

V. Ueber die Diglycolsäure (Paraäpfelsäure);
von W. Heintz.

In meiner Arbeit über zwei neue Reihen organischer Säuren ¹⁾ erwähnte ich S. 475 der Entdeckung einer Säure, welche mit der Aepfelsäure isomer ist, und deren Baryt, und saures Ammoniaksalz ich bis dahin einer näheren Untersuchung unterworfen hatte. Das Hydrat der Säure konnte ich noch nicht darstellen, weil mir nach den angestellten Versuchen das Material ausgegangen war. Seitdem habe ich mich vielfach mit der Bildungsweise dieser Paraäpfelsäure beschäftigt und namentlich nachzuweisen gesucht, daß dieselbe nach der Gleichung $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{ClNa} \Theta^2 + \text{C}^2 \text{H}^3 \text{Na} \Theta^3 + \text{NaH}\Theta = \text{ClNa} + \text{C}^4 \text{H}^4 \text{Na}^2 \Theta^5 + \text{H}^2 \Theta$ gebildet werde, indem ich der Ansicht nachging, daß sie das Radical Glycolyl zweimal enthalte und also Diglycolsäure genannt werden könne.

Längst schon war ich mit diesen Versuchen beschäftigt, als mir Wurtz seine Abhandlung: *Transformation du gaz oléfiant en acides organiques complexes* ²⁾ übermittelte, wonach er dieselbe Säure auf andere Weise erhalten zu haben scheint. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diglycol, einem Körper, der das Radical Aethylenyl zweimal enthält, und dessen Formel Wurtz $(\text{C}^2 \text{H}^4 \text{H}^2)^2 \Theta^3$ schreibt, dem aber nach Wislicenus Schreibweise die

Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}^2 \text{H}^4 \\ \text{C}^2 \text{H}^4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta \left. \right\} \Theta \left. \right\} \Theta$ zukommen würde, erhielt Wurtz

eine Säure, deren Kalk, Silber und saures Kalisalz und deren Hydrat er näher untersucht hat, und der er nach den Analysen dieser Verbindungen die Formel $(\text{C}^2 \text{H}^2 \Theta \text{H}^2)^2 \Theta^3$

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 301 und 470.*

2) Auch *Comptes rendus* T. 51, p. 162.

ertheilt, die nach Wislicenus Schreibweise in die Formel

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2 \text{H}^2 \text{O} \\ \text{C}^2 \text{H}^2 \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O} \left. \right\} \text{O} \left. \right\} \text{H} \text{O} \text{ umgewandelt werden mufs. Diese Sub-}$$

stanz ist also Diglycolsäure. Sie ist isomer mit der Aepfelsäure und also mit der von mir etwas früher entdeckten Paraäpfelsäure gleich zusammengesetzt. Wurtz vermuthet, dafs sie mit der letzteren identisch seyn möchte.

Diese Vermuthung hat sich durch die Versuche, welche ich mit der Paraäpfelsäure angestellt habe, vollkommen bestätigt. Schon im Sommer 1860 hatte ich das Hydrat derselben dargestellt und mich davon überzeugt, dafs diese Säure sehr leicht in grofsen Krystallen anschiefst, die vollständig farblos und wasserhell sind, an der Luft liegend aber bald weifs und undurchsichtig werden, ohne zu zerfallen. Dieselbe schmilzt schon unter 150° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, kocht dann ziemlich lange ohne sich zu färben. Bei 190° stöfst sie ohne zu kochen Dämpfe aus. Die Krystalle der Säure hatten in der Form grofse Aehnlichkeit mit denen der Säure, welche mir Wurtz im Herbst 1860 in Karlsruhe zu zeigen die Freundlichkeit hatte. Ich habe indessen eine Reihe von Salzen der Paraäpfelsäure untersucht, darunter auch das saure Kali- und namentlich das Kalksalz, welche, wie auch das Hydrat der Säure in ihren Eigenschaften wie in ihrer Zusammensetzung, so vollkommen mit denen der von Wurtz dargestellten Körper übereinkommen, dafs an der Identität der auf so verschiedenem Wege gewonnenen Säuren nicht mehr gezweifelt werden kann. Deshalb habe ich nun auch den Namen Paraäpfelsäure aufgegeben und den von Wurtz gegebenen, die Constitution der Verbindung andeutenden, Diglycolsäure, vorgezogen.

