XVIII. *Auszug einer Abhandlung über die Producte bei Destillation der Aepfelsäure; von Hrn. Pelouze.*

(*L'Institut*, No. 52 p. 152.)

Unterwirft man die Aepfelsäure auf einem Marienbade bei 176° C. der Destillation, so zerfällt sie vollständig in Wasser und zwei brenzliche Säuren, ohne daß sich die geringste Spur von Kohle oder irgend einem Gase abscheidet. Man sieht an den Wänden der Retorte eine farblose Flüssigkeit übergeben, die bald zu schönen prismatischen Krystallen geseht. Die zweite Säure als weniger flüchtig folgt ihr nur von weitem und bleibt größtentheils am Boden der Retorte in Gestalt einer sehr reichlichen krystallinischen Masse. Hr. Ampère hat mir vorgeschlagen, die erste, flüchtigere Säure *acide malélique* oder *maléique*, die andere *acide paramalélique* oder *para-maléique*, und die Salze derselben *maléates* und *para-maléates* zu nennen. (Bekanntlich heißt man im Französischen die Aepfelsäure *acide malique*, und deren Salze *malates*; — was die deutsche Benennung dieser beiden neuen Säuren betrifft, so mag bis Weiteres die *acide maléique* *Meta-Aepfelsäure* und die *acide paramaléique* *Para-Aepfelsäure* genannt seyn).

Die Meta-Aepfelsäure krystallisirt aus einer wäßrigen Lösung und besteht aus 4 At. Kohle, 2 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff, aufser 1 At. Wasser, das sie bei Sättigung oder mehreren successiven Destillationen verliert. Die Para-Aepfelsäure hat dieselbe Zusammensetzung, aber man kann ihr, wenn man sie nicht zerstören will, das eine Atom Wasser nicht anders nehmen als durch Verbindung mit Basen.

Wenn man die Retorte, welche die Aepfelsäure ent-

hält, statt sie nur bis 176° C. zu erwärmen, so rasch wie möglich auf die Temperatur 200° C. bringt und darin erhält, so bilden sich noch dieselben Producte; allein die flüchtigere Säure, d. h. die Meta-Aepfelsäure, bildet sich alsdann in größerer Menge als die andere. Geht man aber nicht über 150° hinaus, so erhält man so zu sagen nur Wasser und Para-Aepfelsäure; allein die Reaction ist alsdann ungemein langsam. Diese Thatsachen finden ihre Erklärung in folgenden:

Die Krystalle der wasserhaltigen Meta-Aepfelsäure erhitzt, schmelzen gegen 130° C. und beginnen zu sieden bei 160° . Sie zersetzen sich dann in Wasser und wasserfreie Meta-Aepfelsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie in den Salzen hat. Geschieht die Destillation rasch, und in einer Retorte, deren Hals stark geneigt ist, so daß die Destillate nicht zurückfließen können, so besteht der Rückstand nur aus einigen Spuren farbloser Krystalle von Para-Aepfelsäure. Erhält man dagegen die Meta-Aepfelsäure, statt sie bis 160° C. zu erhitzen, etwas über ihrem Schmelzpunkt, so wandelt sie sich nach und nach in Krystalle von Para Aepfelsäure um, und da diese letztere erst bei 200° C. schmilzt, so kann man das Gefäß; welches die neuen Krystalle enthält, bis zu diesem Punkt erhitzen, ohne daß dieselben verschwinden. Diese isomere Umänderung stellt sich auch und selbst rascher ein, wenn man Meta-Aepfelsäure in einer sehr langen und engen Röhre siedet, so daß das entweichende Wasser gezwungen ist unaufhörlich auf die Säure zurückzufließen. Die nämliche Umwandlung findet endlich statt in einer an beiden Enden geschlossenen Röhre.

