

GESCHICHTE
DER
MALONSÄURE.

PROGRAMM DER KGL. STUDIEN-ANSTALTEN
ZU DILLINGEN FÜR 1888/89

VON

Dr. LUDWIG KALVODA,
K. LYCEALPROFESSOR.



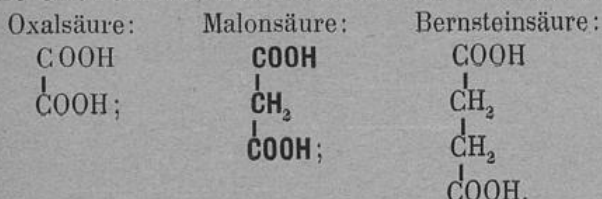
DILLINGEN.
Druck von L. Keller's Wwe.

9di
5 (1889)



Vorwort.

Bis zum Jahre 1858 fehlte in der Oxalsäure-Reihe noch immer das Verbindungsglied zwischen der Oxalsäure einerseits und der Bernsteinsäure andererseits:



Durch Entdeckung*) der Malonsäure wurde diese längst fühlbare Lücke ausgefüllt, die Chemie erhielt als wissenschaftliche Disciplin abermal eine Stütze, die chemische Hypothese aber eine neue, eklatante Bestätigung.

Es versteht sich von selbst, dass diese Entdeckung die ganze chemische Welt mit Jubel erfüllt, wie denn auch eine Reihe von Männern veranlasst hat, dem neu aufgefundenen Körper grosses, wissenschaftliches Interesse zu widmen, sein Verhalten eifrigst zu untersuchen zumal neue, bequemere und ergiebigere Darstellungsmethoden der Malonsäure und deren Verbindungen in Angriff zu nehmen.

*) Die Malonsäure wurde 1858 von Dessaignes, Professor in Paris, einem Zeitgenossen Dumas', entdeckt,

Mit welchem Erfolg dieses Unternehmen begleitet worden, soll im Nachstehenden gezeigt werden.

Im I. Hauptstück sind die verschiedenen Darstellungsmethoden der Malonsäure seit ihrer Entdeckung bis auf unsere Zeit in chronologischer Reihenfolgeskizziert, sowie alle bisher dargestellten Salze der genannten Säure aufgezählt,

im II. Hauptstück die eigenen Untersuchungen des Verfassers niedergelegt.

Die einschlägige Literatur ist jedesmal an Ort und Stelle selbst angeführt.

Dillingen im Juli 1889.

Der Verfasser.

I. Hauptstück.

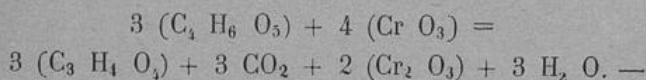
Die verschiedenen Darstellungs-Methoden der Malonsäure seit ihrer Entdeckung bis auf unsere Zeit und die malonsauren Salze.

§ 1.

Entdeckung der Malonsäure.

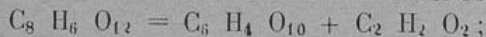
[Annal. d. Chem. u. Pharmac. CVII. 251 u. ff.]

Seit mehr als dreissig Jahren bildete die Malonsäure wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen. Sie wurde zuerst von Dessaignes im Jahre 1858 durch langsame Oxydation der Aepfelsäure mit s. chromsaurem Kali in der Kälte erhalten;

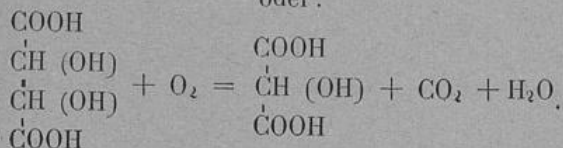


Freilich entstand sie hiebei nur als Nebenprodukt und in verhältnismässig geringer Menge. Ich erachte es für angezeigt, Dessaignes über diese seine Entdeckung selbst sprechen zu lassen; er sagt nämlich, wie folgt:

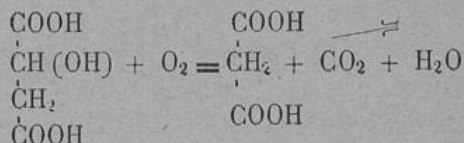
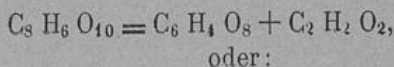
„Ich habe früher eine von mir als Tartronsäure bezeichnete Säure kennen gelehrt, welche durch Oxydation der Weinsäure erhalten wird nach dieser Gleichung:



oder:

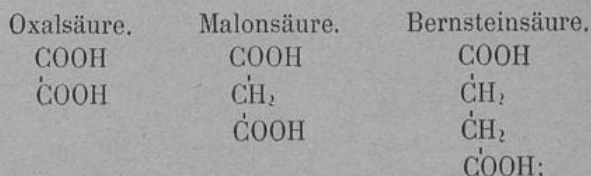


Aus der Aepfelsäure müsste durch entsprechende Oxydation nach der Gleichung:

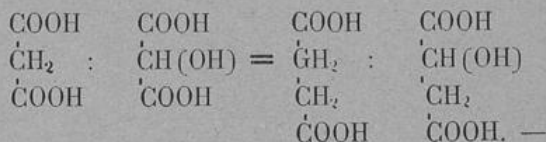


eine Säure $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_4$ erhalten werden.“

„Diese Säure, welche mit Barral's Nicotinsäure identisch oder isomer wäre, würde das in der Oxalsäurereihe zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure fehlende Glied sein, wie nachstehende Formeln zeigen:



sie würde ausserdem zur Tartronsäure hinsichtlich der Zusammensetzung in der nämlichen Beziehung stehen wie die Bernsteinsäure zur Aepfelsäure“:



„Ich schlage vor, die Säure vorläufig als Malonsäure zu bezeichnen, bis ihre Identität mit der Nicotinsäure dargetan ist.“

„Diese Säure bildet sich bei der oxydirenden Wirkung des s. chroms. Kali's auf freie Aepfelsäure aber nur als ein sekundäres Produkt und in einer im Verhältnis zur angewandten Aepfelsäure kleinen Menge . . .“

Auf diese theoretische Betrachtung folgen im

§ 2.

Die verschiedenen Methoden, welche Dessaignes bei Darstellung der Malonsäure und ihrer Salze versucht, beziehungsweise ausgeführt hat. — (Annal. d. Chem. u. Pharm. 107, S. 251.)

a.

Dessaignes setzte nach und nach zu einer wenig concentrirten Lösung von Aepfelsäure ($C_4H_6O_5$) saures chromsaures Kali ($Cr_2O_7K_2$) und vermied durch zweckmässige Abkühlung der Mischung jede Temperaturerhöhung. Die Flüssigkeit entwickelte CO_2 , stiess den Geruch nach Ameisensäure (CH_2O_2) aus und färbte sich grün, dann blau, und zuletzt braun.

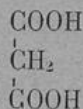
Anmerkung: Die braune Färbung tritt dann ein, wenn gleiche Gewichtsmengen von Aepfelsäure und s. chroms. Kali auf einander einwirken.

Nach Zusatz von H_2O und mässiger Erwärmung wurde fast alles Chromoxyd durch einen grossen Ueberschuss von Kalkmilch gefällt; die aus der gefällten Masse durch Auspressen und Filtriren erhaltene grünliche Flüssigkeit mit Bleiacetat ($C_2H_3O_2$), $Pb + 3 H_2O$ versetzt und das Salz der organischen Säure mit wenig NO_3H von dem in erheblicher Menge mitgerissenen chroms. Blei getrennt. Nach dem Filtriren versetzte Dessaignes die Flüssigkeit zu drei Vierteln mit Ammon; das Bleisalz bildete sich wieder in Form von weissen Flocken, die nach einigen Stunden noch dichter wurden.

Der ausgewaschene Niederschlag wurde nun mit SH_2 zerlegt. Die Flüssigkeit gab, filtrirt und bei sehr geringer Wärme concentrirt, kristallinische Blättchen neben einem blaugrünen, nur schwierig und undeutlich krystallisirenden Syrup, welcher aus Aepfelsäure und etwas Chromoxyd bestand.

Bei mit Umsicht und grösster Sorgfalt geleiteten Operationen beträgt das Gewicht der dicken Flüssigkeit ebensoviel als das der Krystalle, welch' letztere durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

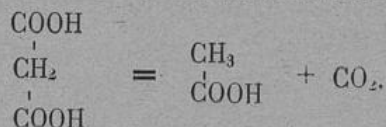
Dessaignes erhielt die Malonsäure



zuerst in grossen rhomboëdrischen Krystallen von blätteriger Struktur; er constatirte ihre leichte Löslichkeit in H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sowie deren stark sauren Geschmack und nahm ferner wahr, dass dieselbe beim Erwärmen auf 100°C. ungefähr 0.5% mechanisch eingeschlossenen Wassers verloren und trübe geworden, bei 140° geschmolzen sei und bei 150° unter Aufschäumen CO_2 entwickelt habe.

[Vergl. Neues Handwörterb. d. Chemie v. Hermann von Fehling u. C. Hell S. 233.]

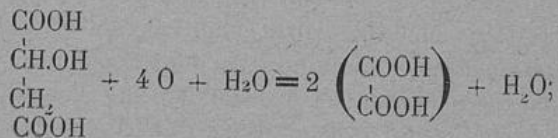
Bei trockener Destillation hinterliess die Malonsäure keinen Rückstand, das Destillat aber ergab eine Mischung von Essigsäure, welche durch Pb leicht nachgewiesen werden konnte, und unveränderte Malonsäure



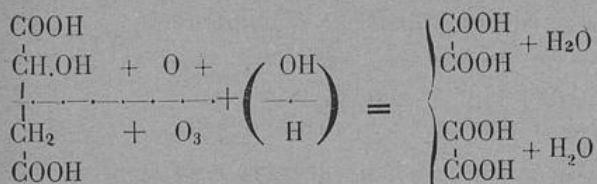
Anmerkung: Bei der genannten Operation, d. i. bei trockener Destillation, wird jedesmal gleichzeitig durch die entweichenden Dämpfe von Essigsäure und Kohlensäure etwas unveränderte Malonsäure mitgerissen.

b.

Bei langsamem Oxydiren von s. aepfels. Kalk durch s. chroms. Kali konnte Dessaignes die Bildung von Malonsäure nicht constatiren; es bildete sich im Gegenteil bei dieser Operation eine grosse Menge oxalsauren Kalks:



oder:



c.

Bleihyperoxyd wirkte auch und zwar schon in der Kälte auf freie Aepfelsäure ein, die Malonsäure aber konnte unter den entstehenden Produkten nicht nachgewiesen werden.

d.

Beim Erhitzen mit concentrirter SO_3H_2 zersetzt sich die Malonsäure unter Färbung; die verdünnte Lösung der Säure gibt mit essigsaurem Blei einen pulverigen Niederschlag, mit salpeters. Quecksilberoxydul ein beim Erwärmen sich schwärzendes Praecipitat und reducirt Goldchlorid.

e.

Die concentrirte Lösung der Säure gab mit essigsaurem Kali keine Fällung, wohl aber mit den essigsauren Salzen von Ca, Ba und NO_3 Ag Niederschläge, welche sich auf Zusatz von mehr H_2O gelöst haben.

f.

Des Silbersalz schwärzte sich nicht beim Kochen.

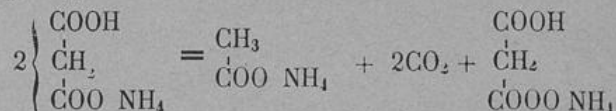
g.

Durch neutral. malons. Ammoniak konnten die $\text{Ca}=\text{Ba}=\text{Ag}=\text{Hg}=\text{salze}$ gefällt werden.

Das neutrale malonsaure Ammoniak entfärbte ferner das Eisenchlorid fast vollständig und konnte die Fällung von Eisenoxid bei Zusatz von Ammoniak zur Mischung der beiden Salze nicht verhindern.

h.

Das saure Ammoniaksalz gab bei der trocknen Destillation essigsaures Ammon, CO_2 und unverändertes s. malons. Ammoniak, wie nachstehende Formelgleichung zeigt:



[Vergl. v. Fehling u. Hell a. a. O., über das chem. Verhalten siehe Dr. Ernst von Mayer: Organ. Chemie, II. Aufl. Bd. II. S. 15.]

i.

Nach Dessaignes sind die neutralen Salze von Ka, Amm. Ca. Ba etc. zerfliesslich, aber in trockener Luft krystallisirbar; die sauren Salze dagegen krystallisiren leicht in grossen, gutausgebildeten Krystallen.

Das neutrale Ag-salz bildet ein krystallinisches Pulver, das Ba-salz seidenglänzende Büschel, das Ca-salz kleine, durchsichtige Nadeln.

§ 3.

Dessaigues' Analysen.

a.

Der reinen Malonsäure.

Gefunden:		Theoretisch berechnet:	
C α .)	34,30; β .) 34,51.	C	34,61;
H α .)	3,89; β .) 3,93.	H	3,85;
O	— —	O	61,54;

was folgende Differenzen ergibt:

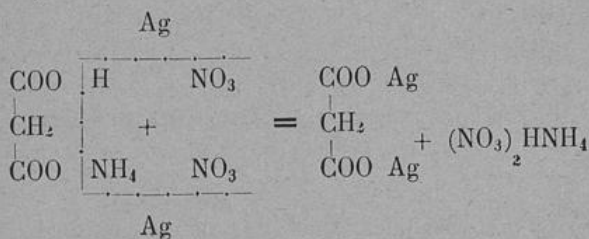
C α .)	— 0,31	und β .)	— 0,1;
H α .)	+ 0,4	und β .)	+ 0,08,

b.

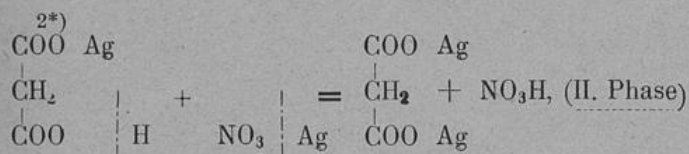
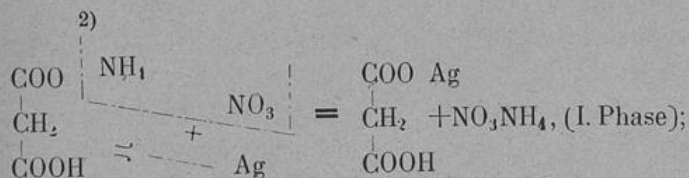
Analyse des neutral. Silbersalzes.

Eine Analyse des aus s. malons. Ammon und NO_3Ag dargestellten neutralen Silbersalzes nach den Formelgleichungen:

1)



oder:

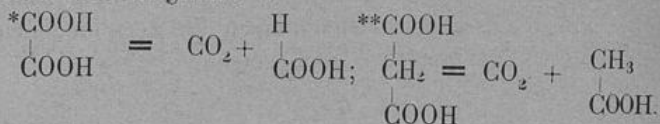


ergab folgende Procentmengen:

Gefunden:	Theoretisch herechnet:
Ag α .) 67,65%	} 67,92%.
Ag β .) 67,97%;	
Differenzen:	
für α .)	— 0,27
„ β .)	+ 0,05.

Nach Dessaignes treten die Analogieen zwischen der Malon- und Oxalsäure in bestimmter Weise hervor: Wie die letztere sich in Kohlensäure und Ameisen-

säure zersetzt*, so zerfällt die Malonsäure in Kohlensäure und Essigsäure**.

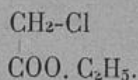


§ 4.

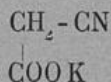
Darstellung nach Kolbe.

[Ann. 131, S. 348.]

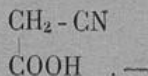
Sechs Jahre später (1864) versuchte Kolbe eine Umwandlung der Monocarbonsäuren in die zugehörigen Dicarbonsäuren. Er ging aus vom Monochlor-Essigsäure — Aethylester



Dieser Ester wird beim Kochen mit mässig concentrirter Lösung von Cyankalium unter reichlicher Abgabe von CNH zersetzt. Neben Cl K und C₂H₅ OH entsteht hiebei monocyanessigsäures Kali



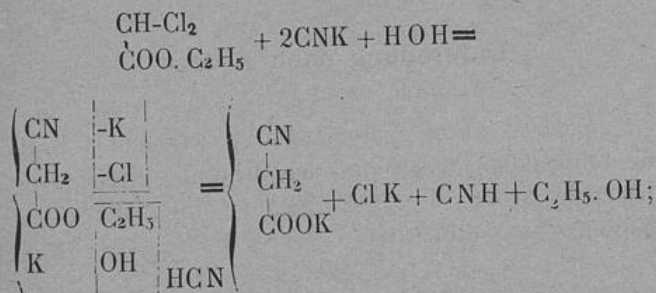
Wird die braungefärbte Flüssigkeit eingedampft, mit SO₂H₂ versetzt, dann durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen, und die klar filtrirte ätherische Lösung destillirt, so hinterbleibt krystallisirte Monocyanessigsäure



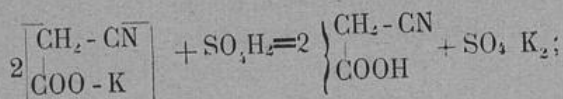
Diese Säure verträgt Kochen mit gewöhnlicher wässriger KOH, ohne von letzterer angegriffen zu werden. Erst wenn die KOH durch fortgesetztes Kochen grössere Concentration erlangt hat, tritt reichliche NH₃-entwicklung ein. Entweicht kein NH₃

mehr, so ist die Monocyanessigsäure vollständig in Malonsäure, beziehungsweise in s. malons. Kali umgewandelt, wie nachstehende Gleichungen in verschiedenen aufeinanderfolgenden Prozessen zeigen:

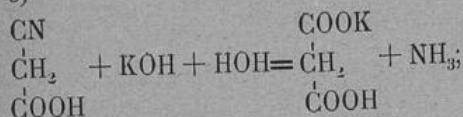
1)



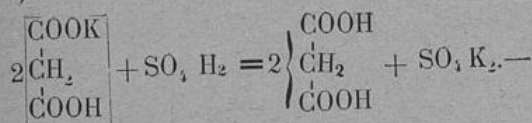
2)



3)



4)



Die gebildete Malonsäure lässt sich aus der mit SO_4H_2 übersättigten Lösung durch Aether leicht ausziehen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren ganz rein.