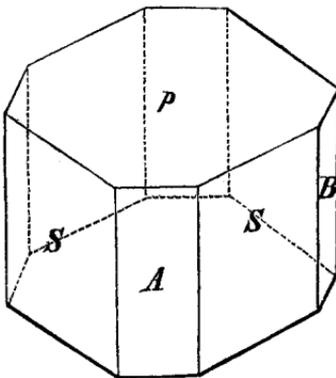
Diglycolsäurehydrat.

Wird saures diglycolsaures Ammoniak, dessen Darstellung ich schon in meinem früheren Aufsatz ausführlich be-

schrieben habe, in wässriger Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, und zu der kochenden Flüssigkeit eine ebenfalls kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd gebracht, so bleibt die Mischung oft zuerst klar, setzt aber allmählich ein weißes Salz ab, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

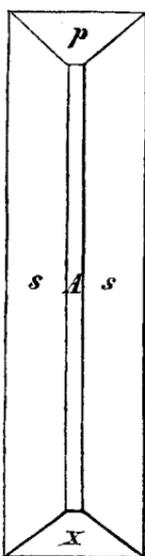
Aus diesem Bleisalze wird das Diglycolsäurehydrat leicht mit Hülfe von Schwefelwasserstoff abgeschieden. Dampf man die von Schwefelblei abfiltrirte Lösung ein, so scheidet sich bei hinreichender Concentration das Diglycolsäurehydrat in schönen, großen, farblosen Krystallen aus.

Diese Krystalle sind gerade rhombische Prismen. Ich habe jedoch davon zwei Formen beobachtet. Bei der einen war die schiefe Endfläche auf eine stumpfe (*S*), bei der anderen auf eine scharfe Säule (*s*) gerade aufgesetzt. Erstere Form habe ich nur einmal erhalten, und vermag ich nicht anzugeben, welche Umstände die Bildung derselben bedingen. Aufser den Flächen des rhombischen Prismas fanden sich auch die Abstumpfungsf lächen der stumpfen wie der scharfen Seitenkante. Beistehende Zeichnung stellt die Form derselben dar. Die bei der Messung der Winkel gefundenen Werthe sind:



$$\begin{aligned}
 A : p &= 125^\circ \\
 B : p &= 90^\circ \\
 S : p &= 118^\circ 30' \\
 S : S &= 113^\circ \\
 B : S &= 123^\circ 30' \\
 A : S &= 146^\circ 30'
 \end{aligned}$$

Während die Krystalle dieser Form stets nur sehr kurze Prismen darstellten, war die andere Form bedeutend gestreckter. Hier fand sich auch stets die hintere Endhälfte vor, die ich bei jenen Krystallen nicht beobachtet habe. Die zweite Form erscheint, wie nachstehende Zeichnung darstellt. Die Messungen der Winkel haben Folgendes ergeben:



$$A : p = 124^{\circ} 30' - 125^{\circ}$$

$$s : s = 74^{\circ}$$

$$A : s = 127^{\circ}$$

$$A : x = 125^{\circ} 30' - 125^{\circ}$$

$$p : x = 110^{\circ} (109^{\circ} 40' - 110^{\circ} 30')$$

Diese Messungen scheinen nachzuweisen, daß die Krystalle als rhombische zu betrachten seyen, weil die Flächen p und x mit der Hauptaxe denselben Winkel bilden. Indessen der Umstand, daß stets die eine der beiden Flächen glänzend, die andere matter erschien, und daß bei der anderen Form, die, wie wir gleich sehen werden, leicht auf diese zurückgeführt werden kann, nur die eine Fläche vorkam, scheinen zu genügen, die Krystalle als klino-rhombische zu bezeichnen. Daß aber die Krystalle genau demselben System angehören, folgt einmal daraus, daß die schiefe Endfläche in beiden Fällen auf die Fläche A unter demselben Winkel gerade aufgesetzt ist und dann daraus, daß die Tangenten der halben Winkel, welche die Flächen des rhombischen Prismas mit einander bilden, in dem Verhältniß von 1 : 2 stehen, d. h. also bei gleicher Klinodiagonale in beiden Formen verhält sich die Orthodiagonale wie 1 : 2

$$\text{tang } \frac{1}{2} 113^{\circ} = 1,5108$$

$$\text{tang } \frac{1}{2} 74^{\circ} = 0,7536.$$

Sind diese Krystalle der Luft ausgesetzt, so werden sie weiß und undurchsichtig, wobei sie an Gewicht verlieren. In der Hitze verhalten sie sich ganz, wie Wurtz von seinen Krystallen angiebt.

