

Über den Wassergehalt der Calciumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthyllessigsäure

von

Dobroslav Milojković.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1893.)

Die im hiesigen Laboratorium ermittelten Löslichkeitscurven der beiden in der Aufschrift genannten Salze¹ zeigen einen etwas auffallenden Verlauf, insofern jede derselben sich aus zwei Zweigen zusammensetzt, deren einer aufsteigt, der andere fällt. Herr Hofrath Lieben forderte mich auf zu untersuchen, ob diese Erscheinung vielleicht mit einer Änderung der Zusammensetzung, respective des Krystallwassergehaltes der beiden Salze zusammenhängt, so dass möglicherweise in beiden Fällen der aufsteigende Theil der Curve sich auf ein anderes Salz bezieht als der absteigende Theil, der dessen Fortsetzung bildet.

Es war dies umso wahrscheinlicher, als wenigstens für das eine der beiden Salze, nämlich das bernsteinsaure Calcium, eine alte Angabe von Fehling² vorliegt, wonach der beim Zusammenbringen von bernsteinsaurem Natrium und Chlorcalcium entstehende Salzniederschlag, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, 3 Moleküle, dagegen, wenn sie bei Siedehitze vorgenommen wird, 1 Molekül Wasser enthält.

¹ Für bernsteinsaures Calcium siehe M i c z y n s k i, Monatsheft für Chemie, 1886, S. 265. Für methyläthyllessigsäures Calcium siehe Sedlitzky ebenda selbst 1887, S. 573.

² Annal. der Chemie und Pharm. 49. S. 165.

Bernsteinsaures Calcium.

Zur Darstellung des Salzes wurde reine Bernsteinsäure gelöst, mit reinem Kalk übersättigt, dann Kohlensäure durchgeleitet, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Um aus der so erhaltenen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle zu erhalten, wurde dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure bei etwa 20—22° der Verdunstung so lange überlassen, bis sich Krystalle ausgeschieden hatten, die dann abfiltrirt und zwischen Filterpapier abgepresst wurden. Diese Krystalle enthalten, wie die von Fehling in etwas anderer Weise dargestellten, 3 Moleküle Krystallwasser.

0·648 *g* des ausgepressten Salzes verloren bei 200° 0·165 *g* Wasser und lieferten beim Glühen 0·171 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
Wasser	25·47	25·72
Calcium	18·9	19·05

Der grösste Theil des Krystallwassers (22·6% statt 25·5%) lässt sich übrigens schon bei 100°, wenngleich nur sehr langsam, austreiben, was gleichfalls mit Fehling's alten Angaben übereinstimmt.

Ein anderer Theil der obigen Salzlösung wurde bei 80—85° zur Abscheidung von Krystallen abgedampft. Die Krystalle wurden mit Hilfe eines erwärmten Filters rasch von der Mutterlauge getrennt, zwischen Filterpapier abgepresst und gewogen.

1·3055 *g* der bei 80--85° erhaltenen Krystalle verloren bei 160° noch nichts, gaben aber bei 200° 0·1415 *g* Wasser ab und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·42 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Wasser	10·83	10·34
Calcium	22·98	22·99

Diese Krystalle zeigen also dieselbe Zusammensetzung, die Fehling für das in der Siedehitze gefällte Salz gefunden hat.

Für den Zweck der vorliegenden Untersuchung war es besonders wichtig festzustellen, ob genau unter den Umständen, wie sie bei Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen bestanden, das erste Salz leicht in das zweite, andererseits das zweite in das erste überzugehen vermag. Zu diesem Behufe wurden beide Salze einmal bei 23°, einmal bei 60° mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt. Das Ergebnis war, dass gleichviel, von welchem Salz man ausgeht, nach mehrstündigem Schütteln das am Boden liegende Salz bei 23° stets aus dem Salz + 3 Moleküle Wasser, bei 60° aus dem Salz + 1 Molekül Wasser besteht.

Das Salz + 3 Molekül Wasser, durch Verdunstung der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden, wurde durch 3–4 Stunden mit etwas Wasser bei 23° in derselben Weise geschüttelt, wie es bei den Löslichkeitsbestimmungen stets geschehen ist. Dann wurde schnell abfiltrirt; die Krystalle wurden zwischen Filterpapier ausgepresst, gewogen und einer Wasser- und Calciumbestimmung unterworfen.

0·126 g des ausgepressten Salzes gaben bei 200° 0·032 g Wasser ab und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·034 g Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Wasser	25·4	25·72
Calcium	19·28	19·05

Nun wurde das Salz + 1 Molekül Wasser, das sich bei einer Temperatur von 80–85° ausgeschieden hatte, wie in vorstehendem Versuch bei 23° mit Wasser geschüttelt, dann das Salz abfiltrirt, ausgepresst und gewogen.