§ 5.

Methode nach Müller.

[Annal. 131, S. 350: Ueber eine neue Bildungsweise der Malonsäure und Bernsteinsäure.]

Mit den verschiedenen Reaktionen der Monochlor-Essigsäure bekannt, wagte sich 1864, also gleichzeitig mit Kolbe (vergl. § 4) Müller an eine neue Darstellungsmethode der Malonsäure.

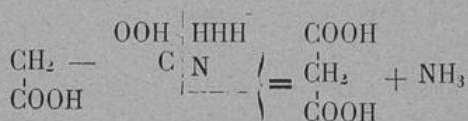
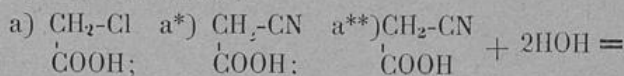
Die Leichtigkeit, mit welcher das Cl. in der Monochlor-Essigsäure durch andere Elemente substituiert werden kann, deutet im gewissen Grade auf eine Aehnlichkeit mit den Chlorverbindungen der Radikale.

Von diesem Gesichtspunkte aus schien die Entscheidung ein grosses Interesse zu bieten, ob nämlich das Cl. in der Monochloressigsäure auch durch CN ersetzt werden könne. In bejahendem Falle müsste eine Verbindung resultiren, welche einerseits als Cyan-Essigsäure dem Essigsäure-Typus entsprechen, anderseits bei Einwirkung von 2HOH wie die Nitrile sich verhalten und hiebei eine Säure von der Formel



COOH, ein Glied der Oxalsäure-

Reihe liefern würde:



Oxalsäure:



Malonsäure:



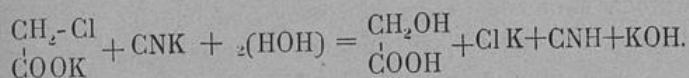
COOH, demnach

das zweite Glied der Oxalsäure-Reihe.

Durch angestellte Versuche ist diese Vermutung bestätigt worden.

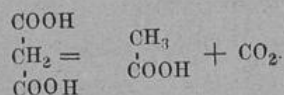
Müller behandelte zuerst

$\text{CH}_2\text{-Cl}$
 COOK mit CNK; es fand zwar eine Einwirkung statt, aber das Resultat war insofern nicht ganz befriedigend, als dem Endprodukt verschiedene andere Substanzen beigemischt waren (gleichzeitig Bildung von Essigsäure und Glycolsäure):



Anmerkung: Das Cyankalium reagiert bekanntlich stark alkalisch, kann also manchmal wie KOH wirken; in Folge dessen Bildung von Glycolsäure.

Die auftretende Essigsäure verdankt ihre Entstehung einer tiefgreifenden Zersetzung, — wahrscheinlich aus intermediär gebildeter Malonsäure in der oben angedeuteten Weise:

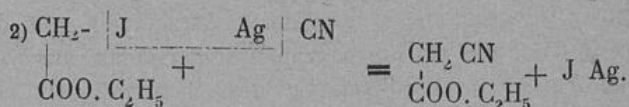
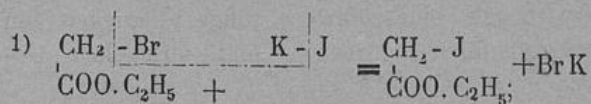


Da die Anwendung von CNAg eine glatte Reaction zu versprechen schien, so erachtete es Müller für vorteilhafter, die Monochloressigsäure in Chloressigsäure-Ester

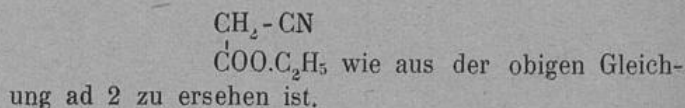
$\text{CH}_2\text{-Cl}$
 $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ umzuwandeln. Letzterer wirkte indessen nicht genug kräftig auf CN Ag ein und noch weniger auf $(\text{CN})_2\text{Hg}$.

Um nun dem Ag eine noch grössere Verwandtschaft zu bieten, wandelte er den Chloressigsäure-Ester um zu Jodessigsäure-Ester, was sich sehr leicht ausführen liess unter Befolgung des bekannten Verfahrens, nach welchem Perkin und Duppa den Bromessigsäure-Ester zu Jodessigsäure-Ester umwandeln, und zwar einfach

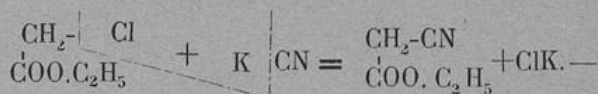
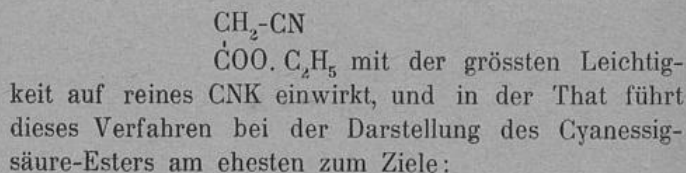
durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit JK nach folgenden Gleichungen:



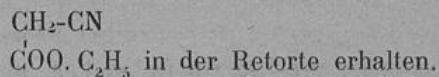
Der so erhaltene Jodessigsäure-Ester wirkte mit Leichtigkeit auf CNAg ein und gab:



Später fand Müller, dass auch der

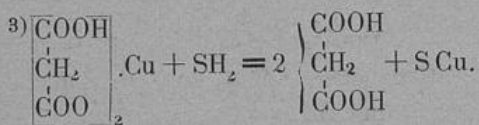
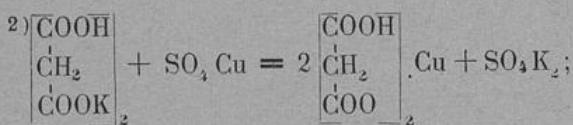
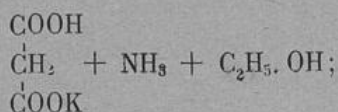
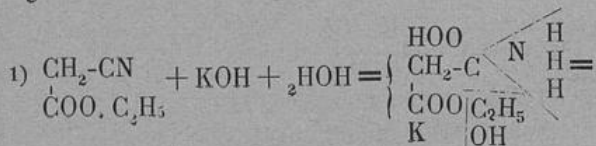


Monochloressigsäure-Ester wird in Alkohol gelöst und hiezu etwas mehr als die äquivalente Menge krystallisierten CNK gegeben. Bei gelindem Erwärmen tritt eine sehr deutlich wahrnehmbare Einwirkung ein, und es bildet sich rasch ClK. Nach dem Erhitzen bis zum Sieden wird die bräunlichrote Lösung von ClK abfiltrirt und nach dem Abdestilliren des Alkohols



Den Cyanessigsäure-Ester erhält man durch Destillation, welche wegen des hohen Siedepunktes (über 200°) am besten in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt wird, als eine schwere, ölige Flüssigkeit von kaum wahrnehmbarem Geruch und süßlichem Geschmack.

Beim Kochen dieses Esters mit KOH entwickelt sich NH_3 , und nach beendeter Zersetzung gibt die Lösung mit $\text{SO}_4 \text{ Cu}$ einen grünen Niederschlag, aus welchem man durch Zersetzung desselben mit SH_2 und Eindampfen der wässerigen Lösung eine schön krystallisirte Säure mit allen Eigenschaften der Malonsäure Dessaignes' erhält:



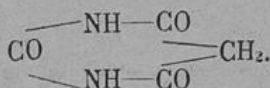
Anmerkung: Nach Osterland (Jahresberichte 1874, Nr. 18) lässt die Methode von Kolbe sowohl als auch die von Müller viel zu wünschen übrig. Leider macht Osterland keine Vorschläge, nach welchen eine bessere und ergiebigere Darstellungsweise der Malonsäure erzielt werden könnte.

§ 6.

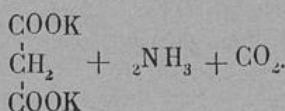
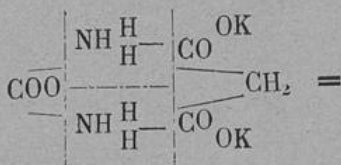
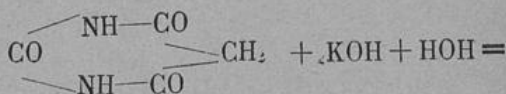
Darstellungsweise nach Baeyer.

[Annal. Chem. Pharm. 130, S. 143.]

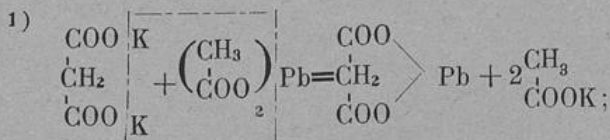
Im selben Jahre (1864) stellte Baeyer die Malonsäure dar aus dem Malonylharnstoff, d. i. aus der von ihm entdeckten Barbitursäure:

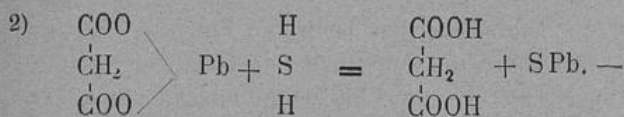


Letztere (5 Gramm Substanz) wurde 5 Stunden lang in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler mit starker Kalilauge gekocht, bis nur noch ein schwacher Geruch nach NH_3 zu bemerken war. Die Barbitursäure zersetzte sich hierbei in Malonsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak:



Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit SH_2 zersetzt:





Beim Eindampfen wurde eine sehr saure Flüssigkeit erhalten, die Neigung zur Krystallisation zeigte, keinen N enthielt und mit der von Dessaignes aus Aepfelsäure dargestellten Malonsäure in ihrem Verhalten vollends übereinstimmte.

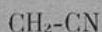
§ 7.

Darstellung nach Finkelstein.

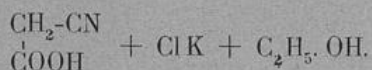
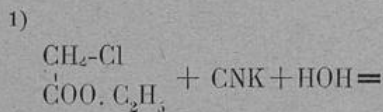
[Annal. 133, S. 338.]

Ein Jahr später (1865) war es Finkelstein, welcher nicht allein eine neue*, bequemere Gewinnungsmethode der Malonsäure mit Erfolg in Angriff genommen, sondern mit seltenem Fleisse und reger Ausdauer die meisten Salze dieser Säure und deren Ester dargestellt, und so gut es ihm möglich war, auch näher untersucht hat.

Finkelstein ging aus von der Cyanessigsäure

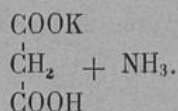
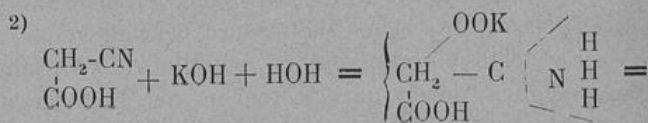


$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CN} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, welche er sich aus dem Monochloressigsäure-Ester durch Einwirkung von CNK dargestellt hat:

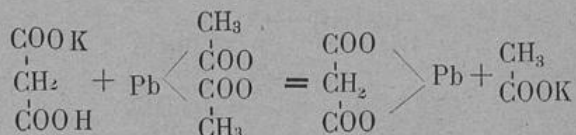


Die Cyanessigsäure wurde durch Kochen mit wässerigem Kali verseift, dann mit Essigsäure übersättigt, mit Bleiacetat gefällt und das abgeschiedene malons. Blei mit verdünnter SO_4H_2 zerlegt.

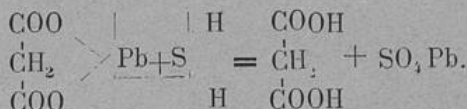
Die vom SO_4Pb abfiltrirte und durch SH_2 vom aufgelösten Pb befreite Malonsäurelösung konnte über freiem Feuer und zuletzt auf dem Wasserbade abgedampft werden. Zur Erläuterung des Gesagten dienen nachstehende Gleichungen:



3)



4)



* Anmerkung. Das Wort „neu“ ist nicht in sensu stricto zu nehmen, sondern nur insofern zu verstehen, als Finkelstein seine Cyanessigsäure durch Behandlung des Monochloressigsäure-Esters mit CNK und H_2O dargestellt, während Kolbe und Müller ihre Cyanessigsäure, beziehungsweise cyanessigsäures Kali aus der Monochloressigsäure durch Einwirkung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CNK und H_2O gewonnen haben, was ja schliesslich auf dasselbe hinauskommt. Finkelstein konnte eben leichter arbeiten, nachdem ihm Kolbe und Müller den Weg gezeigt haben.

Finkelstein gelang es auch, die Identität der Dessaignes-Kolbe-Müller'schen Malonsäure nachzuweisen.

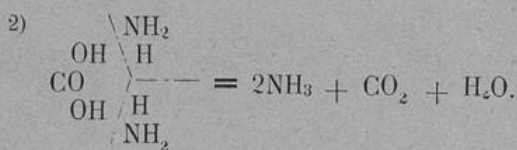
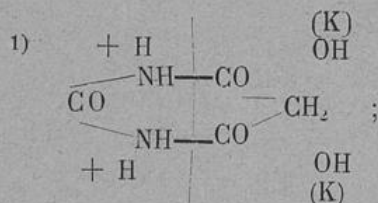
§ 8.

Methode nach Heintzel.

[Annal. 139, S. 129.]

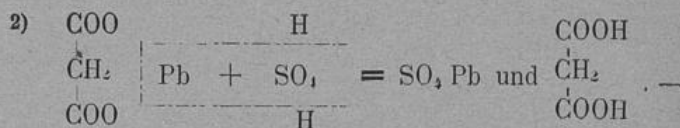
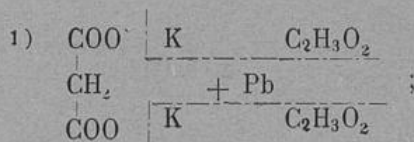
Im Jahre 1866 wollte Heintzel die Identität der Dessaignes'-Baeyer'schen Malonsäure begründen.

Er stellte seine Malonsäure nach Baeyer's Verfahren dar, nämlich durch starkes Kochen der Barbitursäure im aufsteigenden Kühler mit KOH, bis der Geruch nach NH_3 fast verschwunden war. Die Barbitursäure zersetzte sich hierbei in Malonsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak:



Die durch Kochen mit KOH erhaltene rote, schwere Flüssigkeit wurde mit Essigsäure neutralisirt und mit basischem Bleiacetat versetzt, so lange bis keine Auflösung mehr erfolgte; der weisse voluminöse Niederschlag mit kaltem H_2O ausgewaschen und mit verdünnter SO_4H_2 zersetzt. Die von SO_4Pb abfiltrirte klare Flüs-

sigkeit war reine Malonsäure. Dieselbe konnte nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und nach gehöriger Concentration dem Krystallisiren überlassen werden:



Bemerkenswert ist, dass Heintzel bei dieser umständlichen und mit grossem Zeitaufwand verbundenen Operation nur sehr geringe Mengen von Malonsäure erhielt, und wird daher dieses Verfahren praktisch wohl nicht zu empfehlen sein. Um eine ergiebige Ausbeute handelte es sich übrigens auch nicht; Heintzel wollte eben aus wissenschaftlichem Interesse nur die Identität der Desaignes' und Baeyer'schen Malonsäure nachweisen und hat sohin seinen Zweck erreicht.

§ 9.

Darstellungsmethode nach Berthelot.

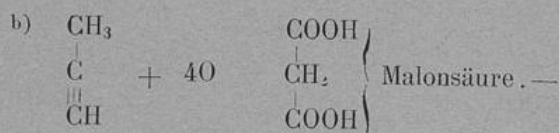
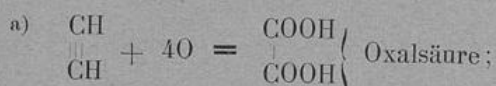
[Compt. rend. 64, pag. 36; Jahresberichte März 1867, S. 335
Neues Verfahren zur Synthese der Oxalsäure und homologer Säuren.]

Berthelot, dem es 1867 gelungen war, durch direktes Einführen von O in Acetylen die Oxalsäure zu erhalten, folgerte ganz richtig, dass bei analogem Verfahren mit dem Allylen ein Körper von der Formel



erhalten werden müsse. Seine

Erwartung bestätigte sich; Berthelot konnte in der That durch Oxydation des Allylens mit übermangansaurem Kali in der Kälte die Malonsäure darstellen:

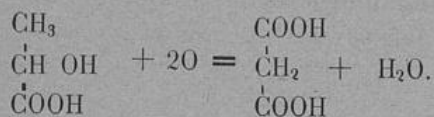


§ 10.

Die Arbeiten Dossios' und Wislicenus'.

a) Dossios beobachtete [Zeitschr. f. Chem. 9, S. 449; Jahresber. 1866, S. 384] die Bildung der Malonsäure bei der Oxydation roher Fleischmilchsäure.

b) Nach Wislicenus [Jahresber. d. chem. Ges. 26. 1873] könne dieselbe nur durch einen Gehalt der Fleischmilchsäure an Aethylenmilchsäure, — die Malonsäure ist ja ein Oxydationsprodukt der letzteren, — erklärt werden:



[Vergl. A. Strecker's „Kurzes Lehrbuch d. org. Chemie“, VI. Aufl. von Dr. J. Wislicenus, S. 751 u. 752.]