Die Analyse der Säure führte mich zu derselben Formel, welche Wurtz für das Hydrat der Diglycolsäure aufgestellt hat. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

| | Gefunden | | Berechnet |
|-------------|------------|------------|-------------|
| Kohlenstoff | 35,82 | 35,67 | 35,82 = 4 C |
| Wasserstoff | 4,60 | 4,61 | 4,48 = 6 H |
| Sauerstoff | 69,58 | 59,72 | 59,70 = 5 O |
| | <u>100</u> | <u>100</u> | <u>100.</u> |

Die zu der ersten Analyse verwendete Substanz besaß die zuerst, die zur zweiten benutzte die zuletzt beschriebene Form. Dessenungeachtet war die Zusammensetzung dieselbe, was allerdings vorausgesetzt werden durfte, sobald die Identität des Krystallsystems beider Formen festgestellt war. Der Wassergehalt beträgt ein Molecül, welche Quantität 11,84 Proc. erfordert. Im Mittel sind 11,78 Proc. gefunden worden, demnach drückt die Formel $C^4 H^6 O^5 + H^2 O$ die Zusammensetzung der Krystalle der Diglycolsäure aus.

Die Dyglycolsäure ist farb- und geruchlos, reagirt und schmeckt stark sauer, den Fruchtsäuren ähnlich. In Wasser und Alkohol löst sie sich leicht auf. In Aether ist sie ebenfalls, doch schwieriger löslich. Die concentrirte wässerige Lösung wirkt nicht drehend auf die Polarisationsebene ein. Kalkwasser wird in keiner Weise dadurch gefällt. Strontian- und Barytwasser geben anfänglich damit auch keine Niederschläge. Zuerst setzt sich aber aus diesem, später auch aus jenem ein krystallinischer Absatz ab, der dort unter dem Mikroskop als aus langgestreckten Rechtecken, oder an beiden Enden zugespitzten prismatischen, hier aus kleinen körnigen Krystallen bestehend sich darstellt, deren Form zu complicirt ist, um unter dem Mikroskop erkannt werden zu können. Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium fällen die Säure nicht. Auf Zusatz aber von Ammoniak fällt sehr bald das Baryt-, später das Kalk- und Strontiansalz nieder. Wie schon oben erwähnt schmilzt die Säure unter $150^\circ C.$, und erstarrt beim Erkalten theils strahlig, theils blättrig krystallinisch. Löst man sie dann in Wasser, so krystallisirt sie aus der Lösung beim freiwilligen Verdunsten derselben unverändert wieder heraus, die Krystalle haben die Form der Diglycolsäure, verwittern an der Luft, geben mit Barytwasser die schwer lösliche

Barytverbindung, genug durch Schmelzen wird die Säure nicht verändert.

Durch salpetersaures Silberoxyd wird die Lösung der Diglycolsäure nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein weißer Niederschlag, der im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist. Diese Lösung verändert sich durch Kochen nicht. Verdampft man das überschüssige Ammoniak in der Kochhitze, so setzt sich das Silbersalz beim Erkalten in Form weißer, feiner, sechsseitiger Täfelchen ab.

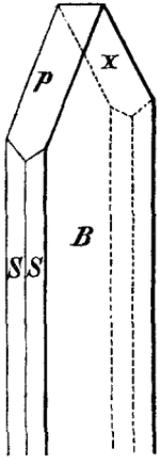
Diglycolsaures Kali.

Mit Kali verbindet sich die Dyglycolsäure in zwei Verhältnissen, ein saures und ein neutrales Salz bildend.

Das saure diglycolsaure Kali ist schon von Wurtz beschrieben worden. Auch ich hatte es, noch ehe mir die Arbeit von Wurtz bekannt geworden war, dargestellt und analysirt. Die Methode der Darstellung war die von Wurtz angewendete. Es wurde nämlich von zwei gleichen Mengen der Säure die eine mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und nun die andere Hälfte hinzugehan. Es schieden sich schwer lösliche Krystallchen aus, die durch Umkrystallisiren in ziemlicher Gröfse erhalten werden konnten.

Oft erscheinen dieselben trübe. Dessenungeachtet ist es mir gelungen, ihre Form festzustellen, und die meisten Winkel an denselben zu messen. Diese Messungen wurden noch besonders dadurch erschwert, dafs stets mehrere Krystalle mit einander verwachsen waren.

