Ueber die Veränderungen, welche die Weinsäure und Paraweinsäure durch die Wärme erleiden;

von *Edmund Fremy.* *)

Die Chemiker, welche in der letzten Zeit mit so vieler Sorgfalt die Wirkung der Wärme auf die organischen Säuren studirten, haben sich vorzugsweise mit den verschiedenen, daraus hervorgehenden Zersetzungsprodukten beschäftigt; ich habe gedacht, daß es vielleicht nicht ohne Interesse seyn möchte, die Veränderungen zu untersuchen, welche die Säuren erleiden, ehe die Brenzsäuren daraus entstehen.

Die Wein-, Trauben- und Citronsäure, welche ich aus diesem Gesichtspunkte schon untersucht habe, zeigten mir sehr bemerkenswerthe Erscheinungen, und ich bin geneigt zu glauben, daß andere Säuren unter denselben Umständen Reactionen derselben Art gehen werden.

Ich werde für dießmal nur die Veränderungen der Weinsäure und Paraweinsäure studiren und später die Resultate bekannt machen, welche ich mit der Citronsäure erhalten habe, die, wie bekannt, in ihren Verbindungen Eigenthümlichkeiten darbietet, die bis jetzt unerklärlich sind. Braconnot beobachtete zuerst, daß die Weinsäure, bis zu einer mäßigen Temperatur erhitzt, eine eigenthümliche Veränderung erlitt, wodurch sie ihre charakteristischen Eigenschaften verlor, und daß die so veränderte Säure nach einer gewissen Zeit ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder erlangen konnte.

Die Versuche, von denen ich zu reden habe, sind unternommen worden, um diese Veränderung zu studiren und kennen zu lernen, unter welchen Bedingungen und Einflüssen sie eintritt.

*) Eine vorläufige Anzeige dieser, jetzt erst ausführlich erschienenen Arbeit, befindet sich Bd. XIX. S. 197 der *Annales*. D. R.

Bevor ich in das Detail der verschiedenen Erscheinungen, welche ich beobachtet habe, eingehe, wird es nöthig seyn, mit wenigen Worten hier der Haupt-Resultate zu erwähnen, zu denen ich gelangt bin. Die Reactionen, von denen ich zu sprechen habe, sind dergestalt abhängig von einander, daß es unmöglich seyn würde, die erste zu verstehen, wenn ich nicht zugleich sagte, wie die Uebrigen entstehen.

Bis jetzt haben die Chemiker allgemein angenommen, daß die Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure ausgedrückt werden müsse durch $C_4 H_4 O_5 + H_2 O$ und die eines neutralen weinsäuren Salzes durch $C_4 H_4 O_5 + MO$, ($MO = 1$ At. der Base). Die Erfahrungen, welche ich über die Weinsäure gemacht habe, lassen sich, wie ich glaube, leichter erklären, wenn man die krystallisirte Weinsäure ausdrückt durch $C_8 H_8 O_{10} + 2 H_2 O$ und ein neutrales weinsäures Salz durch $C_8 H_8 O_{10} + 2 MO$.

Ich weiß, daß diese Art, sich die Weinsäure vorzustellen, übereinstimmt mit den neuesten Versuchen *) der Herren Liebig und Dumas, welche die Ansichten über die Constitution der organischen Säuren erschüttert haben. Ich werde mich deshalb in dieser Abhandlung begnügen, die von mir beobachteten Thatfachen anzuführen, welche ich so viel als möglich zu controliren gesucht habe; mich dagegen jeder theoretischen Erklärung enthalten.

Wenn man die Weinsäure unter Beobachtung gewisser Cauteleu, die ich in der Folge anzeigen will, erhitzt, so verliert sie zuerst den 4ten Theil des zu ihrer Zusammensetzung gehörigen Wassers, welches sie im krystallisirten Zustande enthält und man bekommt eine neue Säure, welche durch die folgende Formel ausgedrückt werden muß: $C_8 H_8 O_{10} - 1\frac{1}{2} H_2 O$. Diese Säure unterscheidet sich von der Weinsäure

*) *Annal. der Pharm.* Bd. XXVI. S. 131 u. 154.

in allen ihren Eigenschaften und verbindet sich mit $1\frac{1}{2}$ At. Base, um neutrale Salze zu bilden: ich habe sie *Tartralsäure* genannt.

