alkohol erhielt, die einen constanten Wassergehalt gezeigt hätten.

Versuchsreihe I.

Chemisch reines, geschmolzenes Chlorcalcium wurde, um es von etwaigem Wassergehalte zu befreien, vor jedem Versuche in einem Platintiegel frisch geschmolzen, hierauf in einer Porzellschale möglichst rasch gepulvert, und noch warm in einen gut verschlossenen Kolben, in dem sich über wasserfreiem Bariumoxyd frisch abdestillirter Äthylalkohol vom specifischen Gewichte 0·793 bei 15° C. befand, eingetragen. Der mit dieser Mischung gefüllte Kolben wurde mit einem Rückflusskühler, der mit seinem oberen Ende in ein Chlorcalciumrohr mündete, verbunden, und durch 24—48 Stunden auf eine dem Siedepunkte des Alkohols nahe liegende Temperatur erwärmt.

In dem Grade als Chlorcalcium gelöst wurde, wurde auch die im Kolben befindliche Flüssigkeit dickflüssiger und zugleich trüb; doch schieden sich beim Erkalten in der Regel keine Krystalle ab. Einmal wurden wohl solche Krystalle erhalten, doch konnte man sie zur Analyse nicht verwenden, weil noch ungelöstes Chlorcalcium, ferner der als Verunreinigung anwesende Kalk beigemischt sein konnte.

Ich liess, sobald das Reactionsgemisch gesättigt zu sein schien, dasselbe im gut verschlossenen Kolben unter einer Exsiccatorglocke sich klären, was in der Regel 8—10 Tage dauerte, goss sodann die klare syrupdicke Flüssigkeit in eine unter einer Exsiccatorglocke über Schwefelsäure aufgestellte Krystallirschale aus.

Je nach der Concentration der Flüssigkeit schieden sich nun nach längerer oder kürzerer Zeit, in der Regel schon nach Ablauf von 3—6 Stunden, am Rande der Flüssigkeit fächerartig gruppirt, feingestreifte, durchsichtige Kryställchen aus. Nach Ablauf längerer Zeit setzte sich die Krystallisation über die Oberfläche der Flüssig-

keit fort, und bildete sich auf derselben eine Decke, zusammengesetzt aus grösseren und kleineren sechsseitigen, feingestreiften Tafeln, die das weitere Abdunsten der Flüssigkeit wesentlich beeinträchtigte, wesshalb sie stets möglichst rasch mit einem Glasstabe zerstört wurde, worauf sich die einzelnen Krystallplättchen zu Boden setzten. Sobald die aus der Flüssigkeit herausragenden Krystalle anfangen weiss zu werden, wurde die ganze Krystallmasse in ein birnförmiges Absaugegefäss, wie solches in der bereits citirten Abhandlung des Herrn Professors A. Lieben, pag. 926, genauer beschrieben ist, gebracht; dieses war mit seinem unter dem Glashahne befindlichen Ende in einen doppelt gebohrten Kork eingefügt, der ein Pulverglas verschloss, und mittelst seiner zweiten Bohrung mit einem U-Rohre, das mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstückchen enthielt, und weiterhin mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt war.

Die Mutterlauge wurde nun mit Hilfe der Luftpumpe abgesaugt, eine geringe Menge wasserfreien Alkohols zum Waschen aufgegossen und langsam durch die Krystallmasse durchgesogen. Dabei lösten sich mir, da ich diese Versuche bei einer Temperatur von ungefähr 15—18° R. ausführte, stets erhebliche Mengen der Krystalle, wesshalb ich stets trachten musste, das völlige Waschen der Krystalle mit möglichst wenig Alkohol zu bewerkstelligen. Die auf diese Art von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden hierauf möglichst rasch auf eine vorher gut getrocknete poröse Thonplatte, die über Schwefelsäure oder, wie sich in der Folge zeigte, besser über frisch geschmolzenem Chlorcalcium unter einer Glocke sich befand, ausgeleert, auf derselben ausgebreitet, und 2—6 Tage liegen gelassen. Wie lange die Krystalle auf der Thonplatte zu liegen haben, ist zum grossen Theile abhängig von ihrer Masse und ihrer Vertheilung auf der Thonplatte; zweckmässig ist es die Krystalle in möglichst dünner Schichte auf derselben aufzutragen, da dadurch einer Zersetzung der oberen Krystallschichten, während die unteren noch feucht sind, am besten vorgebeugt wird, und ein Trocknen der Krystalle in möglichst kurzer Zeit (24—48) Stunden erreicht wird.