Sehr häufig wiederholt sich dasselbe Individuum in gleicher Stellung. Oft sind sogar vier solcher Krystalle in der Weise mit einander combinirt, dafs diese Combination das Aussehen einer Backzahnkrone erhält. Sehr häufig vereinigt sich auch eine ganze Reihe solcher Krystalle in derselben Weise. Die Form eines einfachen Krystalls wird durch nachstehende Zeichnung dargestellt. Er bildet ein rhombisches Prisma, dessen scharfe Seitenkante durch eine stark ausgebildete Fläche gerade abgestumpft ist. Es findet sich



die vordere und die hintere schiefe Endfläche vor. Auch Abstumpfungen der beiden Endecken habe ich beobachtet, aber die von diesen Flächen gebildeten Winkel nicht messen können, weil sie nur sehr wenig ausgebildet waren.

Die Werthe der gemessenen Winkel sind im Mittel folgende:

$$S : S = 112^{\circ} 54'$$

$$S : p = 121^{\circ} 37'$$

$$p : B = 90^{\circ}$$

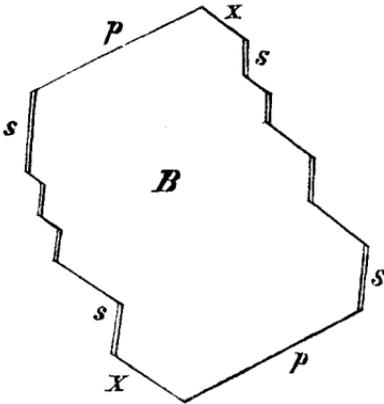
$$x : B = 90^{\circ}$$

$$p : x = 118^{\circ} 30'$$

$$B : S = 123^{\circ} 36'$$

Unter dem Mikroskope wurde noch der Winkel gemessen, den die Fläche p mit der stumpfen Seitenkante des Prismas bildet. Er fand sich nahe gleich 129° . Aus den Winkeln, die die Prismenflächen mit einander und mit der schiefen Endfläche bilden, läßt dieser Winkel sich auch berechnen, und danach ist er gleich $128^{\circ} 59'$. Daraus folgt, daß die Fläche x mit der Hauptaxe einen weniger stumpfen Winkel bildet, als die Fläche p .

Die Verwachsung dieser Krystalle ist stets der Art, daß die einzelnen Individuen, sich in gleicher Stellung wiederholend, entweder parallel der Fläche p oder der Fläche B , die mit einander rechte Winkel bilden, an einander gelegt sind. Sind je zwei solcher Individuen nach der einen Weise verbunden, und combiniren sich diese Combinationen noch auf die andere Weise, so entsteht die backzahnartige Form. Wiederholen sich die Krystalle in größerer Zahl neben einander, so geschieht dies durch Auseinanderlegen parallel der schiefen Endfläche p . Die Krystalle erhalten dann eine Form, die durch nachstehende Zeichnung erläutert wird. Sehr häufig erscheint die Verwachsung noch complicirter. Doch beobachtete ich stets, daß die entsprechenden Flächen solcher Combinationen parallel waren, also gleichzeitig spiegelten. Die Krystalle sind in der Richtung der Fläche p sehr vollkommen spaltbar.



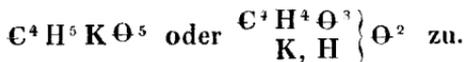
Das saure diglycolsaure Kali löst sich, wie schon oben erwähnt, in Wasser schwer auf, in Alkohol ist es nicht löslich. Kocht man es mit käuflichem, absoluten Alkohol, und filtrirt, so reagirt die abfiltrirte Flüssigkeit nichtsaure. Läßt man aber die Lösung zur Trockne verdunsten, so bleibt eine kaum sichtbare Spur des

Salzes zurück, die aber doch genügt, um einem Tropfen Wasser saure Reaction zu ertheilen. Hiernach darf das Salz gewifs als in wirklich absolutem Alkohol unlöslich betrachtet werden. Die Krystalle dieses Salzes enthalten kein Wasser.

Bei der Analyse, die mit bei 110° C. (I und II) zuletzt bei 130° C. (III und IV) getrockneter Substanz ausgeführt wurde, wobei sie nur äußerst wenig an Gewicht verlor, erhielt ich folgende Zahlen:

| | I | II | III | IV | berechnet | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----|
| Kohlenstoff | — | — | — | 27,83 | 27,88 | 4 C |
| Wasserstoff | — | — | — | 2,96 | 2,91 | 5 H |
| Kalium | 21,92 | 22,21 | 22,77 | 22,48 | 22,74 | 1 K |
| Sauerstoff | — | — | — | 46,73 | 46,47 | 5 O |
| | | | | 100 | 100. | |