Wenn man diese weiter erhitzt, verliert sie noch mehr Wasser und verwandelt sich in eine Säure, deren Formel ist $C_3 H_3 O_{10} + H_2 O$. Die neutralen Salze dieser Säure enthalten nur 1 At. Base; ich habe ihr den Namen *Tartrelsäure* gegeben.

Wenn man endlich die Tartrelsäure noch weiter erhitzt, verliert sie alles Wasser und verwandelt sich in $C_3 H_3 O_{10}$ d. i. wasserfreie Weinsäure.

Man kann die Tartralsäure ansehen als gebildet aus Weinsäure und Tartrelsäure.

Nach Feststellung dieser Thatsachen gehe ich nun zur Beschreibung der Eigenschaften der ersten, nemlich der Tartralsäure, über.

Tartralsäure. Als ich anlang die successiven Veränderungen der Weinsäure zu studiren, war es zuerst nöthig zu bestimmen, bei welcher Temperatur sie entstanden; ich habe mich überzeugt, daß sie im Allgemeinen alle bei derselben Temperatur, nur nach verschiedenen Zeiten auftreten, d. h., daß man die Temperatur von ungefähr 200° , welche nöthig ist, um die Weinsäure zu schmelzen, constant erhalten muß, um bei der Verlängerung derselben die erwähnten Veränderungen erscheinen zu sehen. Ich arbeite im Allgemeinen nur mit einigen Grammen Weinsäure; es ist von Wichtigkeit, keine zu große Menge von Säure zu nehmen, weil sonst die Operation zu lange währen würde, die Modificationen nicht so bestimmt unterschieden seyn und die Produkte sich sehr merklich verändern würden. Man kann in einer gläsernen Retorte oder besser in einer porzellanenen Schale, welche man in ein Oelbad setzt, arbeiten; die Anwendung einer Schale erleichtert die Veränderung der

Oberflächen während der Operation. Nachdem die Weinsäure zu schmelzen angefangen hat, verliert sie eine ziemlich beträchtliche Menge Wassers, welches manchmal, besonders wenn die Operation etwas zu rasch geleitet wird, von sauren Dämpfen begleitet ist. Wenn man einhält, ehe die Masse gefärbt ist, kann man leicht beweisen, daß sich die Weinsäure verändert hat, sie ist zerfließlich geworden und bietet ganz veränderte chemische Eigenschaften dar.

Es lag mir daran, mich zu überzeugen, daß die so behandelte Säure nur durch den Wassergehalt von der Weinsäure abweiche. Ich führe aber diese Analyse nur an, weil sie dazu gedient hat, mir auf die Spur der Veränderungen der Weinsäure zu helfen; denn es ist klar, daß die Substanz, welche ich analysirte, nicht absolut rein seyn konnte, sie sollte mir aber wenigstens anzeigen, welchen Körper die Weinsäure durch die Hitze verloren hatte.

0,249 Substanz lieferten 0,088 Wasser u. 0,307 Kohlensäure.

	gefunden	berechnet
Entsprechend 8 At. Kohlenstoff . . .	34,09	— 33,75
11 — Wasserstoff . . .	3,92	— 3,65
11½ — Sauerstoff . . .	61,99	— 62,60
	100,00	— 100,00.

Man ersieht aus dieser Analyse, daß die Weinsäure, welche ich durch $C_8 H_8 O_{10} + 2 H_2 O$ ausgedrückt habe, ein halbes Aequivalent Wasser verloren und sich in $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2} H_2 O$ verwandelt hat.

Ich hatte mich versichert, daß die analysirte Säure beinahe rein war und nur Spuren von Tartrelsäure enthielt.

Uebrigens bot diese Analyse einige Schwierigkeiten dar, die besondere Vorsichtsmafsregeln erforderten: die auf directem Wege erhaltene Tartralsäure ist, wie ich erwähnt habe, äußerst zerfließlich; es würde unmöglich gewesen seyn, sie zu wägen, noch mehr aber, sie in dem Mörser zur Analyse zu pulvern ohne daß sie unmittelbar wieder Feuchtigkeit anzog.

Ich wickelte deshalb zuerst die zur Analyse nöthige Menge von Tartralsäure in ein zuvor tarirtes Stückchen Blei-
folie gut ein, worauf ich ihr Gewicht bei Ausschluss der atmosphärischen Feuchtigkeit genau bestimmen konnte. Dieses kleine Päckchen brachte ich alsdann in die Verbrennungsröhre; beim Erhitzen schmolz das Blei, die geschmolzene Säure verbreitete sich über das Kupferoxyd und die Analyse ging regelmässig von statten.

