Behandeln verschiedener Metalle (Kupfer, Zinn, Quecksilber, schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w.) mit Salpetersäure entwickeln, oder besser noch diejenigen, die man als Nebenproduct bei der Bereitung der Oxalsäure erhält.

Ich mache darauf aufmerksam, dass man das erwähnte Gemenge nicht allein als Entfärbungsmittel, sondern auch als Oxydationsmittel vieler Metalle, namentlich des Eisens benutzen kann. Es wird endlich auch Anwendung als Aetzmittel in den Kattundruckereien finden können.

Die ammoniakalische Cochenillelösung kann benutzt werden, um die Gegenwart von weniger als $\frac{1}{2000}$ salpetrige Säure in einer Lösung durch unmittelbare Entfärbung darzuthun. Dieses Reagens ist besser und sicherer als das schwefelsaure Eisenoxydul, das nur die salpetrigsauren Producte im Allgemeinen anzeigt.

XLIII.

Einige Bemerkungen über die Notiz Fremy's: Neue Beobachtungen über die Umwandlung der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme *).

Von

Biot.

(*Compt. rend.* XXXII., 3.)

Der Auszug, welchen Fremy in der letzten Nummer der *Compt. rendus* über seine Arbeit bezüglich der Umwandlung der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme als Entgegnung auf die Abhandlung von Laurent und Gerhardt über denselben Gegenstand gegeben hat, veranlasst mich, auch mich bei dieser Streitfrage zu betheiligen, da Fremy mir als Physiker die Competenz bei einer rein chemischen Frage nicht zuerkennen zu wollen scheint. Wenn ich durch den Versuch veranlasst worden bin, zwei Thatsachen zu constatiren, die sich mit den

*) d. Journ. LII, 156.

**) d. Journ. LVI, 360.

Ansichten Fremy's nicht vertragen, so kann ich nichtsdestoweniger versichern, dass diese Thatsachen richtig sind. Einige Worte werden hinreichen, um die streitigen Punkte klar hinzustellen.

Wenn man krystallisirte Weinsäure bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, welche in Fremy's Abhandlung zwischen 170—175° angegeben ist (die Abhandlung vom Jahre 1838 giebt ungefähr 200° an), so verliert dieselbe nach und nach die bei den Aequivalente Wasser, welche mit ihr verbunden sind und 12 p. C. von ihrem Gewicht betragen. Dieser Verlust zeigt nach Fremy die Zwischenphasen, welche zur Bildung drei unter sich verschiedener Säuren Veranlassung geben. Die ganze Periode der Umwandlung wird folgendermaassen eingetheilt:

	Wasserverlust.	Entstandene Säure.	
Erste Phase	$\frac{1}{2}$ Aequivalent	Traubensäure	löslich in Wasser
Zweite Phase	$\frac{2}{2}$ od. 1 Aequiv.	Traubensäure	löslich in Wasser
Dritte Phase	$\frac{4}{2}$ od. 2 Aequiv.	Wasserfreie Weinsäure.	zuerst in Wasser unlöslich.

Jede von diesen drei Säuren geht unter dem Einflusse des Wassers mit der Zeit wieder in die ursprüngliche Säure über.

So sagt Fremy.

Es thut mir leid, dass die von ihm vorgeschriebene Bedingung, nur mit sehr kleinen Quantitäten von Säuren zu operiren, die einige Gramme nicht übersteigt, mich verhinderten, durch die rotatorischen Kennzeichen die auf einander folgenden Umwandlungen zu studiren. Im Anfang des Jahres 1849 theilte mir aber Laurent mit, dass mit Hilfe einer eigenthümlichen Manipulation, welche durch wiederholte Praxis leicht und sicher auszuführen sei, Massen von Weinsäure bis zu 200—300 Grm. geschmolzen und darauf in amorphem Zustande erhalten werden könnten, dass man diese Quantitäten durchsichtig erhalten und den Wasserverlust nach Belieben reguliren könne. Dieser Methode zufolge konnte ich die Versuche vervielfältigen und dieselben theils mit freier Weinsäure theils mit Borsäure oder mit Basen verbunden anwenden. DIess war der Gegenstand einer langen Reihe von Versuchen, welche ich in den ersten Monaten des Jahres 1850 veröffentlichte. *)

*) *Annales de Chim. et de Phys.* XXVIII, 351.