Hiernach kommt dem Salze die Formel



Das neutrale diglycolsaure Kali wird gewonnen, wenn man Diglycolsäure oder saures diglycolsaures Kali mit kohlen-saurem Kali genau neutralisirt, und die Lösung verdunstet. Es bleibt ein dicker Syrup zurück, der sich über Schwefelsäure mit einer weissen festen Schicht bedeckt, die aus langen nadel-förmigen Krystallen besteht. Bei der geringen Menge der mir

zu Gebote stehenden Substanz gelang es mir nicht, deutliche Krystalle dieses Salzes zu erhalten. An feuchter Luft ist es übrigens zerfließlich. In Alkohol ist es ganz unlöslich, selbst in der Kochhitze. Löst man es in verdünntem kochenden Alkohol auf, so trübt sich die Lösung beim Erkalten, und nach längerer Zeit setzen sich in der Kälte kleine kurze prismatische Krystalle ab, die von einem Tropfen wässriger Lösung derselben umgeben sind. Die Menge der sich bildenden Krystalle ist sehr gering.

Diglycolsaures Natron.

Mit dem Natron bildet die Diglycolsäure ebenfalls zwei Salze; ein saures und ein neutrales, die genau so dargestellt werden können, wie das entsprechende Kalisalz.

Das saure diglycolsaure Natron krystallisirt in kleinen tafelförmigen Krystallen, deren Form nicht näher bestimmt werden konnte. Sie erscheinen als rechtwinklige Tafeln mit abgestumpften Ecken. Die Kanten waren meist abgerundet und so gaben denn auch die Flächen nicht deutliche Spiegelbilder.

Dieses Salz löst sich im Wasser ziemlich schwer, aber doch leichter als das entsprechende Kalisalz auf. In Alkohol ist es nicht löslich. Es verhält sich dagegen genau wie das saure Kalisalz. Wird es erhitzt, so bläht es sich auf.

Bei der Analyse dieses Salzes, welche mit bei 130° C. getrockneter, gepulverter Substanz ausgeführt ward, wurden folgende Zahlen erhalten:

| | I. | II. | berechnet. | |
|-------------|-------|-------------|-------------|------|
| Kohlenstoff | — | 30,53 | 30,73 | 4 C |
| Wasserstoff | — | 3,19 | 3,20 | 5 H |
| Natrium | 14,66 | 14,52 | 14,84 | 1 Na |
| Sauerstoff | — | 51,76 | 51,23 | 5 O |
| | | <u>100.</u> | <u>100.</u> | |

Die Formel für dieses Salz, das bei 130° fast gar nicht an Gewicht verliert, das also kein chemisch gebundenes Wasser enthält, ist also $C^4H^5NaO^5$ oder $\left. \begin{matrix} C^4H^4O^3 \\ Na, H \end{matrix} \right\} O^2$.

Das *neutrale diglycolsäure Natron* bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung zunächst als eine syrupartige Flüssigkeit zurück, die, wenn sie über Schwefelsäure sich selbst überlassen bleibt, bald zu einer festen, weissen, nur wenig krystallinisch erscheinenden Masse gesteht. Es ist mir nicht gelungen Krystalle dieses Salzes zu erhalten. Die mir zu Gebote stehende Menge desselben war zu gering. An der Luft zerfließt es nicht. Es ist selbst in kochendem Alkohol unlöslich. Löst man es in kochendem verdünnten Alkohol, so trübt sich die Lösung beim Erkalten, und nach längerer Zeit setzt sich eine nur geringe Menge eines feinen Pulvers ab, das unter dem Mikroskop als aus äusserst kleinen, oft concentrisch gruppirten Nadelchen bestehend sich darstellt.

Diglycolsäures Ammoniak.

Auch mit dem Ammoniak liefert die Diglycolsäure zwei Salze, ein neutrales und ein saures.

Das *saure diglycolsäure Ammoniak* ist, wie die sauren Salze des Kalis und Natrons wasserfrei. Es läßt sich leicht dadurch gewinnen, daß man die freie Säure mit Ammoniak übersättigt und die Lösung kochend eindampft. Zuerst entweicht das überschüssige Ammoniak, nach und nach beginnt aber die Flüssigkeit sauer zu werden, und endlich scheidet die eingedampfte Lösung das Salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, in Form langer prismatischer Krystalle aus.

Dieses Salz ist, wie die schon in meiner früheren Arbeit¹⁾ angeführten Analysen beweisen, der Formel $C^4H^5(NH^+)^O^5$ oder $\left. \begin{array}{l} C^4H^3O^3 \\ (NH^+), H \end{array} \right\} O^2$ gemäß zusammengesetzt. 100 Theile Wasser lösen davon 3,08 bis 3,44 Theile auf. In Alkohol ist es nicht löslich. Kochender käuflicher absoluter Alkohol nimmt jedoch so viel davon auf, daß das Filtrat freilich nur sehr schwach sauer reagirt. Beim Verdunsten dessel-

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 447. *

Poggendorff's Annal. Bd. CXV.

ben bleibt ein deutlicher Rückstand, der einem Tropfen Wasser stark saure Reaction ertheilt.