Wenn Schwefelsäure als Trockenmittel angewendet wurde, stellte es sich als schwierig heraus, ein homogenes Product zu erhalten, weil die oberste Schichte schon verwittert, während die

untere noch feucht ist; es ist daher zweckmässiger Chlorcalcium anzuwenden, und kann unter Umständen vortheilhaft sein, die Krystalle durch ein darüber gestülptes grosses Uhrglas vor zu rascher oberflächlicher Verwitterung zu schützen.

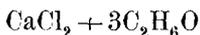
Die auf diese Art getrockneten Krystallmassen wurden hierauf mittelst Glanzpapier, auf das sie von der Thonplatte geschüttet wurden, möglichst rasch in ein Pulverglas gebracht, das gut verschlossen in einem Exsiccator aufbewahrt wurde.

Zwei auf diese Art dargestellte Partien lieferten bei der Analyse folgende Resultate:

Partie A.

- 0·4635 Grm. Krystalle lieferten 0·2503 Grm. CaSO_4 .
- 0·4680 Grm. derselben Substanz gaben 0·5357 Grm. AgCl .
- 0·7812 Grm. derselben Substanz lieferten 0·5168 Grm. Wasser und 0·838 Grm. Kohlensäure.
- 0·7205 Grm. lieferten 0·4625 Grm. Wasser und 0·7615 Grm. Kohlensäure.
- 0·5367 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3553 Grm. Wasser und 0·554 Grm. Kohlensäure.
- 0·550 Grm. lieferten 0·369 Wasser und 0·5818 Grm. Kohlensäure.

Wenn man die gefundenen Zahlen auf eine Formel rechnet, so passen sie wohl am besten auf die folgende:



	Berechnet	Gefunden			
Ca	16·06	15·88	—	—	—
Cl	28·51	28·31	—	—	—
C	28·91	29·24	28·82	28·15	28·85
H	7·22	7·35	7·13	7·35	7·46
O	19·30	—	—	—	—
	100·00				

Partie B.

Diese wurde dazu benützt, um den Einfluss kennen zu lernen, den ein längeres Liegen der Krystalle auf der Thonplatte über Chlorcalcium äussert. Zu diesem Zwecke wurden kleine Partien

der Krystalle nach zweitägigem, nach achttägigem, nach sechszeltägigem und nach neunundzwanzigtägigem Liegen von der Thonplatte genommen und analysirt; dabei war freilich bei jedem Abheben der Glocke die Möglichkeit gegeben, dass Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zutreten konnte. Während der ersten zwei Tage waren die Krystalle auf der Thonplatte mit einem Uhrglase bedeckt. Die Analysen gaben folgende Resultate:

α. Nach zweitägigem Liegen:

0·3053 Grm. Krystalle gaben 0·166 Grm. CaSO_4 .

0·533 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3565 Grm. Wasser und 0·5690 Grm. Kohlensäure.

β. Nach weiterem sechstägigem Liegen:

0·4191 Grm. Krystalle lieferten 0·238 Grm. CaSO_4 .

0·61 Grm. derselben Substanz gaben 0·4095 Grm. Wasser und 0·6122 Grm. Kohlensäure.

0·4977 derselben Substanz lieferten 0·3147 Grm. Wasser und 0·4938 Grm. Kohlensäure.

γ. Nach weiterem achttägigem Liegen:

0·184 Grm. Krystalle gaben 0·1209 Grm. CaSO_4 .

0·4727 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3148 Grm. CaSO_4 .

0·3907 Grm. derselben Substanz lieferten 0·225 Grm. Wasser und 0·3356 Grm. Kohlensäure.

0·43 Grm. derselben Substanz lieferten 0·2385 Grm. Wasser und 0·3672 Grm. Kohlensäure.