Die eben angeführte Analyse hatte mir schon gezeigt, dass die Tartralsäure um eine gewisse Menge Wasser von der Weinsäure verschieden sey; die Gesamtheit ihrer Eigenschaften musste es mir mit Bestimmtheit beweisen; es war aber nothwendig, um ihre Reactionen kennen zu lernen, ein Mittel ihrer Reinigung aufzufinden, d. h. sie von der Weinsäure zu befreien, welche sie zurückhalten konnte.

Die Weinsäure bildet bekanntlich mit Kalk, Baryt und Strontian in Wasser ziemlich unlösliche Salze, während die Verbindungen der Tartralsäure mit diesen Basen, nach meinen Beobachtungen in Wasser löslich sind. Wenn man also die durch die Wirkung der Hitze auf die Weinsäure entstandene Masse, welche aus einem Gemenge von Weinsäure und Tartralsäure besteht, mit kohlensaurem Baryt behandelt, erhält man unlöslichen weinsäuren und löslichen tartralsäuren Baryt und hierauf durch Zersetzung des Letztern mittelst Schwefelsäure mit der gehörigen Vorsicht, eine Auflösung von reiner Tartralsäure.

Man könnte eben sowohl den löslichen tartralsäuren Kalk durch Oxalsäure zersetzen; aber in diesem Falle löst sich der oxalsäure Kalk in geringer Menge in der Tartralsäure auf, und schlägt sich daraus nur sehr langsam, durch Umschütteln, nieder.

Die so bereitete Tartralsäure hat folgende Eigenschaften: ihre wässrige Lösung ist entschieden sauer, weniger jedoch

als die der Weinsäure; im festen Zustande ist sie zerfließlich und krystallisirt nicht; sie ist löslich in Alkohol; bildet mit Kali, Natron und Ammoniak, in Wasser sehr lösliche Salze; der tartralsäure Kalk, Baryt und Strontian sind ebenfalls in Wasser löslich und im Allgemeinen können alle ihre Salze durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt werden.

Auf directem Wege erhalten, kann sie unendlich lange aufbewahrt werden, wenn sie nicht in Wasser gelöst ist; sobald man sie aber mit dieser Flüssigkeit in Berührung bringt, währt es nicht lange bis sie sich damit verbindet und in Weinsäure umwandelt. Diese Umänderung ist durch die bloße Ansicht der Formeln klar. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht sie, um vollständig zu seyn, eine ziemlich lange Zeit, sie verläuft aber schneller, wenn man die Flüssigkeit zum Kochen bringt.

Um die Zusammensetzung der Säure in den Salzen zu finden, habe ich ein Bleisalz analysirt, dessen Bereitung Vorsichtsmaßregeln nöthig machen, die ich sogleich anzeigen will.

I. 0,385 Salz = 0,175 organischer Materie, gaben 0,050 Wasser und 0,223 Kohlensäure.

II. 0,610 Salz = 0,240 organischer Materie, gaben 0,079 Wasser und 0,384 Kohlensäure.

Daraus geht folgende Zusammensetzung hervor:

	gefunden		berechnet		
	I.	II.			I. II.
8 At. Kohlenstoff	36,81	36,73	—	36,81	<u>Bleisalz</u>
8 — Wasserstoff	3,17	3,03	—	3,03	51,53 52,61
10 — Sauerstoff	60,02	60,24	—	60,18	
	100,00	100,00		100,02.	

Man sieht daraus, daß die Tartralsäure in ihren Salzen genau dieselbe Zusammensetzung, wie die Weinsäure hat. Der Hauptunterschied zwischen beiden Säuren ist der, daß die Weinsäure 2 At. Basis, die Tartralsäure nur 1½ Atome auf-

nimmt, um neutrale Salze zu bilden. Die Sättigungscapacitäten des tartralsäuren Kalkes und Baryts werden dieß deutlich zeigen.

Tartralsaurer Kalk. I. 0,475 gaben 0,266 schwefelsauren Kalk = 0,110 Kalk und 0,365 Säure, was in 100 Th. 23,1 Kalk entspricht.