Die Form der Krystalle gebe ich ¹⁾ als schiefes rhombisches Prisma mit so starker Abstumpfung der schiefen Seitenkanten an, dafs sie ein fast tafelartiges Aussehen annehmen. Die schiefe Endfläche scheint etwa unter einem Winkel von 120° auf die stumpfe Seitenkante gerade aufgesetzt zu seyn. Ich hoffte, die Form dieser Krystalle, sobald mir mehr davon zu Gebote stehen würden, messen zu können. Diese Hoffnung ist jedoch nicht in Erfüllung gegangen. Bis jetzt habe ich nicht so gut ausgebildete Krystalle erhalten können, dafs ihre Winkel mefsbar gewesen wären. Dieses Salz bildet leicht übersättigte Lösungen. Seine concentrirte Lösung dreht die Polarisationsebene nicht.

Wird dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein pulveriger, weifser, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslicher, in Salpetersäure löslicher, in der Kochhitze weifs bleibender Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint dieser Niederschlag amorph.

Essigsäures Bleioxyd erzeugt einen weifsen, selbst in kochendem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Aus der kochenden Lösung setzt sich nach längerer Zeit das Salz in Form kleiner wasserklarer Krystalle ab.

Durch schwefelsaures Kupferoxyd wird darin nach einiger Zeit ein blauer, aus kleinen mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag erzeugt, der auch in kochendem Wasser nur wenig löslich ist.

Schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt in der Lösung des Salzes anfangs keinen, später einen aus kleinen Körnchen von unregelmässiger Gestalt bestehenden Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt sie sogleich. Der Niederschlag ist weifs, verändert durch Kochen seine Farbe nicht und löst sich nicht darin. Er erscheint amorph. Nur wenige, äufserst kleine Nadelchen, die oft sternförmig gruppirt sind, findet man mittelst des Mikroskops.

Salpetersaures Kobaltoxydul erzeugt nach einiger Zeit

1) Diese Ann. Bd. 109, S. 481.*

einen geringen röthlichen Niederschlag, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint. Er besteht aus kurzen prismatischen Krystallen.

Schwefelsaure Magnesia bringt darin keinen Niederschlag hervor.

Chlorbaryum erzeugt nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag, der selbst in vielem kochenden Wasser sehr schwer löslich ist. Beim Erkalten der heissen Lösung bilden sich aber Krystallchen.

Chlorcalcium giebt in der Lösung dieses Salzes keinen Niederschlag. Dampft man die Mischung beider Salze ein, so bleibt ein Rückstand, der durch einige Tropfen Kalkwasser zu einem dicken Brei wird, der sich aber in etwas mehr kochenden Wassers wieder auflöst, und dann beim Erkalten neutrale diglycolsaure Kalkerde in Krystallen absetzt.

Das *neutrale diglycolsaure Ammoniak* hoffte ich dadurch zu erhalten, dafs ich das saure Salz in Ammoniakflüssigkeit auflöste und diese Lösung mit absolutem Alkohol versetzte. Es entstand aber kein Niederschlag. Deshalb setzte ich noch Aether hinzu, worauf sich die Flüssigkeit trübte. Allein unter der ätherischen Flüssigkeit sammelte sich eine Flüssigkeit an, die auch nach mehreren Tagen nicht Krystalle abgesetzt hatte.

Deshalb brachte ich diese letztere Flüssigkeit unter eine Glocke über Aetzkalk, wobei sie allmählig zu einem dicken Syrup eintrocknete, der zuletzt zu einer strahlig krystallinischen festen Masse gestand, die sehr leicht in Wasser löslich war. Die Reaction dieses Salzes war aber schwach sauer, so dafs ohne Zweifel schon ein Theil des Ammoniakgehalts des Salzes entwichen war.

Diglycolsaures Natron-Ammoniak.

Sättigt man saures diglycolsaures Ammoniak genau mit kohlensaurem Natron in der Kälte, so bleibt, wenn man die Lösung im Wasserbade verdunstet ein kaum sauer reagirender Rückstand. Löst man diesen in heifsem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten ein schwer lösliches, sauer

reagirendes, in kleinen Krystallen anschliessendes Salz aus, das in Ammoniak leicht löslich, daher ohne Zweifel saures diglycolsäures Natron ist. Ueber Kalk in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre verdunstet, bleibt ein an Ammoniak zwar sehr reiches, aber sauer reagirendes Salz zurück, das also auch nicht reines diglycolsäures Natron-Ammoniak ist.