Nachdem ich mich von der Sicherheit überzeugt hatte, welche durch die Geschicklichkeit Laurent's dem Darstellungsverfahren gegeben war, unternahm ich es, unter dem Beistande Laurent's das Rotationsvermögen der so dargestellten Producte zu bestimmen. Fremy und Laurent und Gerhardt stimmen darin überein, dass sie diesen Körpern chemische Eigenschaften zuschreiben, welche von denen der krystallisirten Weinsäure verschieden sind, obgleich sie diese Producte verschieden interpretiren. Ich nahm mir bei meiner Arbeit keineswegs vor, diese oder jene Ansicht zu entkräften oder geltend zu machen, die eine oder die andere Person zu bekämpfen oder zu unterstützen. Nur die Wahrheit zu suchen, war mein Bestreben. Da mir Laurent's Verfahren diese Producte stets nach Wunsch und mit allen Eigenthümlichkeiten lieferte, so konnte ich durch vervielfältigte Versuche die Modificationen der ursprünglichen Säure, in der fast totalen Ausdehnung aller ihrer Phasen verfolgen. Ich fand dabei zu meinem grossen Erstaunen, dass alle diese Producte, die sich von einander durch die in ihnen enthaltene Wassermenge unterscheiden, in Wasser in gleicher Menge gelöst, mir keinen Unterschied in ihrem Rotationsvermögen sowohl unter sich als auch in Bezug auf die ursprüngliche krystallisirte Säure zeigten. Sobald ich aber Borsäure in diese Lösungen brachte, zeigte sich die Verschiedenheit der Molekulezustände ihrer Weinsäureelemente durch verschiedene Wirkung und folglich durch verschiedene Verbindungen, obgleich, wie ich sorgfältig festzustellen bemüht war, die Gesamtheit der Elemente eines jeden Systems Theil nahm. Diejenigen Weinsäureelemente, welche am wenigsten wirksam waren, hatten am meisten Wasser verloren. Wenn man diese Lösungen in verschlossenen Gefässen unter dem Einfluss der umgebenden Temperatur sich selbst überlässt, so fand man, dass ihre Wirksamkeit von Tage zu Tage zunahm. Nach einer gewissen Zeit, deren Dauer von der mehr oder minder tiefen Modification abhängig war, zeigten alle diese Lösungen ein Rotationsvermögen, welches dem der ursprünglichen krystallisirten Säure gleich war. Diese vollständige Wiederherstellung der Weinsäure habe ich durch eine grosse Anzahl von Versuchen nachgewiesen, deren Details in der erwähnten Abhandlung niedergelegt sind. Von diesen Versuchen erwähne ich nur zwei, die bei der vor-

liegenden Controverse in Betracht kommen können. Die Darstellungsart, von welcher der Erfolg abhängig ist, war für alle dieselbe, nur war die Säure kürzere oder längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten worden, je nach dem Wasserverlust, den die Säure erleiden sollte.

Der erste Versuch bezieht sich auf die ohne Wasserverlust geschmolzene Säure. Laurent und Gerhardt haben gefunden, dass dieses Product schon eine verschiedene, mit der krystallisirten Säure isomere Verbindung sei, welcher sie den Namen *Meta-weinsäure* gaben *). Laurent stellte diese Säure in meiner Gegenwart zu vier verschiedenen Zeiten dar; das Resultat war stets das nämliche. Es wurden Krystalle von vollkommen reiner Säure angewendet, deren genau gewogene Mengen zwischen etwas unter 59 Grammen und bis etwas über 65 Grm. variirten. Sie waren in trocknen langhalsigen Gläsern enthalten, deren Gewicht ich vorher bestimmt hatte. Ein wesentliches Erforderniss des Gelingens der Operation besteht darin, die Säure vor dem Erhitzen gröblich zu pulvern, aber nicht zu einem feinen Pulver zu zerreiben. Laurent brachte auf den Boden des Gefässes, unter die Krystallmasse drei bis vier Tropfen Wasser, welche beim ersten Einwirken der Wärme, mit den zu unterst liegenden Theilchen der Säure eine sehr concentrirte Lösung bildeten, die den obern Theilchen gestattete, nach und nach zu schmelzen, ohne dass dabei Theilchen unmittelbar mit dem Glas in Berührung gekommen wären, wodurch sich ein Theil der Säure sicher zersetzt haben würde. Die Operation wurde über freiem Feuer beendet, das Glas schief gehalten und fortwährend um seine Achse gedreht, um den Einfluss der Wärme auf die ganze Oberfläche der Wände gleichmässig zu vertheilen. Das Erwärmen geschah unter allen nur möglichen Vorsichtsmaassregeln, damit das Schmelzen bei der möglichst niedrigen Temperatur vor sich gehe. Nach vollendeter Schmelzung wurde das Glas vom Feuer entfernt, mit Fliesspapier der geringe Wasserbeschlag von den oberen Wänden weggenommen, vermittelst eines Glasrohres der Rest von Wasserdampf, welcher noch in dem Glase enthalten sein konnte, ausgezogen und das Glas, nachdem es einige Augenblicke zum Abkühlen hingestellt worden war, verkorkt.

*) d. Journ. XLVI, p. 361.

370 Biot: Einige Bemerkungen über die Notiz Fremy's:

Die drei oder vier zugesetzten Wassertropfen hatten das Abdampfen so unterstützt, dass der Endverlust bei zwei Versuchen $\frac{14}{10,000}$ und bei einem dritten Versuche $\frac{53}{10,000}$ betrug. Bei einem vierten Versuch hatte sich der Verlust in einen Ueberschuss von $\frac{30}{10,000}$ verwandelt.