Oxydationsversuche der Aethylenmilchsäure mit Chromsäure ergaben bis jetzt viel CO_2 und Oxalsäure, wenig Malonsäure, keine Ameisensäure. [Ann. Chem. Pharm. 167, S. 355.]

§ 11.

Darstellung nach Franchimont.

[Berliner Berichte Nr. 7, 1874, S. 216.]

Franchimont stiess bei Darstellung der Malonsäure auf nicht geringe Schwierigkeiten.

Die Methoden nach Kolbe und Müller liefern bekanntlich keine nennenswerte Ausbeute. Nach diesem Verfahren behandelt man nämlich Aethylmonochloracetat (Kolbe) mit CNK und H_2O in der Siedhitze. — Man muss aber, selbst wenn statt Wasser $C_2H_5.OH$ genommen wird, (Müller) ziemlich lange kochen, um den stechenden Geruch des Monochloressigsäure-Esters verschwinden zu machen; es bildet sich als Nebenprodukt ein sehr intensiv färbender Körper, ausserdem aber noch eine Cl-enthaltende Säure und Bernsteinsäure.

Franchimont nimmt statt des Chloressigsäureesters Bromessigester, weil dieser sich leichter und schneller darstellen lässt.

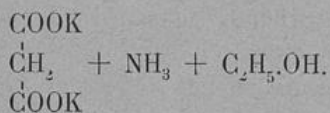
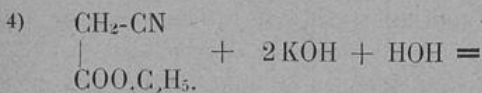
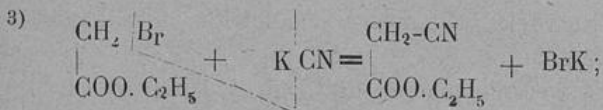
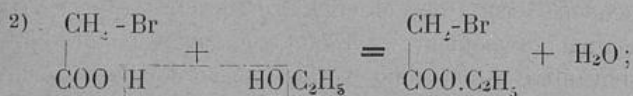
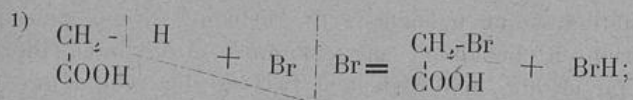
Es werden nämlich drei Teile krystallisirter Essigsäure und vier Teile Brom in einer geschlossenen Röhre bis auf 150° eine Stunde lang erhitzt und hierauf der Inhalt langsam abdestillirt, bis das Thermometer im Dampf auf 200° zeigt, wo man die Vorlage wechselt.

Bei 204° destillirt constant eine fast reine, sofort krystallisirende Säure über, und wenn man langsam destillirt hat, ist die Ausbeute nahezu die theoretisch berechnete. Diese im absoluten Alkohol eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, liefert den Ester, welcher nach dreimaligem Auswaschen etwa im zehnfachen Volumen Alkohol gelöst wird.

Auf Zusatz eines Ueberschusses von reinem, gepulvertem CNK tritt sofort eine heftige Reaction ein: die Flüssigkeit kommt zum Sieden. Nach kurzer Zeit schon verschwindet der Geruch nach Monobromessigester vollends, und die Flüssigkeit ist nur sehr wenig gefärbt. Letztere wird vom ausgeschiedenen BrK ab-

filtrirt und mit KOH versetzt. Der Ester verseift sich sofort, der Alkohol wird jetzt abdestillirt und die wässrige Lösung mit Aetzkali bis zum Verschwinden des NH_3 gekocht.

Die Bildung der Monobromessigsäure vollzieht sich theoretisch wie praktisch nach folgenden Gleichungen:



§ 12.

Kürzere Arbeiten und Versuche verschiedener Autoren.

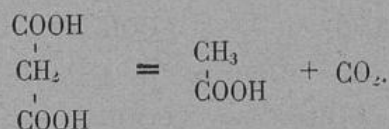
Hiemit waren die Versuche noch nicht zu Ende. Man kam immer wieder auf die Malonsäure und ihre

Bildungsweise zurück wie nachstehende Arbeiten zeigen:
So stellte im selben Jahre (1874) noch

- a) W. Petrieff [Jahresber. 1874 Nr. 18, S. 781 und Compt. rend. 91, p. 232] die Malonsäure dar nach der Methode von Kolbe und Müller aus Monochlor-Essigsäure-Ester und erhielt aus 450 Gr. Chloressig-Ester 250 Gr. reiner, bei 132° schmelzender Malonsäure und 50 Gr. öliger Substanz, welche entweder Cyanessigsäure oder Glycolsäure war; Bernsteinsäure fand sich nicht vor.

W. Petrieff stellte ferner die Dibrom- und Dioxy-Malonsäure dar und untersuchte besonders das Ammon-, das Ba-, Ca- und Ag-salz derselben.

- b) J. v. Hoff gibt an, [Jahresber. 1875, S. 274 und Arch. néerland. 10, p. 274] aus Cloressigsäure-Ester bei Berücksichtigung einiger nicht genannter Bedingungen Cyanessigsäure in fast quantitativer Menge erhalten zu haben. Malonsäure könne aus derselben bis zu 80% der berechneten Menge gewonnen werden. Immer jedoch wurde die Ausbeute wahrscheinlich durch Bildung von Essigsäure verringert, wie nachstehende Gleichung zeigt:

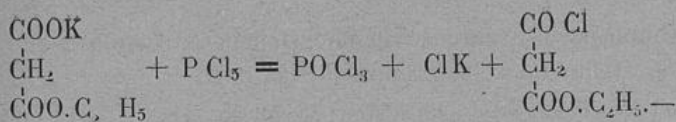


Er hofft, durch Zersetzung der Cyanessigsäure mittelst ClH ein noch besseres Resultat zu erzielen.

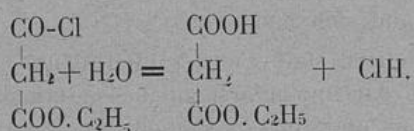
J. v. Hoff stellt auch das äthylmalonsäure Kali dar: COOK



; Phosphorpentachlorid PCl₅ wirkt in folgender Weise darauf ein:



Der Chlormalonsäure-Ester geht über zwischen 170° und 180° und zersetzt sich mit Wasser wie ein Säurechlorid. Die so entstandene Flüssigkeit gibt beim Erwärmen mit Kali Alkohol:

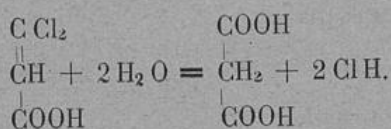


Beim Erwärmen mit KOH wird dann noch dieser Ester verseift (Bildung von Alkohol).

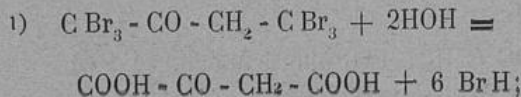
Nach J. vant' Hoff bildet sich bei der Digestion eines Malonsäureäthers mit Ammoniak Malonamid [a. a. O].

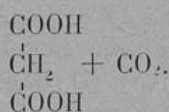
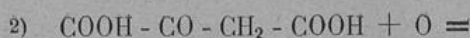
c) Pinner erhielt die Malonsäure beim Kochen der Dichloracrylsäure mit Barythydrat [D. chem. Ges. 1875, S. 965].

Anmerkung: Vergl. Wallach, Hunaeus Ann. 193, S. 35.



d) Demole [N. Arch. phys. nat. 64, pg. 108; dann D. chem. Ges. 1878, S. 1710] erhielt die Malonsäure aus Hexabromaethylmethylketon durch rauchende NO_3H :





- e) Jackson und Hill [D. chem. Ges. 1878, S. 289 und 1671] bekamen die Malonsäure durch Kochen der Mucobromsäure mit Barythydrat;
f) Prunier [Annal. ch. phys. [5] 15, p. 5; Jahresber. 1878, S. 528] erhielt dieselbe beim starken Erhitzen von Quercit mit KOH neben Oxal-, Ameisen-Essigsäure und Pyrogallussäure.

Anmerkung: Zu den Bildungsweisen ad e) und f) lassen sich nur schwer Gleichungen aufstellen, weil die Prozesse keine glatten sind und dabei immer tiefer greifende Zersetzungen statt haben; zudem sind die auftretenden Spaltungsprodukte nicht immer genau festgestellt.

§ 13.

Conrad's Darstellungsweise.

[Annal. Chem. Pharm. 204, S. 121; 127; 134; 138; 174. D. chem. Ges. 1879, S. 749; 1236; 1880. 595.]

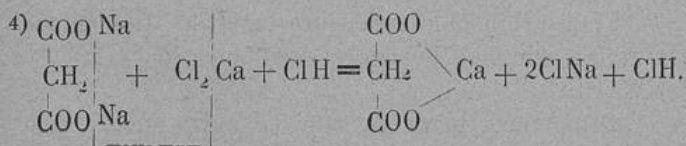
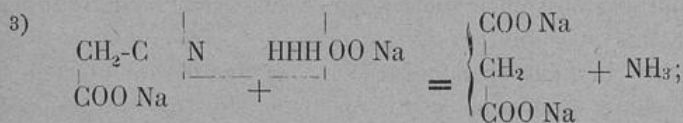
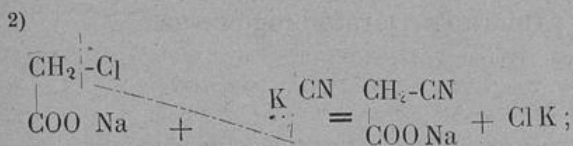
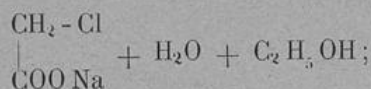
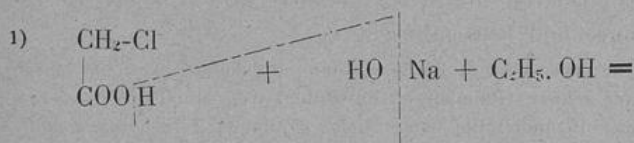
Conrad hat bereits vor längerer Zeit die Darstellung eines Natrium-Malonsäure-Esters versucht und mittelst desselben die Synthese des Aethylmalonsäure-Esters ausgeführt.

In neuerer Zeit (1879) war er darauf bedacht, nicht so fast eine neue, als vielmehr eine rationelle, möglichst ergiebige Darstellungsmethode der Malonsäure zu erzielen:

Er löst Monochloressigsäure in etwas Alkohol und neutralisirt dieselbe bei guter Abkühlung mit verdünnter Na OH.

Bringt man hiezu die auf die angewandte Mono-

chloressigsäure berechnete Menge von in H_2O gelöstem CNK, so vollzieht sich die Umsetzung zu cyanessigsaurem Alkali unter bedeutender Wärmeentwicklung und wird durch mehrstündiges Erhitzen zu Ende geführt. Bei nachherigem Zusatz derselben Quantität $NaOH$, die vordem zum neutralisiren der Monochloressigsäure erforderlich war, tritt nach einigen Minuten unter plötzlichem Aufkochen eine reichliche NH_3 -Entwicklung ein. Ist durch anhaltendes Kochen alles NH_3 vertrieben, so wird aus der mit ClH neutralisirten Lösung durch Cl_2 Ca die Malonsäure abgeschieden:



§ 14.

Grimaux und Tscherniak

beschreiben in den Berichten Nr. 16. 1879 (Correspondenzen A. Kopp aus Paris 1. Septb. 1879; Bulletin de la société chimique Nr. 8) eine neue Darstellungsmethode der Malonsäure, welche ihnen eine Ausbeute von 34% des Gewichtes der angewandten Chloressigsäure liefert, während man nach der gewöhnlichen Methode nur 10—20% erhält.

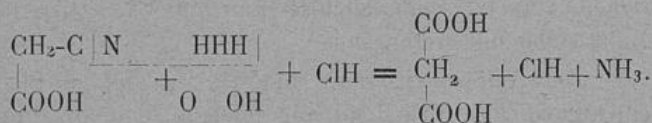
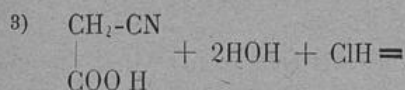
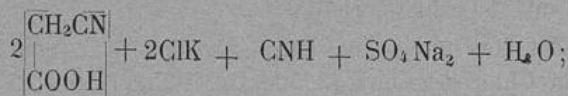
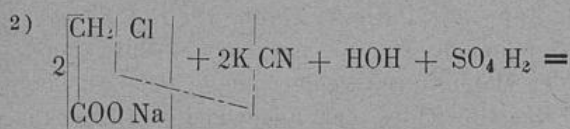
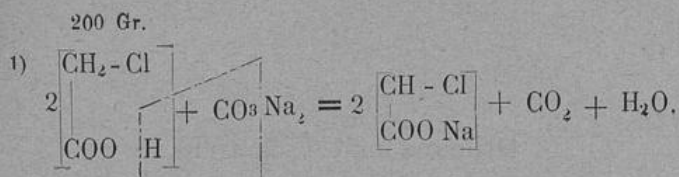
Zur Gewinnung der Cyanessigsäure löst man 250 Gramm Chloressigsäure in 500 Gr. Wasser und sättigt die Lösung mit entwässertem Natriumcarbonat unter Zusatz einer warmen Lösung von 200 Gr. CNK in 200 Gr. H_2O .

Nach Vollendung der heftigen, von CNH-Dämpfen begleiteten Reaktion und nach dem Erkalten der Flüssigkeit versetzt man letztere mit 500 Gr. SO_2H_2 und zieht selbe mit Aether aus.

Der Aether wird nun abdestillirt, und es bleibt ein syrupdicker Rückstand von noch nicht ganz reiner Cyanessigsäure, welche im Vacuum krystallisirt, und in dieser unreinen Form, schon zur Darstellung der Malonsäure sich eignet.

Die rohe Cyanessigsäure wird mit ihrem dreifachen Volumen rauchender ClH in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. — Nachdem man unter fortwährendem Durchleiten eines trockenen ClH-stromes 7 bis 8 Stunden digerirt, wird das Produkt im Vacuum destillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen, wobei der gebildete Salmiak zurückbleibt.

Die ätherische Lösung setzt beim Verdunsten Krystalle von Malonsäure ab.



Anfangs 1880 nahm M. Conrad in Gemeinschaft mit C. A. Bischoff seine Untersuchungen über die Malonsäure beziehungsweise deren Ester wieder auf. Da er von keiner neuen Darstellungsmethode spricht, muss ich zuversichtlich annehmen, dass er seine Malonsäure nach dem oben angeführten Verfahren [Ber. 7. 1879] gewonnen.

§ 15.

Darstellung der Malonsäure nach Bourgoin.

[Comptes rendus Tom. XC. Nr. 22. 31. Mai 1880.]

In neuester Zeit veröffentlichte Bourgoin eine Darstellungsweise der Malonsäure, welche alle bisher ver-

suchten Methoden ihrer Einfachheit wegen nicht allein weit übertrifft, sondern auch die möglichst grösste Ausbeute verbunden mit viel Zeitersparniss garantirt.

Nach diesem Verfahren werden 100 Gr. Monochloressigsäure im doppelten Gewicht, also in 200 Gr. H₂O gelöst, die Lösung mit etwa 100 Gr. krystallisirtem Kaliumbicarbonat gesättigt und hiezu ungefähr 75 Gr. gepulverten Cyankalium's gegeben. Nachdem sich das Ganze gelöst, erwärmt man auf dem Wasserbade: . . Eine heftige Reaction begleitet von einer lebhaften Wärmeentwicklung gibt sich kund. Nach der Reaction bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar.

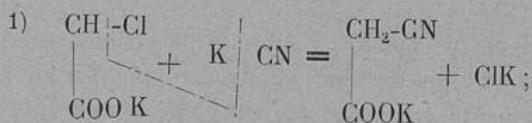
Zu dieser Flüssigkeit fügt man das doppelte Volumen concentrirter Cl H, trennt das ClK, welches sich abgesetzt hat, und leitet gasförmige ClH hinein bis zur Uebersättigung — eine Operation, welche bei starker Temperaturerhöhung vor sich geht. Es bildet sich noch ClK, begleitet von nicht unerheblichen Mengen Cl NH, welches in der Kälte auskrystallisirt.

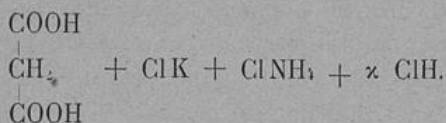
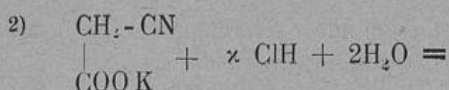
Man filtrirt diese Salze durch einen Asbestpfropfen, wascht die Mutterlauge weg mit etwas Cl H und fügt das Waschwasser zu der sauren Lösung, welche nun zuerst durch Kochen, dann auf dem Wasserbade eingedampft wird.

Der Rückstand, beinahe trocken, wenig voluminös, ist sehr leicht mit Aether auszuziehen, welches Lösungsmittel nach der Destillation 70 Gr. vollkommen reiner Malonsäure hinterlässt.

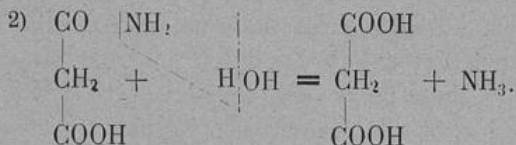
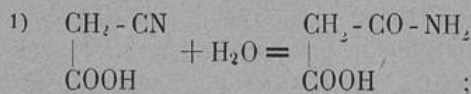
Die Mutterlauge gibt nach mässiger Concentration noch 20 Gr. ziemlich reiner, krystallisirter Malonsäure, welche durch Umkrystallisiren in Aether ohne beträchtlichen Verlust gereinigt werden kann.