Diglycolsäures Kali-Natron.

Dieses Salz erhält man, wenn man das saure Kalisalz mit Natron genau sättigt. Dampft man die Lösung ein, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der endlich kleine Krystalle absetzt. Diese erscheinen als Convolute kleiner, wie es scheint flacher prismatischer Krystalle von Perlmutterglanz. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol dagegen nicht löslich. Schon unter 100° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser. Größere Krystalle zu erhalten gelang nicht. Da ich aber eine verhältnißmäßig große Menge dieses Salzes dargestellt hatte, so konnte ich es doch mehrfach umkrystallisiren. Das so rein dargestellte Salz ergab bei drei Analysen folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. | III. | berechn. | |
|-------------------|-------------|-------------|-------|-------------|------------------------------------|
| Wasserfreie Säure | 59,99 | 59,87 | — | 59,69 | $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^4$ |
| Kali | 24,02 | 23,89 | 24,21 | 24,26 | K |
| Natron | 15,99 | 16,24 | — | 16,05 | Na |
| | <u>100.</u> | <u>100.</u> | | <u>100.</u> | } O^2 |

Da das Salz mehrfach umkrystallisirt war, so ist nicht zu bezweifeln, daß ich es nicht mit einem bloßen Gemisch des neutralen Kali- und Natronsalzes zu thun hatte. Die Formel für das krystallisirte Salz ist $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^3 \left. \begin{matrix} \text{K} \\ \text{Na} \end{matrix} \right\} \text{O}^2 + 2 \left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$, wonach es 15,65 Proc. Wasser enthalten muß.

Diglycolsäure Magnesia.

Wird ein neutrales Alkalisalz der Diglycolsäure mit einem neutralen Magnesiasalz gemischt, so entsteht kein Niederschlag. Man kann aber das Magnesiasalz der Diglycolsäure darstellen, indem man letztere in wässriger Lösung mit Magnesiahydrat sättigt. Die Lösung hinterläßt, wenn sie zur Trockne verdunstet wird, eine weißse amorphe Salz-

masse, die sich in Wasser nicht ganz leicht löst, durch Kochen damit aber aufgelöst wird. Ueberläßt man eine concentrirte heiße Lösung der Erkaltung, so scheidet sich nur eine kleine Menge des Salzes in Form kleiner, mikroskopischer Krystalle aus, die gerade rhombische Prismen zu seyn scheinen.

Dieses Salz ist schwer in Wasser löslich, aber doch leichter, als die Verbindungen der drei andern alkalischen Erden mit der Diglycolsäure. Es enthält eine bedeutende Menge chemisch gebundenen Wassers, das aber bei 100° C. nicht ausgetrieben werden kann und erst bei 200° und mehr vollständig entweicht. Selbst bei einer Temperatur von 240° C. wird das wasserfreie Salz nicht zersetzt. Erhitzt man es stärker, so schmilzt es nicht, bläht sich auch nicht wesentlich auf, schwärzt sich aber und verbrennt endlich unter Zurücklassung vollständig weißer Magnesia.

Die Analyse dieses Salzes führte zu folgender Zusammensetzung:

| | Gefunden | Berechnet | |
|----------------|------------|-------------|--------------------|
| Kohlenstoff | 22,77 | 22,86 | 4 C |
| Wasserstoff | 1,84 | 1,90 | 4 H |
| Magnesia | 11,67 | 11,43 | 2 Mg |
| Sauerstoff | 38,68 | 38,10 | 5 O |
| Krystallwasser | 25,04 | 25,71 | 3 H ² O |
| | <u>100</u> | <u>100.</u> | |

Die Formel für dieses Salz ist also $C^4 H^4 Mg^2 O^5 + H^2 O$ oder $C^4 H^4 O^3 \left. \begin{array}{l} \\ Mg^2 \end{array} \right\} O^3 + 3 \left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O$.

Diglycolsäure Kalkerde.