Meta-Aepfelsäure. Die wasserhaltige Meta-Aepfelsäure bildet Krystalle, die von einem Prisma mit rhombischer Basis abzuweichen scheinen. Sie ist geruchlos, schmeckt anfangs sauer, hinterher widerlich, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, fällt Kalkwasser nicht, bildet aber in Barytwasser einen Niederschlag, der sich bald

n kleine Krystallblättchen umändert. Essigsames Blei in die sehr verdünnte Lösung der Meta-Aepfelsäure geschüttet, bewirkt einen weissen unlöslichen Niederschlag, welcher sich in einigen Augenblicken in sehr niedliche glänzende Blättchen von glimmerartigem Ansehen umwandelt. Die Verbindungen der Meta-Aepfelsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und leicht krystallisirbar. Das Kupfer- und Eisensalz sind weniger löslich. Die meta-äpfelsauren Salze mit Pflanzenalkalien zur Basis sind im Allgemeinen sehr wohl krystallisirbar und löslich. Das Bleisalz ist neutral und enthält drei Atome Wasser, die es leicht durch Wärme verliert. Schwefelwasserstoff scheidet die Meta-Aepfelsäure daraus ab.

Para-Aepfelsäure. Diese Säure unterscheidet sich von der Meta-Aepfelsäure durch eine große Menge von Eigenschaften. Sie erfordert zu ihrer Lösung etwa 200 Th. Wasser, während die andere dazu nur ein dem ihrigen gleiches Gewicht nöthig hat. Sie krystallisirt in Prismen, die, weil sie gestreift sind, sich schwer bestimmen lassen; sie fällt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nicht, und bildet in der Kälte in essigsamem Blei einen Niederschlag, welcher nicht wie der meta-äpfelsaure krystallisirt. Unter allen ihren Kennzeichen ist aber das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd am merkwürdigsten. Ein Theil Para-Aepfelsäure, in mehr als 200 000 Th. Wasser gelöst, bildet in salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der, ungeachtet der großen Masse Flüssigkeit, sehr sichtbar ist, und der durch Salpetersäure fortgenommen wird. Diese Unlöslichkeit, wiewohl an sich schon ungeheuer, wird noch größer, wenn man statt der freien Para-Aepfelsäure die an Basen gebundene anwendet. Sie ist dann so groß, daß die abfiltrirte Flüssigkeit nicht die geringste Trübung von Chlorwasserstoffsäure erfährt, und doch ist das Chlorsilber wahrscheinlich von allen Salzen das unlöslichste.

Die para-äpfelsauren (maléates), Kupfer- und Eisen-

salze sind auch sehr wenig löslich, das erste ist fleischfarben, im Ansehen mit dem bernsteinsäuren Eisenoxyd zu verwechseln. Das para-äpfelsäure Kali krystallisirt strahlenförmig in prismatischen Blättchen, und ist, wie das Natron- und Ammoniaksalz, sehr löslich. Das para-äpfelsäure Bleioxyd hat genau die Zusammensetzung und den Wassergehalt des meta-äpfelsäuren; Schwefelwasserstoffgas scheidet auch aus ihm die Säure ab.

XIX. Wiederholte Untersuchung einiger Kupfersalze; von C. Brunner.

Vor einigen Jahren beschrieb ich (diese Ann. Bd. XV. S. 476) mehrere basische Kupfersalze. Berzelius führt das Resultat dieser Untersuchung in seinem 10. Jahresberichte, S. 147, an, mit einigen Zweifeln über die Richtigkeit meiner Angabe begleitet. In dem darauf folgenden 11. Jahrgange, S. 176, giebt er uns Kenntniß von einer von ihm selbst unternommenen Untersuchung eines dem einen der von mir beschriebenen ganz ähnlichen Salzes, welche ihm solche Resultate geliefert haben, die mit den meinigen fast vollkommen übereinzustimmen scheinen. Er zieht aus seinen Versuchen zuletzt den Schluß, daß das aus dem schwefelsäuren Kupferoxyd durch Kali niedergeschlagene basische Salz ein Gemenge zweier unlöslichen Verbindungen seyn müsse.

Vor Kurzem fand ich mich veranlaßt, zur Wiederholung jener Versuche, die oben beschriebenen Salze noch einmal zu analysiren, und dabei vorzüglich zu bestimmen, ob dieselben identisch darstellbar oder zufällige, und daher nicht durch Formeln auszudrückende Gemenge seyen.

Ich erhitzte zu diesem Ende eine Auflösung von kry-