Process nach Bourgoin:





Anmerkung: Als Zwischenprodukt tritt natürlich wie bei der Zersetzung aller Nitrile immer das Säureamid auf. (Bei Gegenwart von Säure oder Alkali).



§ 16.

Lippmann's Wahrnehmung und Versuch.

[Deutsche chem. Ges. 1881, S. 1183.]

Lippmann beobachtete zuerst die Malonsäure in den Incrustationen der Verdampfapparate bei der Rüben-Zuckerfabrikation.

Genannte Incrustationen enthalten eine Reihe organischer Kalksalze, darunter auch das malonsaure Calcium.

Durch geeignete fraktionirte Krystallisation der aetherischen Lösung der organischen Säuren gelang es Lippmann, die Aconitsäure, die Tricarballysäure und

endlich die Malonsäure zu isoliren. Zur Identification der letzteren stellte er auch das Barytsalz her.

Die Malonsäure war bis dahin nur künstlich dargestellt worden und ist ihr Vorkommen in der Natur hier zum erstenmal beobachtet und erwiesen worden. Daher ist diese Arbeit besonders bemerkenswert.

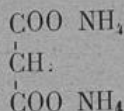
§ 17.

Salze der Malonsäure.

1.

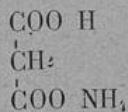
Die Ammoniumsalze.

a. Das neutrale Ammoniumsalz.

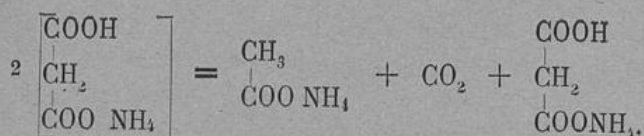


hinterbleibt beim Verdunsten der mit NH_4OH übersättigten Säure als Syrup, der nach einiger Zeit zu einer zerfliesslichen Masse gesteht.

b. Das saure Ammoniumsalz.



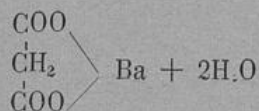
gibt bei trockener Destillation essigsaures Ammon, CO_2 und unverändertes s. malons. Ammon:



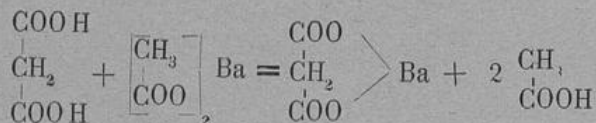
[N. Handwörterb. d. Chemie v. Hell, IV. Bd. S. 233; Dessaignes Annal. d. Chem. und Pharm, 107, S. 251.]

2.

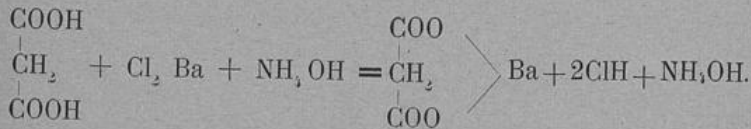
Das Bariumsalz.



wird entweder α) beim Fällen von essigsaurem Baryt mit einer concentrirten Lösung der Malonsäure erhalten [Dessaignes a. a. O.]:



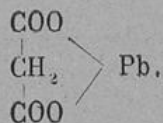
oder β) bei Anwendung von Cl_2 Ba auf Zusatz von $\text{NH}_4 \text{OH}$ als flockiger Niederschlag, der aus heisser wässriger Lösung in Nadeln oder kugeligen Aggregaten herauskrystallisirt [Finkelstein Ann. Chem. Pharm. 133, S. 338]:



Bei 110° — 140° verliert dasselbe nur 1 Molec. H_2O [Pinner, D. chem. Ges. 1875, S. 965.]

3.

Das Bleisalz,

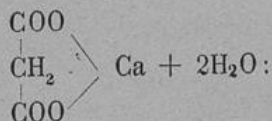


stellt weisse Flocken dar, welche sich nach mässigem Erwärmen schnell und dicht zu Boden setzen und krystallinisch werden. [Heintzel Ann. Chem. Pharm. 139, S. 129. Finkelstein daselbst 133, S. 338.]

Ich erhielt das Bleisalz durch Versetzen der Malonsäure mit essigsaurem Blei in kleinen, messbaren Rhomboëdern und rhomboedriscen Tafeln. [Vergl. II. Hauptstück § 23 Fig. 6 und 7.]

4.

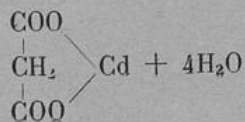
Das Calciumsalz.



Gallertartiger Niederschlag, aus seiner Lösung in viel kochendem Wasser in Nadeln herauskrystallisirend. [Finkelstein a. a. O; vergl. II. Hauptst, § 1.]

5.

Das Cadmiumsalz



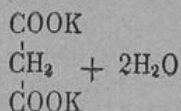
von Herrmann 1881 dargestellt und von Haushofer krystallographisch untersucht, [Vergl. Rammelsberg, Handb. der krystallographisch-physikalischen Chemie 1882. II. S. 338.]

Finkelstein beschreibt das malons. Cadmium als eine zähe, bei 100° langsam eintrocknende Masse, welche an der Luft alsbald wieder zerfliesst (?) [a. a. O.]

6.

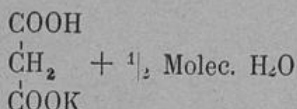
Die Kaliumsalze.

a) Das neutrale malons. Kali



bildet nach Finkelstein [a. a. O.] eine zerfliessliche Krystallmasse (?), nach von Miller aber [J. pr. Chem. [2] 19, S. 326; Jahresb. 1879 S. 611] grosse durchsichtige, schön ausgebildete Krystalle, welche bei 175° wasserfrei werden und bei höherer Temperatur unzer setzt schmelzen.

b) das saure malonsaure Kali

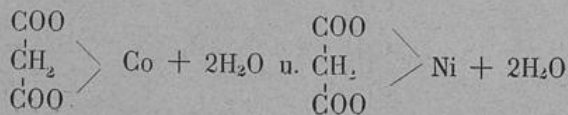


bildet nach Finkelstein [a. a. O.] grosse luftbeständige Säulen, welche bei 120° Krystallwasser verlieren.

Anmerkung: Ich erhielt das saure malons. Kali in sehr schönen grossen, gut ausgebildeten Krystallen des klinorhombischen Systems [vergl. unten § 13. Fig. 3].

7.

Das Cobalt- und Nickelsalz.



durch Lösen von Co. u. Ni. in wässriger Malonsäure von Herrmann erhalten [Jahresber. 1881, 699 und 1882, 362] und von Haushofer gemessen [Rammelsberg S. 328.]

Finkelstein beschreibt das Cobaltsalz als ein braunrotes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver, welches beim Trocknen violett wird;

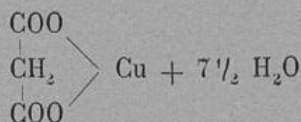
das Nickelsalz als ein blaugrünes sandiges Pulver, bestehend aus mikroskopischen Würfeln. [a. a. O.]

8.

Die Kupfersalze,

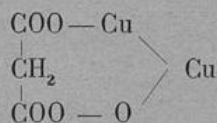
und zwar

a) Das neutrale Salz:



scheidet sich nach Finkelstein aus der Lösung von Kupferoxydhydrat in heisser, wässriger Malonsäure in blauen, glänzenden Krystallen aus, welche bei 100° 5½ Moleküle Wasser verlieren;

b) das basische Kupfersalz:

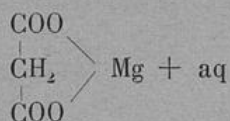


bildet sich als blaugrünes Pulver auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zu wässrigem malons. Ammoniak.

[Vergl. Rammelsberg S. 339, Messung nach Haushofer.]

9.

Das Magnesiumsalz



fällt aus einer Lösung der kohlensauren Magnesia in heisser, wässriger Malonsäure als Krystallpulver, welches je nach Temperatur und Concentration $\frac{1}{2}$ bis 2 Moleküle Wasser enthält. [Finkelstein a. a. O.]

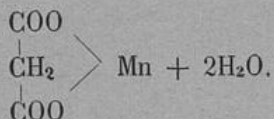
Anmerkung: Meine Darstellung und Analyse der malonsauren Magnesia α) aus concentrirter,

β) aus verdünnter und

γ) gewöhnlicher Lösung vide II. § 17, 18 u. 19.

10.

Das Mangansalz



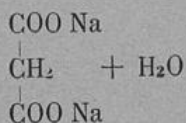
Das malonsaure Mangan stellt kleine, blassrote, vierseitige, in Wasser schwer lösliche Prismen dar [Rammelsberg a. a. O.]

11.

Die Natriumsalze

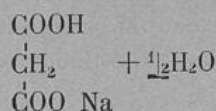
und zwar

a) Das neutrale malonsaure Natron



bildet an der Luft zerfliessliche Krystalle [Mulder, Bullet. soc. chim. [2] 29, p. 531; Jahresber. 1878, S. 353];

b) das saure malonsaure Natron

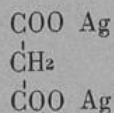


dagegen grosse wasserhelle, luftbeständige Krystalle
[Finkelstein Ann. chem. Pharm. 133, S. 338.]

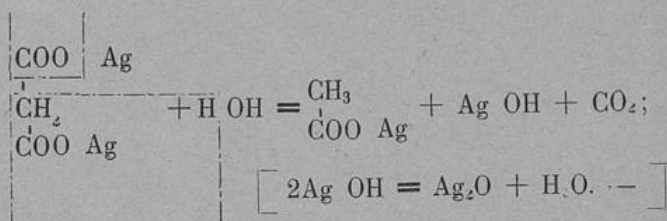
Anmerkung: Meine Darstellung und Analyse des sauren
malons. Natronsalzes vide II. § 15, Fig. 4, rhomb. Pinakoid.

12.

Das malonsaure Silber.

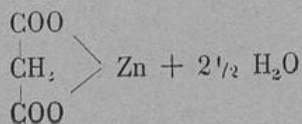


nach Dessaignes [a. a. O.] ein weisses, krystallinisches
Pulver; nach Baeyer [Ann. 130, S. 143] ein amorpher
Niederschlag, der sich zuerst in mikroskopische Na-
deln, dann in zerfressene Prismen verwandelt; unlös-
lich in kaltem Wasser, löslich in heissem zugleich unter
Bildung von essigs. Silber:



13.

Das malonsaure Zink



stellt kleine glänzende, wasserhelle Krystalle dar, welche dem klinorhombischen System angehören [vergl. Ram-
melsberg 340, Bestimmung und Messung nach Haus-
hofer; meine Darstellung, Wasserbestimmung und Ana-
lyse II. § 21. b. Fig. 5.].

Anmerkung: Ueber die Ester der Malonsäure und über
die substituirten Malonsäuren, vergl. 1) Finkelstein a. a. O.,
2) Conrad, Ann. Chem. Pharm. a. a. O., 3) Hjelt D. chem. Ges.
1874, S. 1286, sowie 4) Hell, Handwörterb. IV. Bd. S. 235 u. ff.

II. Hauptstück.

Darstellung der Malonsäure [nach verschiedenen Methoden] u. des Malonsäure-Aethylesters. — Darstellung u. Untersuchung verschiedener Salze der Malonsäure, Bestimmung des Wassergehaltes und der Löslichkeit derselben. — Analysen.

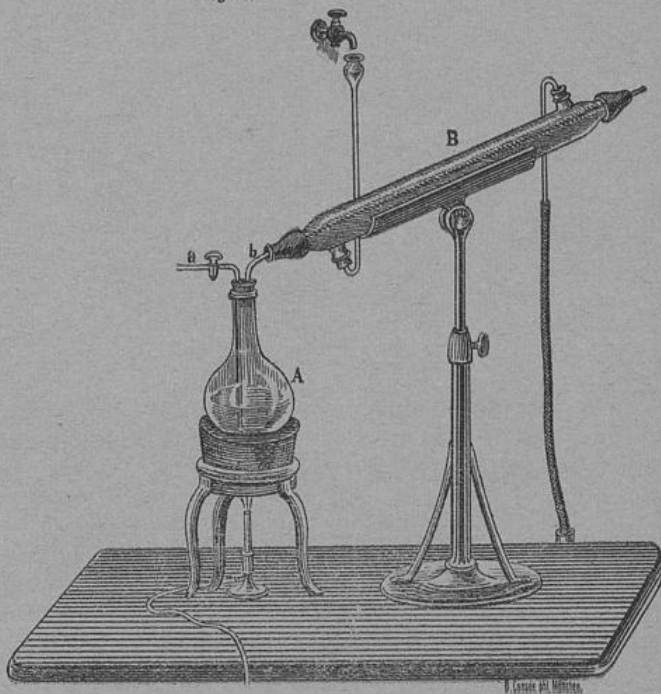
§ 1.

Darstellung der Malonsäure nach Conrad und Kolbe.

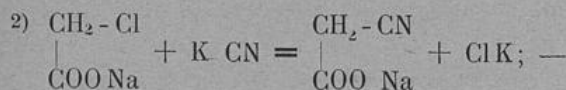
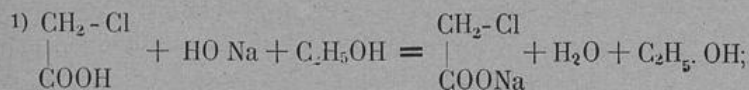
a.

100 Gramm CH_2Cl wurden in 140 c. c. Alkohol und COOH $\frac{3}{4}$ Liter Wasser gelöst, mit 155 Gr. [theoretisch berechnet 151,3 Gr.] $\text{Co}_3 \text{ Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ neutralisirt, mit 70 Gr. CNK — diese in 100 Gr. Wasser — in einem Zweiliter-Kolben A mit aufsteigendem Kühler B [Fig. 1]

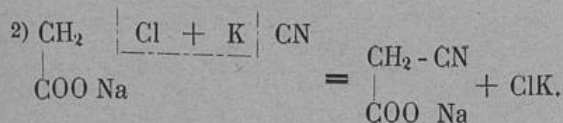
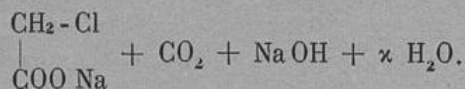
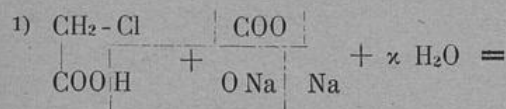
Fig. 1.



allmählich zum Kochen erhitzt und sieben Stunden lang gekocht, bis nämlich die Umsetzung vollzogen und kein Geruch nach CNH mehr wahrgenommen worden:



genauer:

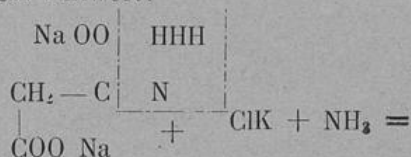


Nach siebenstündigem Kochen wurde das Ganze in einer Schale zur Hälfte eingedampft, eine kleine Probe im Reagensglas mit ClH veretzt und auf CNH geprüft.

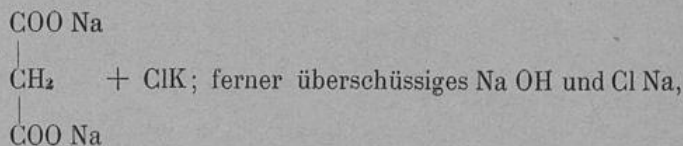
Da keine weitere Entwicklung von CNH stattgefunden, konnte nun die erforderliche Menge Aetznatron (42 Gr.) zugesetzt werden. Es erfolgte sofort eine heftige Reaktion und starke NH_3 -Entwicklung.

Nach längerem Kochen reagierte die ganze Masse

noch immer auf NH_3 und musste sohin das Ganze vollends zur Trockene eingedampft werden. Auf die Frage, was denn im Rückstand verblieben, gibt nachstehender Prozess Antwort:

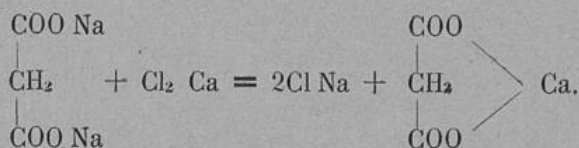


Der Rückstand enthielt demnach:



welch' letzteres in regelmässigen Hexaedern herauskrySTALLISIRTE.

Der Rückstand wurde nun in 1 Liter Wasser gelöst, filtrirt und in zwei Hälften geteilt, die eine mit ClH neutralisirt, [die andere Hälfte wurde später zur Darstellung der reinen Malonsäure verwendet; vide unten § 7.] und da sich aus dem (unreinen) $\text{CO}_3 \text{ Na}_2$ Thonerde und Kieselsäure abgeschieden, abermal filtrirt und mit $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ die Malonsäure als malons. Kalk abgeschieden:

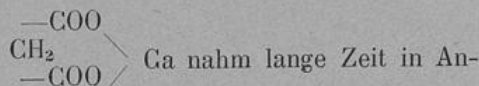


Der weisse Niederschlag des malons. Kalks wurde abfiltrirt und solange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ keine Trübung ergab.

Anmerkung: Bei dieser Gelegenheit konnte ich mit Sicherheit nachweisen, dass der malons. Kalk im kalten Wasser

nicht so schwer löslich sei, wie Finkelstein [Annal. 193, S. 338] angibt, im Gegenteil! Das eingedampfte Filtrat hinterliess eine erhebliche Menge von malons. Kalk.