0·392 g ausgepresstes Salz gaben bei 200° 0·102 g Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 104 g Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Wasser	26·03	25·72
Calcium	19·1	19·05

Das Salz +3 Moleküle Wasser wurde bei 60° mit Wasser geschüttelt, dann auf ein (vorher auf 60° erwärmtes) Filter gebracht, zwischen Filterpapier ausgepresst und gewogen.

0·528 g ausgepresstes Salz gaben bei 200° 0·057 g Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·163 g Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Wasser	10·71	10·34
Calcium	22·7	22·9

Endlich wurde bei 80—85° ausgeschiedenes Salz + 1 Molekül Wasser mit Wasser bei 60° durch vier Stunden geschüttelt, bei derselben Temperatur abfiltrirt, ausgepresst, gewogen und analysirt.

0·906 g ausgepresstes Salz gaben bei 200° 0·095 g Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·2925 g Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Wasser	10·49	10·34
Calcium	22·7	22·9

Diese Versuche, deren einige wiederholt ausgeführt wurden, lassen keinen Zweifel übrig, dass der Wassergehalt des am Boden liegenden Salzes ein verschiedener ist, je nachdem bernsteinsaures Calcium mit Wasser, respective Salzlösung bei 23° oder bei 60° geschüttelt wird. Da nun die Löslichkeitscurve des bernsteinsauren Calciums bei ungefähr 30° einen Wendepunkt zeigt, so darf man es für sehr wahrscheinlich halten, dass sich der ansteigende Theil der Löslichkeitscurve, zwischen 0° und 30°, auf das Salz $\text{Ca C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, der fallende Theil der Curve, zwischen 30° und 80°, auf das Salz $\text{Ca C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bezieht.

Methyläthyllessigsäures Calcium.

Für die Darstellung der Methyläthyllessigsäure ging ich von der Methyläthylmalonsäure aus, die ich theils nach

Daimler's¹, theils nach Conrad und Bischoff's² Verfahren bereitete. Nach dem ersteren Verfahren wurde Zink und Malonsäureester in einen Kolben gebracht, und die berechnete Menge von Äthyljodid, später, nach Beendigung der ersten Reaction, die von Methyljodid allmählig eintropfen gelassen, während die Temperatur zuerst auf 90°, dann allmählig ansteigend, zuletzt auf 120—130° (Temperatur des Ölbad) erhalten wurde. Die Einwirkung ist, wie bekannt, von Gasentwicklung begleitet, die, wenn sie bei einer Temperatur von 90° beendet ist, sich bei stärkerem Erhitzen wieder einstellt. Nach Beendigung der Reactionen, von denen die zweite (mit Methyljodid) mehr Zeit in Anspruch nimmt als die erste, wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasserdampf destillirt. Das ölige Destillat wurde der fractionierten Destillation unterworfen, wobei der Methyläthylmalonsäureester bei 207—208° überging.

Bei Anwendung der Bereitungsweise von Conrad und Bischoff, die ich wegen der besseren Ausbeute, die sie mir geliefert hat, dem Daimlerischen Verfahren vorziehe, ist es zweckmässig, zuerst den Äthylmalonsäureester darzustellen, und diesen dann der Methylierung zu unterwerfen.

Der nach dem einen oder anderen Verfahren dargestellte Methyläthylmalonsäureester wurde durch Kalilauge verseift, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und darauf durch Chlorcalciumzusatz das schwerlösliche Calciumsalz ausgefällt. Die Reinigung dieses Calciumsalzes wird noch besonders durch den Umstand erleichtert, dass dasselbe sich beim Kochen seiner Lösung rasch ausscheidet. Die Reinheit des erhaltenen Salzes ergibt sich aus der folgenden Calciumbestimmung.

0·4345 g im Toluolbad getrocknetes methyläthylmalonsaures Calcium hinterliess beim heftigen Glühen 0·129 g Kalk = 0·094 g Calcium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Ca C ₆ H ₈ O ₄
Calcium	21·63	21·74

¹ Liebig's Anm. 249, S. 173.

² Liebig, Annal. 204, S. 146.

Aus dem Calciumsalz wurde durch Zerlegung mit verdünnter Salzsäure und Ausziehen mit Äther die freie Methyläthylmalonsäure gewonnen. Diese krystallinische Säure, am Rückflusskühler im Paraffinbade auf 180° erhitzt, lieferte unter Abspaltung von Kohlensäure die Methyläthylelessigsäure, die der Destillation unterworfen, bei $174\text{--}175^{\circ}$ überging. Durch Digeriren der Säure mit Wasser und reinem kohlen-sauren Kalk wurde sie in Calciumsalz übergeführt.