Mit diesen vier Massen, die bei der gelindesten Temperatur und mit der grössten Vorsicht geschmolzen wurden waren, habe ich meine optischen Versuche angestellt. Bei Gegenwart von Borsäure im Wasser gelöst, zeigte sich die Wirkung dieser Masse unmittelbar darauf weit schwächer als die der krystallisirten Weinsäure in gleicher Mischung und gleichen Gewichtsmengen. Die Veränderung in dem Molekularzustande zeigte sich also deutlich durch die Verminderung der Wirkung. Die Wirkung nahm aber nach und nach mit der Zeit zu und kam endlich der der Weinsäure gleich. Durch einfaches Schmelzen, bei welchem kein oder doch nur ein unmerklicher Verlust stattfindet, wird also hier eine Säure erzeugt, welche sich von der ursprünglichen durch Andersgruppierung der Moleküle unterscheidet, aber mit derselben isomer ist.

Fremy macht in Bezug auf dieses Resultat zwei Einwürfe. Der erste besteht darin, dass die selbst nur bis auf 170° erhitze Weinsäure nicht nur Wasser, sondern eine flüchtige Säure entwickele, die sich auf Kosten der Substanz gebildet habe; er meint, dass diess von Laurent und Gerhardt nicht bemerkt worden sei. Wäre dem so, so müssten diese beiden Experimentatoren ungeschickt oder unaufmerksam gewesen sein. Denn das Factum des Verlustes, wenn auch nicht seine Quantität, giebt sich deutlich durch den Caramelgeruch zu erkennen, wenn man Weinsäure, selbst unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln längere Zeit im Schmelzen erhält. Es scheint jedoch nicht, dass dieses Factum von Laurent und Gerhardt unbeachtet geblieben wäre, denn sie erwähnen dasselbe mehrmals in ihrer Arbeit *). Ich habe dasselbe ausdrücklich in meiner Abhandlung erwähnt. Bei den von Laurent dargestellten Präparaten habe ich auch über den Einfluss dieses Umstandes gesprochen. Mit Berücksichtigung der kaum bemerkbaren Färbung der Lösungen und der fast vollständigen Wiederherstellung der Endablenkungen,

*) *Compt. rend. des travers de Chimie*, 5. année. 1840. p. 101 et 102.

kann ich wohl sagen, *dass der Verlust der wirksamen Substanz so gering war, dass man ihn wohl annehmen, nicht aber constatiren konnte* *). Ich meine hier natürlicherweise nur diejenigen Producte, die ich zu meinen Versuchen anwendete. Da der Verlust an Substanz in den äussersten Fällen meiner Beobachtungen nur ausserordentlich gering war, so musste er verschwindend klein sein, wenn die Säure nur einfach geschmolzen wurde, ohne dass ein merklicher Gewichtsverlust stattfand, wie es bei dem angeführten Versuche der Fall war. Es hatte sich demnach in der That eine verschiedene, mit der ursprünglichen isomere Säure gebildet, wie diess von Laurent und Gerhardt angegeben worden ist. Dieser Fall der Umwandlung ist von Fremy nicht angeführt worden.

Und in der That, und diess ist sein zweiter Einwurf, erkennt Fremy die Isomerie dieses ersten Productes nicht an. Abgesehen von jeder anderen Betrachtung, zeigt die Veränderung in dem Rotationsvermögen, dass die Modification in den Molekülen selbst vor sich gegangen ist, da ihre unmittelbare Einwirkung auf die Borsäure beträchtlich geringer ist, als wenn dieselbe, bei gleicher Menge, auf die krystallisirte Weinsäure einwirkt.

Von den geschmolzenen Massen, welche von Laurent dargestellt worden waren, hatten einige mehr als ein Aequivalent, und die eine derselben $1\frac{1}{2}$ Aequivalent Wasser verloren. Nach Fremy wären diese Producte Gemenge löslicher Tartreissäure, bei welcher der Verlust = 1 Aequivalent Wasser ist, mit seiner wasserfreien, im ersten Augenblick löslichen Weinsäure. Dieselben lösten sich jedoch im Wasser nicht vollständig auf. Diess rührt nicht davon her, dass sie schon in die ursprünglich krystallisirte Säure übergegangen wären. Denn ihre Wirkung auf die Borsäure war weit schwächer und diess um so mehr, je mehr dieselben durch Schmelzen mit Wasser verloren hatten. Mit der Zeit nehmen sie dennoch eine gleich kräftige Wirkung an.

Ich selbst habe die beiden Zwischensäuren Fremy's nicht studirt.

Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, hat mir Regnault ein Verfahren angegeben, nach welchem die vorliegende Frage, so wie eine grosse Anzahl analoger, mit grosser Genauigkeit und Präcision gelöst werden kann. Ich werde dasselbe später mit Laurent gemeinschaftlich benutzen.

*) *Ann. d. Chim. et de Phys.* XXIX, 350 u. 351.