Das Auswaschen des Niederschlages aus



spruch; trotzdem reagirte die Flüssigkeit noch immer auf Cl. Es wurde darum schliesslich über den Niederschlag ein Filtrirpapier vorsichtig ausgebreitet und von Zeit zu Zeit mit destillirtem Wasser benetzt, um das Auswaschen zu beschleunigen. Noch immer Reaktion auf Cl! Was mochte wohl dem Niederschlag beige-mengt gewesen sein? Entweder Cl K, Cl Na oder eine Doppelverbindung.

Ich nahm also vom weitem Auswaschen Abstand, trocknete den malons. Kalk und nahm unterdessen die erste Analyse vor. Es fand sich Cl nur in sehr gerin-gen Mengen vor, dagegen Malonsäure und Kalk in reich-licher Quantität. Eine Probe auf Pt vorsichtig erhitzt schwärzte sich alsbald.

Das (Wasch-)Filtrat in der Menge von 2 Lit. wurde zur Trockene eingedampft; die Untersuchung des weissen Rückstandes ergab dieselben Resultate wie die Analyse des malons. Kalks.

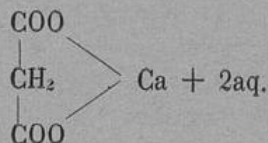
Das erste (braune) Filtrat von malons. Kalk wurde nun zur Hälfte eingedampft. Es schied sich eine bräun-liche krystallinische Masse aus, [nichts anderes als von der Mutterlauge, welche noch Malonsäure enthielt, bräun-lich gefärbtes Cl Na]; diese wurde abfiltrirt, und das Filtrat abermals zur Hälfte eingedampft: . . . wieder Ausscheidung von Cl Na in kleinen, regulären Hexaëdern.

Eine ziemlich grosse Portion der bräunlichen krystallinischen Masse wurde in einem Reagensglas mit H₂O gelöst ClH zugesetzt und mit Aether erschöpft, der Auszug mittelst Scheideburette getrennt und der Aether abdestillirt: es fand sich Malonsäure vor.

Letztere wurde nun möglichst ausgebeutet, d. h. das auf 200 c. c. mit Wasser verdünnte Filtrat mit ClH übersättigt und so oft mit Aether geschüttelt, so lange überhaupt etwas extrahirt werden konnte.

Der fünfte Auszug zeigte fast keine Spuren von Malonsäure mehr. Die vier ersten Auszüge wurden dem Krystallisiren überlassen und die abgepresste und getrocknete Masse gewogen. Die Wägung ergab im Ganzen 0,2807 Gr. . . . eine immerhin noch messbare Menge und ein Beweis dafür, dass man auf diese Weise die Malonsäure als malons. Kalk nicht vollständig ausfällen könne.

Die bräunlichen Krystalle am Filter wurden in einen Trichter mit engem Hals gelegt und in's Wasser (im Stutzen) gestellt. Der grösste Teil ging mittelst Diffusion in Lösung; es erwies sich als CaNa . Das Unlösliche bestand aus kleinen Mengen malons. Ca , welcher zur Löslichkeitsbestimmung des



in Wasser benützt worden ist. [Vergl. § 6].

Hiemit war die schwierige und ziemlich umständliche Operation zu Ende.

b.

Ausbeute an malons. Ca , resp. reiner Malonsäure.

1. Der Niederschlag ohne die obere unreine Schicht	39,3074 Gr.
2. Aus dem Waschwasser	4,0716 „
3. Die obere Schicht	2,3275 „
4. Die vier Aetherauszüge	0,4790 „
Zusammen	46,1855 Gr. malons. Ca ,

e.

Berechnung.

$$\begin{array}{l|l} \text{C} = 12 & 46,1855 : x = 178 : 104; 50 : 27 = 100 : x \\ \text{O} = 16 & \\ \text{Ca} = 40 & x = 27 \text{ Gr.} \quad x = 54\% \\ \text{H} = 1 & \end{array} \quad \left(\begin{array}{c} 50 \text{ Gr. } \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{COOH} \end{array} \right)$$

46,1855 Gr. malons. Ca entsprechen 27 Gr. } reiner
und 27,0000 „ Malonsäure „ 54% } Malons.

§ 2.

Quantitative Analyse des malons. Ca.

11,5551 Gr. Subst. mit Uhrgl.

10,4180 „ „ ohne „

1,1371 Gr. Subst. malons. Ca wurden in einem Kölbchen mit wenig Essigsäure gelöst, und in der Hitze mit oxals. Ammon. vollständig ausgefällt; der Niederschlag nach dem Absitzen unter Decantirung filtrirt und solange nachgewaschen bis die ablaufende Flüssigkeit auf Pl.-blech erhitzt keinen Rückstand ergab.

Nun wurde das Filter verbrannt, über einer kleinen Weingeistflamme im Pt.tg. vorsichtig geglüht und gewogen.

I. Wägung des $\text{CO}_3 \text{ Ca}$ 25,8125 Gr.

II. „ „ „ 25,8125 „ ... constant.

Ab das Gewicht des Pt.tg. — 25,1880 „

Rückstand 0,6245 Gr. $\text{CO}_3 \text{ Ca}$.

Hierauf stark geglüht und

III. Wägung vorgenommen 25,5400 Gr.

— 25,1800 „

Rückstand 0,3520 Gr. CaO , welche
0,251 Gr. Ca entsprechen.

Berechnung:

$$\begin{array}{l|l} \text{C} = 12 & 0,6245 : 100 = x : 40; \quad 1,1371 : 0,6245 = 100 : x \\ \text{O} = 16 & \\ \text{Ca} = 40 & x = 0,2498 \text{ Ca} \quad x = 54,92\% \text{ CO}_3\text{Ca} \\ \text{H} = 1 & 1,1371 : 0,251 = 100 : x \\ & x = 22,07\% \text{ Ca.} \end{array}$$

Zusammenstellung:

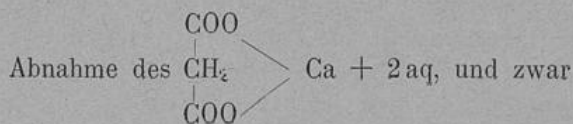
Theoretisch entsprechen

malons. Ca.	CO ₃ Ca.	Ca.	Ca.
1,1371 Gr.		0,2555 Gr. oder	22,46%.

Ich bekam aus

malons. Ca.	CO ₃ Ca.	Ca.	Ca.
1,1371 Gr. a)	0,6245 Gr., entspr.	0,2498 Gr. oder	21,968%.
	b) 0,3520 „ „	0,251 „ „	22,07%.
46,1855 „	„	10,37 „ „	22,32%.
(Finkelstein erhielt			25,00%.)

§. 3.



a.

An der atmosphärischen Luft.

Der malons. Kalk wurde zuerst gewogen und dann an der Luft weitergetrocknet:

I. Wägung, Uhrgl. mit Klemme	31,0976 Gr.	Subst.
II. „ Glas mit malons. Kalk	33,0185 „	1,9209 Gr.
III. „ nach 8 Stunden	32,9350 „	Diff.: 0,0835 „
IV. „ „ 15 „	32,9200 „	„ 0,0150 „
IV. „ „ 24 „	32,9090 „	„ 0,0010 „
		Diff.: 0,0995 Gr.

1,9209 Gr. Subst.

— 0,0995 „ Abnahme

1,8214 Rückstand.

In 47 Stunden haben demnach 1,9209 Gramm malons. Kalk um 0,0995 Gr. an der atmosphärischen Luft abgenommen.

b.

Abnahme des malons. Ca über $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

1,8214 Gr. malons. Ca, welche zuvor an der Luft getrocknet worden sind, wurden sammt Uhrglas und Klemme über conc. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ gestellt und abermals von Zeit zu Zeit gewogen:

I. Wägung nach 10 Stunden	32,9120 Gr.	Diff. 0,0007 Gr.
II. „ „ 16 „	32,9085 „	„ 0,0035 „
II. „ „ 10 „	32,9085 „	constant. 0,0000 „
		Diff. 0,0042 Gr.

Nach 36 Stunden haben 1,8214 Gramm malons. Ca über concentr. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ im Ganzen um 0,0042 Gr. abgenommen und es verblieben somit noch 1,8172 Gr. Substanz.

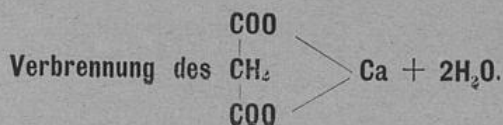
Die Abnahme über conc. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ ist so unbedeutend, dass man zuversichtlich behaupten kann, der malons. Kalk verliert über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ kein Wasser, wie folgende Rechnung zeigt:

$$1,8172 : 0,0042 = 100 : x$$

$$x = 0,23\% \text{ in Prozenten ausgerechnet.}$$

Vorstehende 1,8214 Gr. Subst. an malons. Ca müssten aber wenigstens 10 Procent Wasser verlieren, wenn 1 Molec. H_2O entweichen sollte.

§ 4.



a.

Erste Verbrennung:

	Cl ₂ Ca	Kaliapparat	Kalirohr.
Vor } dem	42,4275 Gr.	57,4647 Gr.	24,2715 Gr.
Nach } Verbr.	42,5245 „	75,6191 „	24,2820 „
	<u>0,0988 „</u>	1) .. 0,1544 CO ₂	0,0105 CO ₂
	H ₂ O.	2) .. 0,0105 „	
		3) .. 0,0440 „	
		<u>0,2089 CO₂.</u>	

Vor dem Verbrennen:	Schiffchen mit Subst.	6,6985 Gr.
	„ leer	6,4110 „
	<u>Subst.</u>	<u>0,2875 Gr.</u>

Nach dem Verbrennen:	Schiffch. mit Subst.	6,5450 Gr.
	„ leer	6,4110 „
	<u>Rückstand</u>	<u>0,1340 Gr.</u>

Nach dem Glühen:	Schiffch. mit Subst.	6,5010 Gr.
	ab Schiffch.	— 6,4110 „
	<u>Rückstand</u>	<u>0,0900 Gr.</u>

Vom Rückstand	0,1340 „
ab	— 0,0900 „
	<u>0,0440 „</u>
	CO ₂ ad 3*) oben.

Berechnung.

des Wasserst.: des Kohlenstoffes: des Calciums:

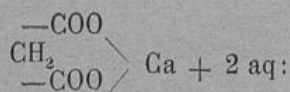
H = 1	
C = 12	0,0988 : 18 = x : 2; 0,2089 : 44 = x : 12; 0,09 : 56 = x : 40
Ca = 40	x = 0,01098 H.; x = 0,05681 C.; x = 0,0642 Ca;
O = 16	

$$0,2875 : 0,01098 = 100 : x; \quad 5,681 : 0,2875 = 19,76\% \text{ C.}$$

$$x = 3,81\% \text{ H.} \quad 6,42 : 0,2875 = 22,32\% \text{ Ca.}$$

Zusammenstellung der Resultate:

Gefunden; Theoret. berechnet auf Differ:



H	3,81%	H	3,37%	H	+ 0,44
Ca	22,32%	Ca	22,47%	Ca	— 0,15
C	19,76%	C	20,78%	C	— 1,02
O	54,11%	O	53,45%	O	—
	100		100,07		

b.

Zweite Verbrennung des malons. Ca.

	Gl. Ca	Kaliapparat	Kalirohr.
Vor) dem	42,6210 Gr.	47,8644 Gr.	24,2973 Gr.
Nach) Verbr.	42,7665 „	48,0711 „	24,3142 „
	<u>0,1455 „</u>	<u>0,2067</u>	<u>0,0169</u>
	H ₂ O.	CO ₂	CO ₂
Vor dem Verbrennen: Schiffchen mit Subst.		6,0904 Gr.	
	„	leer	5,6553 „
		<u>Subst.</u>	<u>0,4351 Gr.</u>
Nach dem Verbrennen: Schiffch. mit Subst.		5,8940 Gr.	
	„	leer	5,6553 „
		<u>Rückstand</u>	<u>0,2407 Gr.</u>
			CO ₃ Ca.

Berechnet und zusammengestellt:

Bekommen:	Theoretisch berechnet:	Differ:
H 3,73%	H 3,37%	+ 0,36
Ca 22,12 „	Ca 22,47 „	— 0,35
C 20,65 „	C 20,78 „	— 0,13
O 53,50 „	O 53,45 „	—
100,00 „	100,07 „	

§ 5.

Wasserbestimmung des malons. Ca.

Der Controlle wegen, und um möglichst genaue Resultate zu erzielen, habe ich zwei Bestimmungen vorgenommen.

a.

Erste Wasserbestimmung.

Uhrglas mit Klemme leer . .	31,0945 Gr.
„ „ „ und Subst.	32,6061 „
	<u>Subst. 1,5116 „</u>

Wägungen:

I. Nach 9-stünd. Behandlung		Differ.
im heissen Luftbad (98°)	32,5150 Gr.	0,0911;
II. nach 9-stünd. „ . .	32,4975 „	0,0175;
III. „ abermals 9 Stunden	32,4975 „ const.	0,1086 Gr. abg.
	1,5116	1,5116 : 0,1086 = 100 : x
— 0,1086		x = 7,184% Wasser enthält
1,4030 Gr. Rückstand		der malonsaure Kalk.
an malons. Kalk.		

b.

Zweite Wasserbestimmung.

Uhrglas mit Klemme leer	30,6300 Gr.
„ „ „ u. Subst.	31,8591 „
	<u>Subst. 1,2291 Gr.</u>

	Wägungen:	Differ.
I.	Nach 9 St. i. heissen Luftb. 31,7695 Gr.	0,0896
II.	„ „ „ „ „ 31,7240 „	0,0455
III.	„ weit. 9 St. „ „ 31,7200 „	0,0040
IV.	„ „ „ „ „ 31,7200 „ const.; um 0,1391 im Ganzen abgenommen.	

Es haben also 1,2291 Gr. malons. Ca in 36 Stunden bei Behandlung im heissen Luftbad (98°) 0,1391 Gr. an Gewicht verloren, bleiben sohin noch 1,0900 „ Subst. zurück.

$$1,2291 : 0,1391 = 100 : x$$

$$x = 11,31 \%$$

Der Wasserverlust beträgt demnach 11,31%

Wallach (Ann. 193, 26.) bekam . 11,36 „.

Bei Verbrennung des malons. Ca. habe ich für letztern 2 Molecule H_2O gefunden; die 11,31% entsprechen aber gerade einem Molec. Wasser. — Also verliert der malons. Ca. bei 100° ein Molec. aq.

Bekommen: Theoret. berechnet:

$$11,31\%$$

$$178 : 36 = 100 : x$$

$$x = 20,22\% \text{ für 2 Molec. } \left. \vphantom{\begin{matrix} 20,22\% \\ 10,11\% \end{matrix}} \right\} \text{ aq.}$$

$$10,11\% \text{ für 1 Molec. } \left. \vphantom{\begin{matrix} 20,22\% \\ 10,11\% \end{matrix}} \right\} \text{ aq.}$$

$$11,31$$

$$- 10,11$$

$$\text{Differ. } 1,2$$

§ 6.

Löslichkeitsbestimmung des malons. Ca.

Eine Quantität malons. Kalk wurde einige Wochen hindurch im Durchschnitt täglich $1\frac{1}{2}$ Stunden mit kaltem Wasser geschüttelt, um nämlich eine möglichst concentrirte Lösung zu erhalten.

Von der abfiltrirten klaren, gesättigten Lösung sind drei Proben genommen und mit diesen ebensoviel Löslichkeitsbestimmungen unter Beobachtung einiger Modifikationen ausgeführt worden.

a.

Erste Bestimmung:

Pt.-schale leer	20,3870 Gr.
„ mit Lösung	37,1470 „
Flüssigkeit	<u>16,7600 Gr.</u>

Nach dem Eindampfen am Wasserbade zur Trockene wog der Rückstand noch 20,5085 Gr.
 ab Pt.-schale — 20,3870 „
 0,1215 „

16,7600 Gr. Flüssigkeit
 — 0,1215 „ Rückstand
16,6385 Gr. Wasser-

verlust, d. h. 0,1215 Gr. Subst. malons. Ca brauchen gerade 16,6385 Gr. H_2O , um eine gesättigte Lösung von 16,7600 Gr. Gewicht geben zu können.

Nachdem also an der Luft keine Abnahme mehr stattgefunden, wurde die Substanz in den Trockenschrank gethan und wiederholt gewogen:

I. Letzte Wägung a. d. Luft betr.	20,5080 Gr.	Differ:
II. Nach 1 Stunde i. Trockenschr.	20,5070 Gr.	0,001
III. „ 3 Stund. „ „	20,5050 „	0,002
IV. „ 5 „ „	20,5030 „	0,002
V. „ 9 „ „	20,5010 „	0,002
VI. „ 9 „ „	20,5010 „ const. um 0,007 Gr. abgen.	

ab Pt.-schale — 20,3870 Gr.
 Rückstand 0,1140 Gr.

$$16,6385 : 0,114 = 100 : x$$

$$x = 0,6851.$$

$$100 : 0,6851 = x : 1$$

$$x = 145,9; \text{ d. h.}$$

in 100 Teilen Flüssigkeit sind 0,6851 Teile Calciummalonat oder
 in 145 Teilen Wasser ist ein Teil Calciummalonat lösl.

b.

Zweite Bestimmung:

Eine andere Probe der gesättigten Lösung wurde auf dem Wasserbade bei einer Temperatur zwischen 65° — 70° zur Hälfte eingedampft und dann über SO_4H_2 gestellt. Nach 12 Stunden war alles Wasser verschwunden und haben sich auf der Platinschale Krystallblättchen von malons. Kalk ausgeschieden.

Wägung vor der	Pt.-schale m. Lösung	30,105 Gr.
Operation:	„ leer	18,535 „
	Lösung allein	11,570 „

Wägung nach dem	Pt.-schale m. Rückst.	18,620 Gr.
Eindampfen:	„ ab	— 18,535 „
	Rückstand	0,085 Gr.