δ. Nach weiterem dreizehntägigem Liegen:

0·966 Grm. Krystalle gaben 0·6861 Grm. CaSO_4 .

0·3241 Grm. derselben Substanz lieferten 0·1505 Grm. Wasser und 0·1725 Grm. Kohlensäure.

Berechnet man aus dem Calcium den Chlorcalciumgehalt, und aus dem Kohlenstoff den Alkoholgehalt, so ergibt sich in 100 Theilen:

	$\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Gefunden			
		α	β	γ	δ
Chlorcalcium	44·577	44·372	46·342	54·001	57·521
Alkohol	55·423	55·791	52·459	44·744	38·563
Wasser und Fehler . . .	—	—	1·199	1·255	3·916
	100·000		100·000	100·000	100·000

Diese Zahlen sprechen deutlich dafür, dass Chlorcalcium, als Trockenmittel angewandt, langsam zersetzend auf die Alkoholate einwirkt.

Was das Steigen des Wassergehaltes betrifft, schreibe ich selbes der durch das wiederholte Öffnen der Glocke herbeigeführten Berührung mit der Atmosphäre zu.

Ich versuchte nun, statt durch Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure, auch auf dem Wege zu Krystallen von Chlorealciumalkoholat zu gelangen, dass ich die trübe, in der Hitze bereitete Lösung filtrirte und dann erkalten liess. Unmittelbar wurden dadurch wohl keine Krystalle erhalten, allein, wenn man die filtrirte Flüssigkeit in der zu beschreibenden Weise weiter concentrirte, so erhielt man eine reichliche Krystallabscheidung, die nur noch gewaschen, und vom überschüssigen Alkohol befreit zu werden brauchte, um zur Analyse geeignet zu sein.

Versuchsreihe II.

Ich wendete bei diesen Versuchen das Verhältniss von einem Theil Chlorealcium auf drei Theile Alkohol an, und digerirte am Rückflusskühler durch 24—36 Stunden bei einer dem Siedepunkte des betreffenden Alkohols naheliegenden Temperatur.

Der Kolben wurde dann mittelst eines doppelt gebohrten Pfropfens einerseits, mit dem in ein Chlorealciumrohr mündenden Kühler, anderseits mit einem gläsernen Heberrohr in Verbindung gesetzt, welches mit seinem längeren Schenkel bis nahe an den Boden des Kolbens eingesenkt war, und mit dem kürzeren Schenkel durch ein T-Rohr gehend in den oberen Theil des Filtrirapparates mündete.

Letzterer bestand aus zwei auf einander gut aufgeschliffenen Trichtern, die noch durch ein Kautschukband fest aufeinander gepresst wurden. Der kurz abgesprengte Hals des oberen Trichters war mit dem erwähnten T-Rohre, welches seitlich mit einem Chlorealciumrohre versehen war, luftdicht verbunden, während der untere Trichter von einem Ölbädtrichter umgeben war, und mit seinem Halse in die eine Bohrung eines doppelt gebohrten Pfropfens eingepasst war, der ein Pulverglas verschloss. In die zweite Bohrung war das obere Ende eines Kühlers eingefügt, der

mit seinem unteren Ende in einen Kolben mündete, welcher mit einer Schwefelsäurewaschflasche und weiterhin mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung stand. In dem unteren Trichter des Filtrirapparates war ein doppeltes Filter eingelegt, welches durch einen fein siebartig durchlöcherten Platinconus vor dem Durchreissen geschützt war.

Waren nun alle Theile des Apparates miteinander luftdicht verbunden, so wurde das obenerwähnte an dem T-Rohr angebrachte Chlorcalciumrohr an seinem ausgezogenen Ende zugeschmolzen, der untere Trichter durch Heizen des Ölbadtrichters bis zur entsprechenden Temperatur gebracht, und nun die Luftpumpe in Action gesetzt. Dadurch wurde die heisse Lösung mittelst des Hebers aus dem Kolben in den Trichter gezogen; wenn das Filter voll war, wurde die Spitze des Chlorcalciumrohres abgebrochen, und dadurch der Luft Zutritt in den Trichter gestattet. War dann die dickliche Lösung durchfiltrirt, so wurde das Chlorcalciumrohr neuerdings zugeschmolzen, und der Trichter abermals mit Flüssigkeit aus dem Kolben gefüllt.