Dieses Salz stellte ich namentlich dar, um die Identität der von mir entdeckten Säure mit der von Wurtz Diglycolsäure genannten festzustellen. Nach den Angaben dieses Forschers krystallisirt dieses Salz in schönen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, die, in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem sich leichter lösen, wenn sie auch selbst darin immer noch schwer löslich sind. Beim Erkalten dieser Lösung bilden sich jene langen glänzenden Nadeln. Die

kochende Lösung dieses Salzes wird durch salpetersaures Silberoxyd in weissen körnigen Krystallchen gefällt. Alle diese Eigenschaften habe ich an dem aus meiner Säure durch Sättigen mit Kalkmilch und Umkrystallisiren gewonnenen Salze bestätigt gefunden, und auch die Analyse hat dieselben Resultate ergeben, welche Wurtz erhielt. Namentlich ist der Wassergehalt, der erst bei 180° C. vollkommen entweicht, charakteristisch. Ich konnte mich mit einer Wasser- und einer Kalkbestimmung begnügen, da die Gleichheit der Zusammensetzung der Säure selbst mit der von Wurtz untersuchten schon festgestellt ist. Im krystallisirten Salz fand ich 38,0 Proc. Wasser und im wasserfreien 23,48 Proc. Calcium. Die Rechnung nach der Formel $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^3 \left\{ \text{O}^2 + 6 \frac{\text{H}}{\text{H}} \right\} \Theta$ verlangt 38,57 Proc. Wasser und im wasserfreien Salz 23,26 Proc. Calcium.

Diglycolsäure Strontianerde.

Dieses Salz erhält man entweder durch Fällung eines löslichen Salzes der Diglycolsäure mittelst Chlorstrontium, oder durch Sättigen der Säure selbst mit Strontianerdehydratlösung. Es entsteht dadurch ein farbloser, körnig krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht auflöslich ist, und der die durch die Formel $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^3 \left\{ \text{O}^2 + \text{H}^2 \Theta \right\}$ ausdrückbare Zusammensetzung besitzt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

| | I | II | berechnet | |
|-------------|-------|------------|-------------|------|
| Kohlenstoff | — | 20,26 | 20,22 | 4 C |
| Wasserstoff | — | 2,82 | 2,53 | 6 H |
| Strontium | 36,38 | 36,90 | 36,80 | 2 Sr |
| Sauerstoff | — | 40,02 | 40,45 | 6 O |
| | | <u>100</u> | <u>100.</u> | |

Das Salz enthält also ein Atom Wasser ($\text{H}^2 \Theta$). Bei 240° C. entwichen 8,25 Proc. Wasser. Die Formel für das krystallisirte Salz ist also die oben schon aufgestellte, welche 7,67 Proc. Wasser verlangt.

Diglycolsäure Baryterde.

Von diesem Salz hatte ich schon in meiner früheren Arbeit ¹⁾ mehrere Analysen geliefert, die zu dem seltsamen Resultat geführt hatten, daß ein in der Kälte durch Fällung von schwach sauer reagirender Lösung von diglycolsaurem Ammoniak mittelst Chlorbaryum dargestelltes Salz bei 110° C. 9,58 bis 9,39 Proc. Wasser leicht und schnell abgab, während ein heifs in derselben Weise erzeugter Niederschlag, der sich nicht augenblicklich nach Mischung beider Salze bildete, bei 110° und selbst bei 150° nicht an Gewicht verlor. Jenes Salz enthielt 56,49 bis 56,79 Proc. Baryterde, dieses dagegen nur 52,74 bis 53,15 Proc. Letzteres konnte also bei 150° nicht vollkommen vom Wasser befreit werden, während jenes, so schien es, bei 110° C., leicht wasserfrei erhalten wurde.

Bei Wiederholung dieser Versuche fand sich jedoch, daß alle früher erhaltenen differirenden Resultate einzig darauf beruhten, daß die diglycolsäure Baryterde durch bloßes Auswaschen nicht von dem Ueberschuß an Chlorbaryum von dem gebildeten Salmiak befreit werden kann. Der durch Glühen daraus erzeugte kohlen-säure Baryt enthält stets ziemlich viel Chlorbaryum, mag das Salz noch so sorgfältig gewaschen worden seyn.

Durch Umkrystallisiren gelingt es aber leicht, das Salz rein zu erhalten. Das so gewonnene verlor bei 100° C., ja bei 200° C., nur einige Zehntel Milligramme an Gewicht. Die Analyse ergab in dem so getrockneten Salz 53,17 Proc. Baryterde. Wurde es aber auf 240° C. erhitzt, so verlor es bei zwei Versuchen 6,47 und 6,28 Proc. Wasser und der Rückstand enthielt 57,04 und 56,54 Proc. Baryt. Demnach entspricht die Zusammensetzung dieses Salzes ganz der des diglycolsäuren Strontians; seine Formel ist



1) Diese Annalen Bd. 109, S. 478, 479*.

(Schluß im nächsten Heft.)