Von	11,570 Gr. Lösung
ab	— 0,085 „ Rückstand
	11,485 „ H_2O =Verl.

$$8,5000 : 11,485 = 0,74009;$$

$$100 : 0,749 = 133,1;$$

0,74009 Teile malons. Ca sind in 100 Teilen Wasser,
ein Teil „ „ ist „ 133,1 „ „
löslich.

Nach drei Tagen, während welcher Zeit der Rückstand über SO_4H_2 gestanden, blieb das Gewicht constant. Nun wurde die Substanz in den Trockenschrank gestellt und wiederholt gewogen:

I. Rückstand m. Pt.-schale	18,6200 Gr.	Differ.:
II. Nach 8 Std. i. Trockenschr.	18,6170 „	0,0030
III. „ 9 1/2 „ „	18,6156 „	0,0014
IV. „ 10 „ „	18,6156 „	const. um 0,0044 Gr. abgen.

Rückstand	0,0850 Gr.
Abnahme	0,0044 „
Rest	0,0806 Gr.

$$\begin{array}{r}
 11,5700 \text{ Gr. Lösung.} \\
 - 0,0806 \text{ „ Rückst.} \\
 \hline
 11,4894 \text{ Gr. Wasserverlust.}
 \end{array}$$

$$11,4894 : 0,0806 = 100 : x ; \quad 100 : 0,7018 = 142,4; \\
 x = 0,7018.$$

0,7018 Teile malons. Ca sind in 100 Teilen Wasser oder
 ein Teil „ „ ist „ 142,2 „ „ lösl.

c.

Dritte Bestimmung.

Die dritte Portion der gesättigten Flüssigkeit wurde nicht am Wasserbad eingeeengt, sondern gleich über $\text{SO}_4 \text{ H}_2$ bei 15° gestellt. Nach 8 Tagen war alles Wasser verschwunden. Am Rande der Schale zeigten sich nadel- und säulenförmige Krystalle, am Boden aber drüsige, kugelige Concretionen ebenfalls (unterm Mikroskop betrachtet) von säulen- und nadelförmiger Gestalt.

$$\begin{array}{r}
 \text{Porc. schale leer} \quad . \quad . \quad 28,759 \text{ Gr.} \\
 \text{„ „ mit Lösung} \quad 45,730 \text{ „} \\
 \hline
 \text{Lösung} \quad 16,971 \text{ „}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{Nach der Behandl. } \left\{ \begin{array}{l} \text{Schale mit Rückst. } 28,877 \text{ Gr.} \\ \text{„ leer } \quad \quad \quad 28,759 \text{ „} \\ \hline \text{Rückstand } 0,118 \text{ ,} \end{array} \right. \\
 \text{über } \text{SO}_4 \text{ H}_2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 16,971 \text{ Gr. Lösung} \\
 - 0,118 \text{ „ Rückstand} \\
 \hline
 16,853 \text{ Gr. Wasserverlust.}
 \end{array}$$

$$16,853 : 0,118 = 142,79,$$

0,118 Gr. Subst. sind in 16,853 Gr. H_2O löslich oder
 1 Teil malons. Ca in 142,79 Teilen Wasser,

Anmerkung: Der Umstand, dass beim Auswaschen des
 aus malons. Kalk bestehenden Niederschlages viel von letzterem
 in Lösung gegangen, [1 Liter Waschwasser gab beim Eindampfen

zur Trockene nicht weniger als 4,0716 Gr. malons. Ca] hat mich veranlasst, zu untersuchen, ob die Angabe Finkelsteins (Ann. 133 S. 338), der malons. Ca sei im heissen Wasser löslicher als im kalten, durch Experiment bestätigt werden könne.

Zu diesem Ende nahm ich eine Probe der kalten, gesättigten Lösung des Kalksalzes und erhitze sie zum Kochen: beim ersten Aufkochen schon schied sich ein weisser Niederschlag ab, ein Beweis doch, dass im Gegenteil der malons. Ca im kalten Wasser löslicher ist als im heissen.

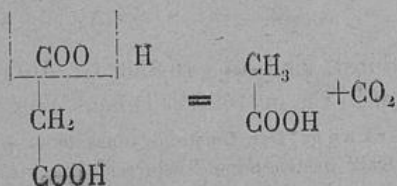
§ 7.

Darstellung der reinen Malonsäure nach Conrad und Kolbe.

Die erste Methode, welche ich nach Conrad (§ 1) ausgeführt, lieferte die Malonsäure als Calciummalonat; hier soll nun die Darstellung der reinen Malonsäure geschildert werden.

Die andere Hälfte des mit H_2O aufgenommenen Rückstandes (vergl. § 1) wurde mit verd. SO_4H_2 übersättigt, mit Aether erschöpft, aufgenommen und mittelst Scheidetrichter die Schichten getrennt, die untere wieder und zwar so oft mit Aether geschüttelt, als noch überhaupt ein Auszug erhalten werden konnte, die obere Schicht in einen Kolben gethan, und der Aether abdestillirt, die Auszüge gesammelt und über SO_4H_2 zum Auskrystallisiren gestellt.

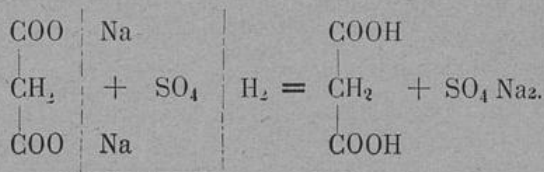
Nach jedesmaligem Abdestilliren konnte im Kolben deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrgenommen werden. Ein in den Kolben gehaltenes benetztes blaues Reagenspapier färbte sich rot:



In der Flüssigkeit, aus welcher die reine Malonsäure mit Aether extrahirt worden, haben sich nach zwei Tagen Krystalle des rhombischen Systems ausgeschieden. Diese wurden herausgenommen, gereinigt und untersucht:

Auf Platin erhitzt, veränderten sie ihre Gestalt nicht, gaben kein H_2O , der geglühte Rückstand aber reagierte alkalisch.

Letzterer, in eine Probette gespült und in wenig NO_3H gelöst, gab auf Zusatz von Cl_2Ba sofort einen in NO_3H und ClH unlöslichen Niederschlag. Die rhomb. Krystalle waren sohin nichts anderes als wasserfreies SO_4Na_2 , wie nachstehende Gleichung des Darstellungsprozesses zeigt:



Die Ausbeute war soweit zufriedenstellend. Aus der braunen Lösung hat sich nach einigen Tagen reine Malonsäure in schönen, farblosen Tafeln des klinorhomboidischen Systems ausgeschieden. [Fig. 2 § 8.]

Die Krystalle wurden von der anhaftenden Mutterlauge mit Filtrirpapier gereinigt, zwischen demselben vorsichtig gepresst, getrocknet und gewogen:

I. Portion	12,5 Gr.
II. „	2,7 „
III. „	0,5 „
im Ganzen	<u>15,7 Gr.</u>

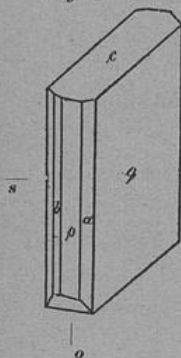
$$50 : 15,7 = 100 : x$$

$$x = 31,4\% \text{ reiner Säure.}$$

§ 8.

Messung der Krystalle.

Fig. 2

Triklinisch: $a:b:c = 0,6708:1:0,3423$.

$$\alpha = 76^{\circ} 38'$$

$$\beta = 100^{\circ} 6'$$

$$\gamma = 70^{\circ} 2'$$

Beobachtete Flächen:

$$\infty'P (1\bar{1}0) = p; \infty P' (110) = q;$$

$$\infty \bar{P} \infty (100) = a; \infty \bar{P} \infty (0\bar{1}0) = b;$$

$$0P (001) = c; +, P' (1\bar{1}\bar{1}) = 0;$$

$\infty \bar{P}, \frac{1}{2}(\bar{2}\bar{5}0) = s$. Prismatisch nach c ,
zugleich stets tafelförmig nach q . Häufig fehlen die
Flächen a, s, b und o . — Vollkommen spaltbar nach
 o , minder vollkommen nach q .

Winkeltabelle.

Gemessen:	Berechnet:
$c:p = 110^{\circ} 0'$	* —
$c:q = 93^{\circ} 19'$	* —
$p:q = 113^{\circ} 17'$	* —
$a:q = 139^{\circ} 27'$	* —
$a:p = 154^{\circ} 08'$	153° 50'
$c:a = 105^{\circ} 53'$	105° 40'
$a:b = 113^{\circ} 00'$	113° 11'
$c:b = — —$	101° 18'
$p:b = — —$	137° 54'
$s:q = 143^{\circ} 18'$	142° 17'
$o:c = 135^{\circ} 9'$	* —

Anmerkung: Ueber die Krystallisation der Malonsäure
vergl. Zeitschrift für Krystallographie IV. Bd. 6. Heft.

§ 9.

Elementaranalyse der Malonsäure.

	Cl ₂ Ca	Kaliapp.	Kalirohr.
Vor:	42,7390 Gr.	47,1490 Gr.	24,3980 Gr.
Nach:	42,9090 „	47,7205 „	24,4079 „
	0,1700 „	0,5715 „	0,0099 „ CO ₂ .
	H ₂ O	+ 0,0099 „	
		0,5814 Gr. CO ₂ .	

I. Schiffchen mit Subst. 11,440 Gr.

 II. „ leer . . 10,981 „
 Subst. 0,459 Gr.

$$\begin{array}{l}
 \text{H} = 1 \\
 \text{O} = 16 \\
 \text{C} = 12
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{ll}
 0,17 : 18 = x : 2 & 0,5814 : 44 = x : 12 \\
 x = 0,0188 \text{ H} & x = 0,15856 \text{ C.}
 \end{array}
 \right.$$

$$\begin{array}{ll}
 104 : 4 = 100 : x & 104 : 36 = 100 : x \\
 x = 3,84^0_0 \text{ H theoret.} & x = 34,61^0_0 \text{ C theoret.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 0,459 : 0,0188 = 100 : x & 0,459 : 0,15856 = 100 : x. \\
 x = 409^0_0 \text{ H bekom.} & x = 34,53^0_0 \text{ C bekom.}
 \end{array}$$

Bekommen:	Berechnet:	Differ.
C 34,53 ⁰ ₀	C 34,61 ⁰ ₀ .	— 0,08.
H 4,09 ⁰ ₀	H 3,84 ⁰ ₀	+ 0,25.

§ 10.

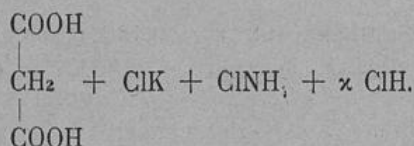
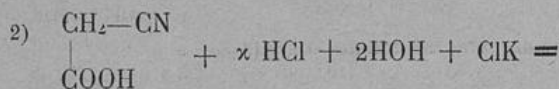
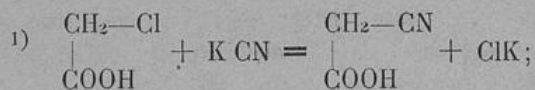
Darstellung der Malonsäure nach Bourgoin.

[Comptes rendus Tom. XC. Nr. 22; 31. Mai 1880.]

Nach obigem Verfahren [I. § 15) löste ich 100 Gr.
 Monochloressigsäure in 200 Gr. H₂O, neutralisirte mit

110 Gr. krystallisirtem s. kohlens. Kali und erwärmte in einem Kolben auf circa 40°—45°. Etwa nach 10 Minuten trat eine bedeutende Temperaturerhöhung ein und das Ganze färbte sich ins Rötliche unter Abgabe von CNH. Die Flüssigkeit wurde nach und nach dunkelrot, zuletzt fast schwarzbraun; am Boden schied sich ClK ab.

Nach dem Erkalten setzte ich 200 Gr. conc. ClH hinzu [abermal bedeutende Erwärmung und Ausscheidung von ClK], filtrirte durch einen Asbestpfropfen, wusch das ClK mit Salzsäure von der Mutterlauge ab und leitete ins Filtrat unter zweckmässiger Abkühlung gasförm. ClH bis zur Uebersättigung hinein [nochmalige Ausscheidung von ClK und ClNH₃]:



Ich liess nun das Ganze drei Tage lang ruhig stehen, filtrirte dann von ClK und ClNH₃ ab und dampfte auf einer Schale fast zur Trockene ein. Der feuchte Rückstand ward beim Abkühlen fest und trocken und liess sich mehlig zerreiben.

Nun schritt ich zur Ausbeute. Der mit Aether erschöpfte Rückstand lieferte 7 Auszüge, von denen jedoch nur die ersten drei ergiebig waren, insbesondere der erste, ein Beweis, dass die Malonsäure in Aether sehr leicht löslich ist.

Die drei ersten Auszüge erstarrten sofort in der Kälte, die vier letzten jedoch enthielten Mutterlauge in erheblicher Quantität und mussten von letzterer gereinigt werden, was ohne Schwierigkeit geschehen konnte. Sie wurden nämlich am Filter abgesogen, getrocknet, abgepresst und mit den drei ersteren Auszügen gewogen: es waren 62,62 Gr. reiner Malonsäure.

Ich hoffte jedoch, dass nicht allein die durch Absaugen erhaltene conc. Mutterlauge, sondern auch die noch folgenden Auszüge ein erkleckliches Resultat liefern würden. In der That schied sich über Nacht schon aus der Mutterlösung ein 8,19 Gr. schwerer Kuchen ab, welcher aus lauter schönen Malonsäure-Krystallen bestand.

Den Schluss der Operation bildete noch:

a. wiederholtes Schütteln des obigen Rückstandes mit Aether; die Auszüge ergaben in Summa 14,52 Gr. Malonsäure;

b. Behandlung der letzten Mutterlauge. In dieser setzten sich nach mehreren Tagen Krystalle von Malonsäure ab, welche ich nach Bourgoin's Anleitung in Aether umkrystallisiren liess und beim Wägen immerhin noch volle 4,102 Gr. erhielt.

Zusammenstellung der Ergebnisse:

1) die ersten sieben Auszüge	62,500 Gr
2) der Malonsäurekuchen aus der Mutterlauge	8,190 „
3) die letzten Auszüge	14,520 „
4) durch Umkrystallisiren in Aether	4,102 „
Im Ganzen 89,312 Gr.	

chemisch reiner Malonsäure.

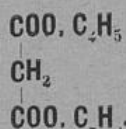
Bei dieser allerdings sehr ergiebigen, aber immerhin auch etwas umständlichen Darstellungsmethode hatte ich Gelegenheit, das Verhalten der Malonsäure eingehend zu studiren:

Bei 132° schmolz dieselbe [wie bei Heintzel], bei 125° erstarrte sie und schmolz bei 132° wieder; bei 140° zersetzte sich dieselbe ohne Weiteres in CO₂ und Essig-

säure, und ein Teil destillierte unzersetzt über. — Sie löste sich leicht in Wasser und zwar im kalten mehr als im heissen [100 Teile H_2O bei 15° lösten 139,36 Teile Säure]; sie ist ferner in Alkohol besonders aber in Aether sehr leicht und in grosser Menge löslich. — (Vergl. Bourgoin Compt. rend. 90. pg. 608. J. pr. Chem. [2] 21, S. 448).

§ 11.

Darstellung des Malonsäure-Aethylesters:
nach Conrad.



Zur Darstellung des genannten Esters eignet sich nach Gonrad [Annal. Chem. Pharm. 204; Dt. chem. Ges. 1879, S. 749 u. 1880, S. 595] am besten wasserfreier malons. Kalk. — Ich nahm also 39 Gramm des Calciumsalzes, erhitzte ungefähr 15 Stunden lang auf 150° bis alles Wasser entwichen war, und konnte nach der Wägung die Abnahme von rund 7 Gr. constatiren.

Die übrigen 32 Gr. wasserfreien Calciummalonats brachte ich in einen Kolben, setzte hinzu die zur Esterbereitung nötige vierfache Menge — 128 Gr. — absoluten Alkohol sowie die auf das Ca berechnete Quantität — 22 Gr. — conc. SO_4H_2 , erhitzte auf dem Wasserbade im aufsteigenden Kühler [§ 1, Fig. 1] ungefähr 24 Stunden und filtrirte vom SO_4Ca ab. Das Filtrat wurde durch Destillation vom Alkohol getrennt und sofort fractionirt, dann H_2O zugesetzt und der bei 196° siedende Ester abgeschieden.

Fraction:

- a. 70° — 83° ; b. 83° — 100° ; c. 100° — 150° ;
d. 150° — 190° ; e. 190° — 196° .

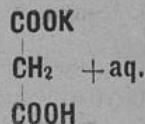
Die bei 196° übergegangene Lösung roch stark nach SO_2 , welch' letztere durch PbO_2 und dann durch

CO₂ entfernt werden musste. Nach dem Abfiltriren konnte zur Wägung geschritten werden:

Glas mit Ester	36,520 Gr.
„ leer	— 28,100 „
	8,420 Gr.
analysirt	+ 0,281 „
Bekam sohin im Ganzen	8,701 Gr. Malons.-Aethylest.

§ 12.

Saures malonsaures Kali



Zur Darstellung des s. malons. K. nahm ich zwei gleiche Mengen Malonsäure, sättigte die eine mit CO₃ K₂ und vereinigte dieselbe mit der zweiten Portion. — Aus der zur Hälfte eingedampften Lösung krystallisirte das Salz sehr bald und leicht heraus und zwar in grossen farblosen Säulen des klinorhombischen Systems [Fig. 3 § 13.]