Das Filtrat wurde durch gelindes Erwärmen in dem Pulverglase selbst, in welchem es sich ansammelte, weiter concentrirt bis Krystallausscheidung eintrat; dann wurde das Pulverglas rasch verschlossen und im Exsiccator aufbewahrt. Nach 12—14 Stunden hatten sich die Krystalle stets reichlich ausgeschieden. In dieser Weise wurden Verbindungen von Chlorcalcium mit Äthylalkohol, mit Isobutylalkohol und mit Gährungsamylalkohol dargestellt, die dann in ähnlicher Weise, wie bei Versuchsreihe I angegeben, mit dem dazu gehörigen Alkohol gewaschen und auf der Thonplatte über Chlorcalcium abgesaugt wurden. Die Mutterlauge der Isobutylalkoholverbindung war verhältnissmässig dünnflüssig.

Äthylalkoholverbindung.

Dieselbe bestand aus prismatischen, durchscheinenden, mattglänzenden Krystallgruppen, die sich fettig anfühlten und an der Luft rasch zerflossen. Von dieser Verbindung wurde eine grössere Partie dargestellt, deren Hauptmasse durch viertägiges Liegen auf der Thonplatte über Chlorcalcium getrocknet, hierauf in ein gut schliessendes Pulverglas und in den Exsiccator gebracht wurde.

Die Analysen dieses Theiles der Partie gaben folgendes Resultat:

- 0·4955 Grm. Krystalle lieferten 0·2709 Grm. CaSO_4 .
- 0·3204 Grm. lieferten 0·1738 Grm. CaSO_4 .
- 0·5232 Grm. derselben Substanz gaben 0·6025 Grm. AgCl .
- 0·4723 Grm. gaben 0·5423 Grm. AgCl .
- 0·529 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3435 Grm. Wasser und 0·552 Grm. Kohlensäure.
- 0·5414 Grm. dieser Krystalle lieferten 0·3557 Grm. Wasser und 0·5753 Grm. Kohlensäure.

Ein kleiner Theil der obigen Partie wurde in sehr dünner Schichte auf eine Thonplatte aufgetragen und schon nach neunzehnstündigem Liegen auf derselben analysirt:

- 0·597 Grm. Krystalle lieferten 0·3188 Grm. CaSO_4 .
- 0·1864 Grm. derselben Substanz gaben 0·21 Grm. AgCl .
- 0·8647 Grm. derselben Krystalle lieferten 0·573 Grm. Wasser und 0·9301 Grm. Kohlensäure.

Übersichtlich zusammengestellt kommen auf 100 Theile der Verbindung:

	Berechnet für $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Gefunden		
		nach 4tägigem Liegen		nach 19stündigem Liegen
Ca . .	16·06	16·09	15·95	15·70
Cl . . .	28·51	28·44	28·40	27·86
H . . .	7·22	7·21	7·30	7·36
C . . .	28·91	28·46	28·98	29·34
O . . .	19·30	—	—	—
	100·00			

Isobutylalkoholverbindung.

Dieselbe stellte weisslich durchscheinende, fettig glänzende Krystallprismen oder Krystallblättchen dar, die nach dreitägigem Liegen auf der Thonplatte über frisch geschmolzenem Chlorcalcium analysirt wurden:

- 0·3039 Grm. Krystalle lieferten 0·1235 Grm. CaSO_4 .
- 0·4109 Grm. lieferten 0·1665 Grm. CaSO_4 .
- 0·1658 Grm. derselben Substanz gaben 0·1425 Grm. AgCl .
- 0·1977 Grm. gaben 0·1690 Grm. AgCl .

0·4185 Grm. dieser Krystalle lieferten 0·3427 Grm. Wasser und 0·6583 Grm. Kohlensäure.

0·4873 Grm. lieferten 0·7686 Grm. Kohlensäure.

Stellt man nun die gefundenen Percentzahlen mit den für die Formel $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ berechneten zusammen, so hat man:

	Berechnet	Gefunden	
Ca	12·012	11·95	11·91
Cl	21·32	21·26	21·14
H	9·009	9·098	—
C	43·243	42·89	43·014
O	14·416	—	—
	100·000		

Gährungsamylalkoholverbindung.