Der Wassergehalt der Krystalle von methyläthylelessig-saurem Calcium wird von Pagenstecher¹ und Sedlitzky² übereinstimmend auf 5 Moleküle angegeben. Wie die folgenden Versuche zeigen, wechselt der Wassergehalt der Krystalle je nach der Temperatur der gesättigten Lösung, die mit ihnen in Berührung steht, ähnlich wie es vorstehend beim bernstein-sauren Calcium nachgewiesen worden ist; nur hat sich heraus-gestellt, dass je nach der Temperatur die Krystalle des methyl-äthylelessigsauren Calciums dreierlei Wassergehalt aufweisen können.

a) Krystalle bei $23\text{--}26^{\circ}$ im Schoosse einer über Schwefel-säure stehenden im Vacuum abdunstenden Lösung ausge-schieden:

0·27 g der zwischen Filtrirpapier ausgepressten Krystalle verloren im Tuluol-bad erhitzt 0·049 g Wasser und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·051 g Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Wasser	18·15	18·24
Calcium	13·48	13·51

b) Salz bei $85\text{--}90^{\circ}$ aus der abdampfenden Flüssigkeit als gallertartige Masse ausgeschieden und zwischen Thonplatten von derselben Temperatur ausgepresst:

0·374 g dieses Salzes verloren beim Erhitzen im Toluolbad 0·026 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0·081 g Kalk.

¹ Liebig's Annal. 195, S. 119.

² Monatsh. für Chemie (1887) S. 573.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
Wasser	6·94	6·92
Calcium	15·26	15·39

c) Krystalle, die sich bei 23—26° aus einer verdunstenden Lösung abgeschieden hatten, wurden zusammen mit der Mutterlauge im Schüttelapparat durch 4½ Stunden bei 90° geschüttelt. Dann wurde bei derselben Temperatur rasch abfiltrirt und das auf dem Filter gesammelte gallertige Salz einmal zwischen Papier und warmen porösen Thonplatten (I), ein anderesmal unter Vermeidung der erwärmten Platten bloss zwischen Filterpapier (II) ausgepresst.

- I. 0·494 g Salz gaben, im Toluolbad erhitzt, 0·034 g Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·105 g Kalk.
- II. 0·5665 g Salz gaben im Toluolbad 0·041 g Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·1245 g Kalk = 0·0889 g Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
	I.	II.	
Wasser	6·87	7·23	6·92
Calcium	15·18	15·05	15·39

Nachdem vorstehender Versuch ergeben hatte, dass das mit 3 Molekülen Wasser krystallisirende Salz durch Schütteln mit Lösung bei 90° sich in Salz mit 1 Molekül Wasser verwandelt, wurde nun umgekehrt ein bei 85—90° ausgeschiedenes Salz, das nur 1 Molekül Wasser enthält, zusammen mit Salzlösung bei circa 25° durch vier Stunden geschüttelt. Die Krystalle wurden dann abfiltrirt und zwischen Filterpapier ausgepresst.

0·228 g des ausgepressten Salzes gaben beim Trocknen im Toluolbad 0·042 g Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·043 g Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Wasser	18·42	18·24
Calcium	13·47	13·51

Endlich wurde noch der Versuch gemacht, das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Salz + 3 Moleküle Wasser mit Salzlösung bei 0° zu schütteln. Das Fläschchen mit Salz und Lösung wurde zu diesem Behufe in ein mit Eis gefülltes Gefäß fest verpackt und unter zeitweiliger Erneuerung des Eises durch drei Stunden geschüttelt. Dann wurde bei circa 0° rasch abfiltrirt; die Krystalle wurden zwischen Filterpapier ausgepresst und analysirt.

0·239 g der ausgepressten Krystalle gaben im Toluolbade 0·066 g Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·04 g Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Wasser	27·61	27·11
Calcium	11·96	12·05

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass das methyläthylelessigsäure Calcium, je nachdem es in Berührung mit gesättigter Lösung bei 0°, bei 25° oder bei 90° steht, entweder 5 oder 3 oder 1 Molekül Krystallwasser bindet. Bei welcher Temperatur der Übergang von dem einen zum anderen Salz stattfindet, wurde nicht experimentell festgestellt. Doch scheint es, wenn man den Verlauf der Löslichkeitscurve in Betracht zieht, wahrscheinlich, dass der Übergang des Salzes + 3 Moleküle Wasser in das Salz + 1 Molekül Wasser sich bei ungefähr 40° vollzieht und dass der absteigende Theil der Curve sich auf letzteres Salz bezieht.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir noch, Herrn Hofrath Ad. Lieben, der mir stets mit Rath und That an die Hand ging, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.