Die Krystalle wurden herausgenommen, zwischen Filtrirpapier getrocknet und wiederholt gewogen, um zu sehen, ob sie an der Luft ab- oder zunehmen.

Uhrglas mit Klemme leer	. . . 32,6590 Gr.
„ „ „	u. Subst. 33,2375 „
	Subst. 0,5785 Gr.

Diese 0,5785 Gr. Subst. wurden zu einer hellen, schneeweissen Masse fein zerrieben, auf einem Uhrglas ausgebreitet an der Luft stehen gelassen und wiederholt gewogen:

		Diff:
I. Wägung nach 2 Tagen	33,2376 Gr.	0,0001
II. „ „ „	33,2382 „	0,0008
III. „ „ „	33,2398 „	0,0016
IV. „ „ „	33,2398 „	const. um 0,0025 im
		Ganzen zugenommen.

$$0,5785 : 0,0025 = 100 : x$$

$$x = 0,43\% \text{ aq.}$$

Es haben demnach 0,5785 Gr. s. malons. Kali an der Luft in 6 Tagen im Ganzen um 0,0025 Gr. zugenommen; diese entsprechen 0,43%.

Hierauf wurde das Salz über SO_4H_2 gestellt und nach 9 Tagen gewogen:

	Subst. 33,2398 Gr.	Differ:
I. Wägung nach 9 Tagen	33,2290 Gr.	0,0108 Gr
II. „ „ aber 9 Tg.	33,2290 Gr. constant.	
	0,0108 Gr. über SO_4H_2 abgen.	

Das s. malons. Kali hat also zuerst an der Luft um 0,0025 Gr. zugenommen, dagegen über SO_4H_2 nach 18 Tagen um

0,0108 „ abgenommen, nach obiger Manipulation also überhaupt um 0,0083 Gr. im Ganzen abgenommen.

Endlich wurde das Salz im Trockenschrank bei 100° sieben Stunden lang behandelt und dann wieder gewogen: . . . 33,229 Gr.; nicht abgenommen. Das s. malons. Kali verliert demnach bei 100° überhaupt kein Wasser. Die 0,43% Wasserverlust kommen gar nicht in Betracht; die Abnahme müsste für 1 Molec. H_2O nicht weniger als 11,2% betragen, wie folgende Rechnung zeigt :

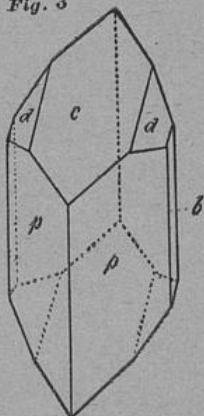
K = 39		COOK	}	36	160 : 18 = 100 : x
O = 16		CH ₂		64	
C = 12		+ H ₂ O		39	
				16	
H = 1		COOH		5	
				160.	

§ 13.

Messung der Krystalle des sauren Kalisalz.

An einem besonders gut ausgebildeten Individuum wurden Messungen vorgenommen, welche nachstehende Resultate ergaben:

Fig. 3



klinorhombisch.

$$a : b : c = 1,1861 : 1 : 0,7672.$$

$$\beta = 43^{\circ}39'.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P (110) = p, o P (001) = c,$$

$$\infty P (010) = b, \infty P (011) = d$$

Die terminalen Flächen erscheinen meist gewölbt, vertieft oder monströs verzogen; auch die Prismenflächen zeigen erhebliche Differenzen in ihrer gegenseitigen Lage, hervorgerufen durch spiessige Verzerrung der Krystalle.

Die Verticalaxe wurde aus den Flächen des Klinodoma's d berechnet, welche zwar an den Krystallen nicht gemessen werden konnten, nach welchen aber eine vollkommene Spaltbarkeit besteht. — In der Zone der Orthodomen findet sich in der Regel nur die Basis c; in einem Falle konnten noch zwei positive Hemidomen beobachtet werden, die mangelhaft entwickelt waren und etwa den Werten $\frac{3}{5} P \infty (\bar{3}05)$ u. $\frac{6}{5} P \infty (\bar{6}05)$ entsprachen. Von dem primären Klinodoma d fanden sich selten Andeutungen. — Die Auslöschungsrichtungen im parallelen polarisirten Lichte bilden auf p mit der vorderen

Prismenkante Winkel von c. 59° und 31° . Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; eine der optischen Axen fällt nahezu in die Verticalaxe; auf Plättchen rechtwinkelig zu der letzten geschliffen erscheint im convergenten polarisirten Lichte das Polarisationsbild einer optischen Axe.

Winkeltabelle.

	Gemessen	Berechnet.
p : p (vorn) =*	$101^{\circ} 23'$	—
p : b =	$129^{\circ} 13'$	$129^{\circ} 19'$
c : p (vorn) =*	$124^{\circ} 2'$	—
d : d (oben) =*	$121^{\circ} 57'$	—
d : p (vorn) =*	$143^{\circ} 15'$	$142^{\circ} 50'$
d : b =	$119^{\circ} 17'$	$119^{\circ} 2'$

Vergl. Zeitschr. für Krystallogr. IV. Bd. 6. Heft.

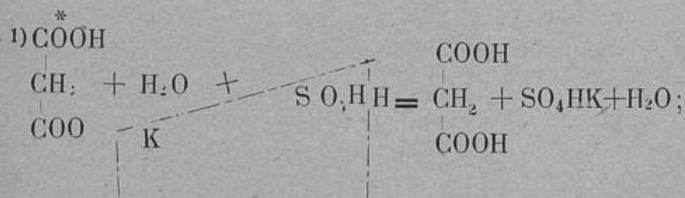
§ 14.

Quantitative Analyse des s. malons. K als SO_4K_2 .

a.

Platintig. mit Subst.	. 25,4665 Gr.
„	leer . 25,1887 „
	Subst. 0,2778 „

Die Subst. wurde mit verdünnter SO_4H_2 vorsichtig zur Trockene eingedampft und hierauf stark ge-
glüht, weil sich zuerst SO_4HK bildet, das erst in starker Glühhitze in SO_4K_2 übergeht*, und zuletzt gewogen.



Nun über SO_4H_2 gestellt und wiederholt gewogen:

		Differ.
I. Nach 2 Tagen	7,4589 Gr.	0,0021
II. „ 3 „	7,4589 „ const.	
III. „ 9 St. b. 110° Beh.	7,4500 „	0,0089
IV. „ 10 „ „ „	7,4500 „ const. um 0,0110 Gr.	
	im Ganzen abgen.	

Uhrglas mit Subst.	7,461
Letzte Wägung	7,450
Abnahme	0,011

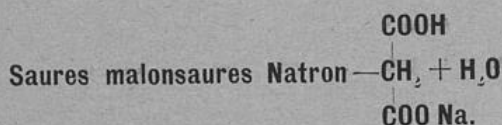
0,603 Gr. s. malons. Kali haben im Ganzen um 0,011 Gr. abgenommen, und diese entsprechen $1,8^0\%$.

Subst. . .	0,603 Gr.
Abnahme .	0,011 „
Rückstand	0,592 Gr.

Nach dem Glühen . .	7,2361 Gr.
ab Uhrglas	— 6,8580 „
geglühter Rückstand	0,3781 Gr.
$174,2 : 78 = 0,3781 : x ; 0,603 : 0,169 = 100 : x$	
$x = 0,1690$ Gr. K	$x = 28,02\%$ K. erhalten
	27,51% K. theoret.

berechnet.

§ 14.



a. Darstellung und Verhalten an der Luft.

Das saure Natronsalz habe ich geradeso dargestellt wie das entsprechende Kalisalz, d. h. zwei gleiche Mengen von Malonsäure genommen, die eine mit CO_3Na_2 neutralisirt, mit der andern vereinigt und das Ganze zur Hälfte eingedampft.

Nach vier Stunden schon haben sich wohlausgebildete, flächenreiche, prismatische Krystalle des rhombischen Systems [Fig. 4] ausgeschieden. Diese wurden zwischen Filtrirpapier getrocknet und gewogen:

Uhrgl. mit Kl. leer . . .	31,0855 Gr.	
„ „ „ u. Subst.	31,5196 „	
	<u>Subst. 0,4341 Gr.</u>	a. d. Luft stehen
gelassen u. n. 2 Tg. gew.	31,5175 „	Differ.
abermal „ „ „	31,5175 „	0,0021.

Es haben somit 0,4341 Gr. s. malons. Na in vier Tagen an der atmosphärischen Luft um 0,0021 Gr. abgenommen.

Ich habe gefunden, dass das entsprechende Kalisalz [§ 13] an der Luft zu-, das Natronsalz abgenommen. Nach Finkelstein [Annal. Chem. Pharm. 133, S. 338] sollen beide Salze luftbeständig sein.

b. Verhalten über $\text{SO}_4 \text{H}_2$.

Die Gewichtsabnahme über Schwefelsäure ergab folgende Zahlen:

Uhrglas m. Klemme u. Subst.	31,5150 Gr.	
„ „ „ leer . .	31,0855 „	
	<u>Subst. 0,4295 Gr.</u>	
		Diff.:
Nach 2 Tagen über $\text{SO}_4 \text{H}_2$	31,4830 Gr.	0,0320
„ weiter 2 Tagen „	31,4830 „	const.
Ab Uhrglas mit Klemme —	31,0855 „	
	<u>Rückstand 0,3975 Gr.</u>	

$$0,3975 : 0,032 = 100 : x$$

$$x = 8,1\%.$$

Es haben also 0,4295 Gr. s. malons. Na nach vier Tagen Behandlung über $\text{SO}_4 \text{H}_2$ 0,032 Gr. Wasser verloren, aequal. 8,1%.

c. Verhalten im Trockenschrank bei 100°.

Letzte Wägung üb. SO_4H_2	31,4830 Gr.	Differ:
I. Nach 9 Stunden bei 110°	31,4810 „	0,0020
II. „ 7 „ „	31,4799 „	0,0011
III. „ „ „ „	31,4799 „	const. um 0,0031 ab-
ab Uhrgl. mit Klemme —	31,0855 „	genommen.
Rückstand	0,3944 Gr.	

$$0,3944 : 0,0031 = 100 : x$$

$$x = 0,81 \text{ } |_{10} \text{ Wasserverlust.}$$

Demnach verliert das s. malons. Na bei 100° eben-
sowenig H_2O wie das entsprechende Kalisalz.

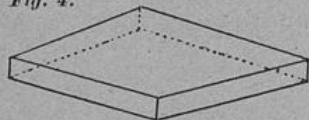
§ 15.

Messung der Krystalle des sauren Natronsalzes.

Rhombisch.

$$a : b : c = 0,7878 : 1 : 0,5429.$$

Fig. 4.



Flächenreiche prismatische
Krystalle, in der Regel zu-
gleich tafelförmig nach dem
Brachipinakoid $\infty\check{P}\infty$ (010).

In der Prismenzone herrschen $\infty\check{P}\infty$ (010), ∞P (100) und $\infty\check{P}_1$ (140) vor; die ausserdem beobachteten Prismen $\infty\check{P}_5^8$ (580), $\infty\check{P}_3$ (310) und $\infty\check{P}_7$ (710) sind seltener und unvollkommen entwickelt. In der Zone der Brachydomen waltet $0P$ (001) und das primäre Brachydoma $\check{P}\infty$ (011) vor; untergeordnet findet sich $2\check{P}\infty$ (021). In der Zone (001) (310) wurde eine Pyramide $\frac{2}{5}\check{P}_3$ (935) beobachtet; deutlicher und häufiger tritt die Pyramide $\frac{3}{4}\check{P}_4^5$ (15. 12. 20) auf, beide aber meist nur mit einzelnen Flächen oder Flächenpaaren.

Sehr vollkommen spaltbar nach $0P$ (001). Ebene der opt. Axen $\infty\check{P}\infty$ (100), erste Mittellinie c ; auf der Fläche

OP dünner Spaltungslamellen ist im convergenten polarisirten Lichte das Polarisationsbild beider Axen sichtbar; Axenwinkel klein, Doppelbrechung negativ.

Winkeltabelle.

	Beobachtet:	Berechnet:
(010) (110)	= *128°14'	—
(001) (011)	= *151°30'	—
(110) (1 $\bar{1}$ 0)	= —	103°32'
(580) (010)	= 141°50'	141°34'
(580) (5 $\bar{8}$ 0)	= 76°20'	76°52'
(140) (010)	= 162°18'	162°36'
(310) (010)	= 103°59'	104°43'
(710) (010)	= 96°20'	96°25'
(021) (001)	= 132°45'	132°21'
(001) (15. 12. 20)	= 142°31'	142°39'
(15. 12. 20) (15. $\bar{1}$ 2. 20)	= 141°30'	142°16'
(935) (310)	= 136°40'	136°31'

§ 16.

Quantitative Analyse des s. malons. Na als SO_4Na_2
und
Wasserbestimmung.

a.

Analyse.

Pt.-tg. mit Subst.	25,3665 Gr.
„ leer	25,1860 „
Subst.	0,1895 Gr.

Nach dem Glühen:

I. Wägung	25,2915 Gr.	Diff:
II. „	25,2912 „	0,0003
III. „	25,2912 „	const.
ab. Pt. tg. —	25,1860 „	
Rückstand	0,1052 Gr. SO_4Na_2	

Subst. s. malons. Na 0,1895 Gr.
Rückstand $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ 0,1052 Gr.

C = 12	126 : 23 = 100 : x ;	0,1052 : 142 : = x : 46
O = 16	x = 18,25% th.	x = 0,03408 Na i. 0,1052 $\text{SO}_4 \text{Na}_2$
Na = 23	COOH 36	0,1895 : 0,03407 = 100 : x
H = 1	CH ₂ 64	x = 17,97% Na bekom.
S = 32	COO Na 23	
	3	
	126	

Bekommen	Theoret. berechnet	Differ:
17,97% Na.	18,25%	— 0,28

b. Wasserbestimmung des s. malons. Na.

Das Natriumbimalonat wurde nach dem oben (§ 14) angegebenen Verfahren dargestellt, die Krystalle von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen befreit und lufttrocken gewogen:

Uhrgl. mit Glastropfen u. Subst. 7,8622 Gr.

" "	"	leer . . 7,3075 "	
		Subst. 0,5547 "	Differ.
I.	Nach 22 Std. über $\text{SO}_4 \text{H}_2$. .	7,8050 "	0,0572
II.	" 22 " " " . .	7,8030 "	0,0020
III.	" 4 " bei 120° Behandl.	7,7960 "	0,0070
IV.	" 4 " " " " " 7,7960 "	est. um 0,0662	

Gr. abgen.

0,5547 : 0,0662 = 100 : x ; 144 : 18 = 100 : x
x = 11,93% H_2O aus dem Gesamtverlust. x = 12,5% theoret. berechnet.

Bekommen: 11,93% Wasser.

Berechnet: 12,50%

Differenz: — 0,57% „ zu wenig bekom.

Das s. malons. Na enthält also 1 Molec. H_2O , welches bei 120° verloren geht. [Finkelstein bekam für dasselbe Salz nur $\frac{1}{2}$ Molec. aq. Ann. 133,338.]

§ 17.

Malonsaure Magnesia.

a.

Darstellung und erste Analyse aus concentr. Lösung.

Die Darstellung des Salzes bot keine Schwierigkeiten. Ich sättigte eine heisse, concentr. Malonsäure-Lösung mit CO_3Mg und dampfte das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Das Magnesiumsalz schied sich als Krystallpulver aus, welches im H_2O nicht mehr gelöst werden konnte,

Zur ersten Analyse wurde genommen das Salz aus concentrirter Lösung:

Wägeröhrchen mit Subst.	12,2745 Gr.
„ leer	12,2345 „
Subst.	0,0400 „

Diese 0,04 Gr. Subst. malons. Mg. habe ich mit ClNH_4 und NH_4OH versetzt und mit PO_4HNa_2 in der Kälte gefällt, den Niederschlag nach 24 Stunden unter Decantirung mit 1 Teil Ammon. und 3 Theilen Wasser filtrirt, getrocknet, geglüht und gewogen:

Porzellantieg. leer	22,8075 Gr.
I. Nach dem Glühen mit Subst.	22,8370 „
II. „ „ „ „ „	22,8370 „
ab Porzelltg. . . .	22,8075 „
Rückstand	0,0295 Gr. $\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2$.

Berechnung.

P = 31	$\text{P}_2\text{O}_5\text{Mg}_2$:	222		COO	}	Mg + H ₂ O	{	36
O = 16								64
Mg = 24								24
				CH ₂				2
				COO				18
								144

$$0,0295 : 222 = x : 48 ;$$

$$x = 0,006378$$

$$144 : 24 = 100 : x$$

$$x = 16,66\% \text{ Mg. auf 1 Mol. aq.}$$

$$0,04 : 0,006378 = 100 : x; \quad 162 : 24 = 100 : x$$

$$x = 15,94 \% \text{ Mg. bekom. } x = 14,75 \% \text{ Mg. theor. auf 2 aq.}$$

Zusammenstellung.

Bekommen:	Theoret. berechnet	Differ:
15,94% Mg	14,80%	+ 1,14.
Finkelstein: 16,14 „ „ auf 2 aq;	14,75% auf 2 Mol. aq.	
	16,66 „ „ 1 Mol. aq.	

b.

Zweite Analyse aus conc. Lösung.
(Substanz lufttrocken.)

Porellantg. leer	22,8065 Gr.
„ mit Subst.	22,9095 „
Subst.	0,1030 Gr.
Nach dem Glühen:	
I. Wägung	22,8380 Gr.
II. „	22,8380 „
ab Tieg.	— 22,8065 „
Rückst.	0,0315 Gr. Mg O.