Johnson gibt an, eine solche Verbindung erhalten zu haben, hat jedoch keine Analyse derselben ausgeführt. Ich erhielt sie in Form von wenig compacten Krystallgruppen vorwiegend Büscheln von länglichen, nadelförmigen Krystallen, welche von einer sehr zähflüssigen Mutterlauge umgeben waren. Die Thonplatte, auf der die gewaschenen Krystalle ausgebreitet wurden, lag diesmal über Schwefelsäure statt über Chlorcalcium.

Die Krystalle wurden nach fünftägigem Liegen analysirt, und nach weiterem achttägigem Liegen nochmals der Analyse unterworfen, um eine etwaige Veränderung zu constatiren.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

Nach fünftägigem Liegen über Schwefelsäure auf der Thonplatte:

0·345 Grm. Krystalle lieferten 0·1215 Grm. CaSO_4 .

0·6737 Grm. lieferten 0·2389 Grm. CaSO_4 .

0·4702 Grm. derselben Substanz gaben 0·3501 Grm. AgCl .

0·5455 Grm. gaben 0·4035 Grm. AgCl .

0·3402 Grm. derselben Krystalle lieferten 0·3105 Grm. Wasser und 0·6020 Grm. Kohlensäure.

0·2951 Grm. lieferten 0·2641 Grm. Wasser und 0·521 Grm. Kohlensäure.

Nach dreizehntägigem Liegen über Schwefelsäure auf der Thonplatte:

0·6271 Grm. Krystalle lieferten 0·2375 Grm. CaSO_4 .

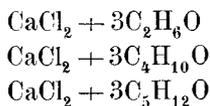
0·3943 Grm. lieferten 0·341 Grm. Wasser und 0·681 Grm. Kohlensäure.

Vergleicht man die erhaltenen Zahlen mit den für die Formel $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ berechneten, so ergibt sich auch hier zur Evidenz, dass der dargestellten Verbindung die obige Formel zukommt.

	Berechnet	Gefunden		
		nach 5tägigem Liegen		nach 13tägigem Liegen
Ca . .	10·66	10·35	10·42	11·13
Cl . .	18·93	18·29	18·41	—
H . .	9·6	10·13	9·94	9·32
C . .	48·0	48·25	48·14	47·10
O . .	12·81	—	—	—
	100·00			

Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, ist durch die dreizehntägige Aufbewahrung über Schwefelsäure bereits teilweise Zersetzung eingetreten.

Aus den vorstehenden Resultaten ergibt sich, wie ich glaube, mit Sicherheit, dass die beschriebenen krystallinischen Verbindungen den Formeln



entsprechen.

Ob aus diesen Verbindungen etwa durch Feuchtigkeitszutritt bestimmte, zugleich Wasser und Alkohol enthaltende Verbindungen entstehen können, muss ich dahingestellt sein lassen. Mit den Resultaten von Graham, Kane und Chodnew stimmen die meinigen allerdings nicht überein; indess muss bemerkt werden, dass die genannten Forscher, die von ihnen erhaltenen Verbindungen durch Auspressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreien, eine Methode, die nur schwer zu genauen Resultaten führen kann. Auch haben sich Graham und Kane damit begnügt, durch Glühen der ausgepressten Verbindung den Chlorcalciumgehalt zu bestimmen. Sie mussten daher, wenn ihr Product Feuchtigkeit angezogen hatte, zu wenig Chlorcalcium finden.

Übrigens habe ich die von Kane beschriebene Methylalkohol-
verbindung des Chlorcalciums nicht untersucht. Was Chod-
ne w's Analyse des Chlorcalciumalkoholates, dem er die Formel
 $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ beilegt, anbelangt, so bin ich vorläufig nicht in
der Lage, die Ursache der Abweichung seiner Analyse von den
meinigen zu erklären.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor A. Lieben, der mir den Impuls zu dieser Arbeit
gegeben, und ausserdem mir seinen gütigen Rath und freundlichen
Beistand stets in zuvorkommendster Weise zu Theil werden liess,
meinen innigsten Dank auszusprechen.