Berechnung:

$$\begin{array}{l} \text{Mg} = 24 \quad 0,0315 : 40 = x : 24; \quad (\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = 144 \\ \text{O} = 16 \quad x = 0,0189 \quad (\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)\text{Mg} = 126. \end{array}$$

$$0,103 : 0,0189 = 100 : x; \quad 126 : 24 = 100 : x$$

$$x = 18,34 \% \text{ Mg. gef. } \quad x = 19,05 \% \text{ Mg.}$$

Bekommen:	Berechnet:	Differ.:
18,34% Mg.	19,05% Mg.	— 0,75%.

§ 18.

Malonsaure Magnesia aus verdünnter Lösung.

a.

Wasserbestimmung.

Dieses, sowie die folgenden Magnesiumsalze brauchen über drei Wochen, bis sie sich über SO_4H_2 ausgeschieden haben.

Die lufttrockene Substanz wurde zuerst über SO_4H_2 , dann bei 120° — 150° behandelt und die Abnahme notirt:

Uhrglas mit Subst.	10,1925 Gr.	
„ leer	9,6200 „	
	Subst.	Differ.
Nach 16 Stunden über SO_4O_2	0,5725 „	
„ 6 Tagen „ „	10,0400 „	0,0572
„ 11 „ „ „	10,0370 „	0,0030
„ 8 Stunden bei 125°	10,0370 „	const. 0,0602
„ 9 „ „ 135°	10,0325 „	0,0045
„ 8 „ „ 135°	10,0315 „	0,0010
	10,0315 „	0,0657

Es haben demnach 0,5725 Gr. malons. Mg.
in circa 18 Tagen über SO_4H_2 um 0,0602 „ und
„ „ 25 Stund. bei 125° — 150° „ 0,0055 „
im Ganzen um 0,0657 Gr. abgen.

Berechnung.

$$\begin{array}{l} \text{C} = 12 \\ \text{O} = 16 \\ \text{Mg} = 24 \end{array} \left| \begin{array}{l} 0,5725 : 0,0657 = 100 : x; \quad 162 : 18 = 100 : x \\ x = 11,47\% \text{ aq gef.} \quad x = 11,11\% \text{ theoret.} \\ \text{auf 1 Mol. aq. ber.} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} 162 : 36 = 100 : x \\ x = 22,22\% \text{ theoret. auf 2 Molec. aq.} \end{array}$$

Zusammenstellung.

Die malons. Mg. verlor also insgesamt, d. h. über SO_4H_2 und bei 125° — 135° 0,0657 Gr., und diese entsprechen gerade 11,47% oder 1 Molec. H_2O .

Theoret. entspr. 17,65% aq. in malons. Mg $\frac{1}{2}$ Molec. H₂O;
 „ „ 11,11% „ „ „ „ 1 „ „
 „ „ 22,22% „ „ „ „ 2 „ „
 Ich bekam 11,47% u. diese entspr. 1 Molec Wasser.

b.

Analyse.

Pt.-tiegl. mit Subst. 18,6555 Gr.
 „ leer 18,3665 „
 Subst. 0,2890 Gr.

I. Nach $\frac{3}{4}$ stünd. Glühen 18,4590 Gr.

II. „ „ „ 18,4590 „ const.

ab Pt.-tiegl. — 18,3665 „

Rückstand 0,0925 Gr. Mg O.

Mg = 24 | 0,0925 : 40 = x : 24; 252 : 24 = 100 : x
 O = 16 | x = 0,0555 Mg. x = 19,04 theoret.
 C = 12 | berechnet.
 H = 1 | 0,2890 : 0,0555 = 100 : x
 x = 19,20% Mg. gef.

Gefunden 19,04% Mg

Berechnet 19,20% „

Differenz — 0,16% „

§ 19.

Malonsaure Magnesia aus gewöhnlicher Lösung.

a.

Verhalten und Wasserbestimmung.

Uhrgl. mit Subst. 9,9210 Gr.
 „ leer 9,2160 „
 Subst. 0,7130 Gr. Differ.
 Nach 16 Stunden über SO₄H₂ 9,8320 „ 0,0970
 „ 6 Tagen „ „ 9,8290 „ 0,0030
 „ 11 „ „ „ 9,8290 „ const.
 „ 8stünd. Behndl. bei 120—125° 9,8210 „ 0,0080
 „ 9 „ „ „ 130—135° 9,8200 „ 0,0010
 „ 9 „ „ „ „ „ 9,8200 „ „ 0,1090

0,713 Gr. malons. Mg. aus gewöhnlicher (mittlerer)
Lösung haben über SO_4H_2 0,1000 Gr.
bei 120° — 135° 0,0090 „
im Ganzen also um 0,109 Gr. abgen.

$0,713 : 0,109 = 100 : x$. $x = 15,28\%$ aq. gefunden;
17,65% „ theoret. ber. auf
1 $\frac{1}{2}$ Mol. aq.
16,66% „ theoret. ber. auf
2 Mol. aq.

b.

Quantitative Analyse.

Pt.-tieg. mit Subst.	25,4615 Gr.	
„ leer	25,1860 „	
Subst.	0,2755 Gr.	Differ:
I. Nach dem Glühen	25,2765 „	0,0805
II. „ „ „	25,2765 „ const.	
ab Pt.-tieg. —	25,1860 „	
	0,0905 Gr. Mg O.	

Berechnung.

$0,0905 : 40 = x : 16$;	$0,0905 : 40 = x : 24$
$x = 0,0362$;	$x = 0,0543$;
$0,2755 : 0,0362 = 100 : x$	$0,2755 : 0,0543 = 100 : x$
$x = 13,14\%$ Mg. gef.	$x = 19,709\%$ Mg. ohne aq. gef.

Gefunden:	Theoret. berechnet:	Differ.
13,14% Mg.	12,12% auf 2 Molec. H_2O	+ 1,02
19,709% „	19,02% ohne „	+ 0,77.

§ 20.

Das Barytsalz.

a.

Darstellung und Verhalten.

Eine mit NO_3NH_4 neutralisirte Lösung von Malon-
säure wurde mit Cl_2Ba versetzt und der entstandene

weisse, voluminöse Niederschlag in viel heissem Wasser fast ganz gelöst, von der ungelösten schwachen Trübung abfiltrirt und in einer Schale der Ruhe überlassen. Nach ungefähr 5 Stunden begann die Ausscheidung von Krystallen, und nach 4 Tagen krystallisirte das Salz in kugeligen Aggregaten von zarten, weissen, bis seidenglänzenden Nadeln aus, welche gesammelt, an der Luft getrocknet und dann gewogen wurden:

Uhrgl. leer	7,6479 Gr.	
mit Subst.	8,2385 "	
Subst.	0,5906 Gr.	Differ:
Nach 14 Stunden	8,1075 "	0,1315
4 Tagen	8,1075 "	const.
3 " über SO_4H_2	8,0822 "	0,0253
24 Std. " "	8,0822 "	"
8 " bei 100° behand.	8,0822 "	"

Das Barytsalz verliert also bei 100° noch kein Wasser. Die Krystalle des malons. Baryt's besitzen einen ausserordentlich schönen weissen, seidenglanz-ähnlichen Habitus und fühlen sich pelzig - organisch an.

b.

Analyse.

Pt.tg.	leer	18,3605 Gr.	
"	mit Subst.	18,4970 "	
	Subst.	0,1365 Gr.	
			Differ:
I. Wäg. nach dem Glühen	18,4569 Gr.	0,0401	
II. " " " "	18,4569 "		
ab Pt.tg.	— 18,3605 "		
		0,0964 Gr. SO_4Ba .	

Ba = 137		0,0964 : 232,8 = x : 136,8
O = 16		
S = 32		
		x = 0,0566 Ba;

$$0,1365 : 0,0566 = 100 : x; \quad 43,3\% \text{ Ba. ber.}$$

$$x = 41,46\% \text{ Ba gef.} \quad \text{auf 4 Mol. aq.}$$

Gefunden 41,46% Ba, würde 4 Mol. H₂O entsprechen
Berechnet 44,3 „ „ auf 4 Mol. Wasser.

Anmerkung: Pinner, Bischoff u. Lippmann fanden, dass der malons, Baryt 2 Molec. Wasser enthalte, wovon das eine Mol. schon bei 100 entweichen solle. — Darnach würde sich das Barytsalz gerade so verhalten, wie das entsprechende Kalksalz [Ann. Chem. Pharm. 179, 84.]

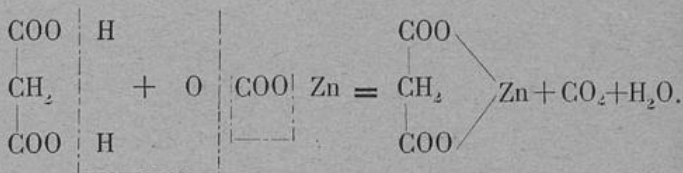
§ 21.

Malonsaures Zink.

a.

Darstellung

CO₃Zn wurde solange in heisse Malonsäurelösung eingetragen, bis ein bleibender Niederschlag entstanden und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. — Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten prachtvolle, diamantglänzende Krystalle des klinorhombischen Systems aus. [Fig. 5.]

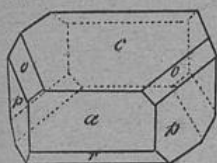


b.

Messung der Krystalle.

Klinorhombisch.

Fig. 5



$$a : b : c = 1,7651 : 1 : 1,0100.$$

$$\beta = 59^{\circ}23'.$$

Sehr klare, farblose, starkglänzende Krystalle der Combinationen:

$$0P = c, \infty P = p, \infty P \infty = a, -P = 0, 2P \infty = r.$$

Dicktafelförmig nach c. Ebene der optischen Axen $\infty P \infty$, auf c im convergenten polarisirten Lichte ein Axenbild sichtbar.

Kantenwinkel.

	Gemessen:	Berechnet:	
c : o =	142°42'*	_____	
o : o =	116°22'*	_____	(vorn)
a : o =	131°28'*	_____	
c : a =	120°33'	120°37'	
p : p =	66°59'	66°44'	(vorn)
p : p =	_____	118°16'	(seitlich)
a : p =	123°51'	123°22'	
c : p =	106°42'	106°16'	(vorn)
o : p =	143°15'	143°34'	
r : c =	113°2'	112°57'	
r : a =	126°35'	126°26'	
r : p =	108°47'	109°4'	

§ 22.

Wasserbestimmungen der lufttrockenen Substanz.

a.

Erste Bestimmung über SO_4H_2 und bei 100° .

Uhrgl.	leer	7,8987 Gr.	
	„ mit Subst.	8,3240 „	
	Subst.	0,4253 Gr.	Differ.
I.	Nach 3 Tagen a. d. Luft	8,3240 „	
II.	„ „ „ über SO_4H_2	8,3240 „	
III.	„ „ „ „ „	8,3240 „	const.
IV.	„ 8 Stunden bei 100°	8,3235 „	0,0005
V.	„ „ „ „ „	8,3235 „	const.

Es haben demnach 0,4253 Gr. malons. Zn lufttrockener Substanz über SO_4H_2 gar nicht, bei 100° nach 16-stündiger Behandlung nur um 0,0005 Gr. abgenommen.

Die Differenz ist so gering, dass sie nicht einmal 1 Molec. Wasser entspricht. Entweder verliert also dieses Salz bei 90° — 100° noch kein Wasser, oder aber es ist das malons. Zn an der Luft schon verwittert.

b.

Zweite Wasserbestimmung über SO_4H_2 und bei 110° — 115° .

Mehrere der kleinen Krystalle wurden schnell und vorsichtig getrocknet, fein zerrieben und gewogen.

Uhrglas	leer	7,8990 Gr.	
	„ mit Subst.	8,4213 „	
	Subst.	0,5223 Gr.	Differ:
I.	Nach 4 Tagen über SO_4H_2	8,4213 „	const.
II.	„ 9 Stunden b. 110° — 115°	8,3460 „	0,0753
III.	„ 9 „ „ „ „	8,3450 „	0,0010
IV.	„ 9 „ „ „ „	8,3450 „	const. 0,0763

0,5223 Gr. des Zinksalzes haben bei 110° — 115° im Ganzen um 0,0763 Gr. abgenommen.

$$0,5223:0,0763 = 100:x;$$

$$x = 14,60\% \text{ aq. gef.}$$

$$13,91\% \text{ ber.}$$

Gefunden: 14,60% aq. entsprechen $1\frac{1}{2}$ Molec. Wasser.

Berechnet: 13,91 „ „ „ „ „ „

Differenz: + 0,69 „ „

Das Zinksalz verliert demnach bei 110° — 115° $1\frac{1}{2}$ Molec. Wasser.

c.

Dritte Wasserbestimmung bei 130° — 135° .

Uhrglas leer 7,8990 Gr.

„ mit Substanz 8,2366 „

Subst. 0,3376 „

I. Nach 3 Tagen Stehen über SO_2H_2 8,2366 „ Differ:

II. „ 9 Stunden bei 130° — 135° 8,1800 „ 0,0566

III. „ „ „ „ „ 8,1800 „ const.

0,3376 Gr. malons. Zn haben in 18 Stunden bei 130° — 135° um 0,0566 Gr. abgenommen.

$$\text{Zn} = 167 \quad \left| \quad 0,3376:0,0566 = 100 : x$$

$$\text{O} = 16 \quad \left| \quad x = 16,76\% \text{ aq.}$$

$$\text{C} = 12$$

Bekommen: 16,76% entsprechen 2 Molec. Wasser,

Berechnet 17,72 „ „ „ „ ;

Differenz — 0,96 „

Das Zinksalz verliert schon bei 130° — 135° zwei Molec. H_2O .

d.

Quantitative Analyse des Zinksalzes.

Porzellansch. leer 22,8060 Gr.

„ mit Subst. 23,1030 „

Subst. 0,2970 „

Differ:

I. Wägung nach dem Glühen 22,9240 „ 0,1180

II. „ „ „ 22,9240 „ const.

Rückstand 0,1180 ZnO .

$$\begin{array}{rcl} \text{Zn} & = & 65,2 \\ \text{O} & = & 16 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} 0,118 : 81 = x : 65 \\ x = 0,09469 \text{ Zn.} \\ 0,297 : 0,09469 = 100 : x \\ x = 31,87\% \text{ Zn gef.} \end{array} \right.$$

Gefunden: 31,87% Zn } auf 2 Molec. Wasser.
 Berechnet: 32,02 " " }
 Differ: — 0,15 " " " " " zu wenig
 bekommen.

§ 23.

Malonsaures Blei.

a.

Darstellung und Wasserbestimmung.

Auf Zusatz von essigs. Blei zur Malonsäure entstand ein weisser Niederschlag, dessen voluminöse Flocken nach einigem Erwärmen sich rasch zu Boden setzten.

Um jede Anziehung von CO_2 zu verhindern, wurde das Salz unter Fernhaltung von atmosphärischer Luft filtrirt und getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigte das malons. Blei deutliche Kryställchen von rhomboëdrischer Gestalt, (Fig. 6 u. 7.)

Fig. 6.

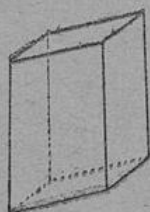
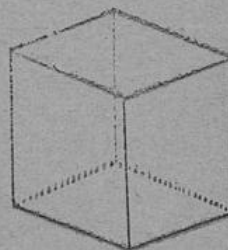


Fig 7.



Zur Wasserbestimmung wurden 3,225 Gr. genommen.

				Uhrglas leer	27,3590 Gr.	
				" mit Subst.	30,5840 "	
				" Subst.	3,2250 "	
I.	Nach 3 Tagen über $\text{SO}_4 \text{ H}_2$				30,5290 "	Differ: 0,0550
II.	" 8 " " "				30,5180 "	0 0400
III.	" 8 " " "				30,5180 "	const.

Nach 9 Stunden bei 110°	30,4550 Gr.	Differ :	0,0630
„ 8 „ „ „	30,4100 „		0,0450
„ 8 „ „ „	30,4025 „		0,0075
„ 8 „ „ 150°	30,3930 „		0,0550
„ 9 „ „ „	30,3930 „	const.	0,1848
Gesamtverlust	0,1848 Gr.		

C = 12	3,225 : 0,1848 = 100 : x ;	326 : 18 = 100 : x
O = 16	x = 5,73% aq. gef.	x = 5,52%.
Pb = 208	Gefunden: 5,73%	
H = 1	Berechnet: 5,52%	
	Differenz: + 0,21%	

Das malons. Blei enthält demnach kein Wasser.

b.

Quantitative Analyse des bei 150° behandelten Bleisalzes.

Porzellansch.	leer	22,8130 Gr.	
„	mit Subst.	23,0682 „	
	Subst.	0,2552 „	Differ :
I. Wägung nach dem Glühen	23,0648 „		
II. „ „ „ „	23,0648 „	0,2518,	
ab Schale	— 22,8130 „		
	Rückstand	0,2518 Gr. SO ₄ Pb.	

0,2518 : 304 = x : 208 ;	0,2552 : 0,1720 = 100 : x
x = 0,17203 Pb.	x = 67,89% Pb. gef.

Gefunden:	67,89% Pb.
Berechnet:	66,88% „
Differenz:	+ 0,51% „



Zum Schlusse sei es mir gestattet, P. T. Herrn Professor Dr. Haushofer*), welcher in seiner gewohnten Güte die Krystallmessungen ausgeführt, desgleichen Herrn Dr. Plöchl*) für so manch' praktischen Wink und Rat, sowie für das freundliche Durchsehen vorliegender Arbeit meinen schuldigsten Dank auszusprechen.

*) An der kgl. technischen Hochschule in München.

Zum Schlusse sei
fessor Dr. Haushofe
Güte die Krystallmesse
Herrn Dr. Ploechl*) für
und Rat, sowie für das
gender Arbeit meinen se

*) An der kgl. technis