II. 0,219 des Kalksalzes gaben 0,121 schwefelsauren Kalk = 0,050 Kalk und 0,169 Säure, entsprechend in 100 Th. 22,8 Kalk.

III. 0,2620 Kalksalz gaben 0,0598 Kalk und 0,2022 Säure; Kalk in 100 Th. 22,8.

Wenn man die Zusammensetzung des tartralsäuren Kalks ausdrückt durch ein Atom Tartralsäure $C_4 H_6 O_{10}$, $1\frac{1}{2}$ At. Kalk und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, so gibt die Berechnung für 100 Th. 22,6 Kalk.

Tartralsaurer Baryt. 0,361 Barytsalz gaben 0,240 schwefelsauren Baryt = 0,157 Baryt und 0,204 Säure. Dieß entspricht für 100 Th. 43,5 Baryt.

Die Berechnung ergibt 43,0 pCt. Baryt, wenn man die Zusammensetzung des tartralsäuren Baryts durch 1 At. Tartralsäure, $1\frac{1}{2}$ At. Baryt und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser ausdrückt.

Man wird wahrscheinlich erstaunt seyn, daß ich hier nicht die Sättigungscapacitäten anderer tartralsaurer Salze, wie des Kali's, Natrons, des Blei's und Silbers anführe; ich habe aber viel Zeit auf die Versuche verwendet, diese Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten, ohne dahin gelangen zu können. Man wird sogar sogleich einsehen, daß die Reinigung dieser Salze ganz unmöglich ist, und daß die Mittel, welche man dazu anwenden könnte, sie gerade verändern würden.

Aus den angeführten Sättigungscapacitäten hat man gesehen, daß ein tartralsaures Salz allgemein ausgedrückt werden muß durch die Formel $C_4 H_6 O_{10} + 1\frac{1}{2} MO$. Die Kalk- und Barytsalze enthalten außerdem noch $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, wel-

ches aber nicht als zur Zusammensetzung gehörig betrachtet werden darf; denn es ist bekannt, daß im Allgemeinen die Salze von Kalk und Baryt mit organischen Säuren alles Wasser zurückhalten, mit welchem die Säure im isolirten Zustande verbunden ist. Uebrigens zeigt die angeführte Analyse des Bleisalzes vollkommen, daß dieses Wasser durch gewisse Basen ausgeschieden werden kann.

Bei Vergleichung der Zusammensetzung eines tartralsäuren Salzes mit einem weinsäuren, ist die Art der Veränderung leicht begreiflich, welche die tartralsäuren Salze im Wasser erleiden können; ich will als Beispiel den löslichen tartralsäuren Kalk nehmen.

Die wässrige Lösung, welche anfänglich vollkommen klar und neutral ist, wird bald trübe und setzt nach einigen Stunden körnige Krystalle von weinsäurem Kalk ab, indem sie sehr sauer wird. Man kann diese Zersetzung durch folgende Formel darstellen:

Man kann diese Zersetzung sehr schnell hervorrufen, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt.

Alle tartralsäuren Salze erfahren durch das Wasser eine ähnliche Zersetzung; so z. B. wandelt sich das tartralsäure Bleioxyd, durch doppelte Zersetzung bereitet, wenn man es auf dem Filtrum aussüßt, mit der Zeit in gewöhnliches weinsäures Bleioxyd um. Das kochende Wasser übt bei allen diesen Erscheinungen eine viel schnellere Wirkung aus, als das kalte.

Die Wirkung der Basen auf die tartralsäuren Salze bei Bereitung derselben ist ebenfalls sehr interessant, denn sie wandelt in sehr kurzer Zeit ein tartralsäures Salz in ein weinsäures um.

*) Es treten mithin zwei Atome Wasser aus der Flüssigkeit hinzu, die sich mit dem Atom Weinsäure verbinden.

Dieß ist übrigens sehr wohl einzusehen, da diese Salze nur durch die Menge der Basen, welche sie enthalten, von einander verschieden sind.

Man wird, wie ich glaube, aus diesen Reactionen der tartralsäuren Salze alle die Schwierigkeiten einsehen, welche ich bei der Darstellung von Salzen von constanter Zusammensetzung finden mußte.

Ich habe sehr oft versucht, tartralsäures Bleioxyd durch doppelte Zersetzung darzustellen, indem ich zuerst die Tartralsäure durch Kali oder Ammoniak genau sättigte und dann durch weinsäures oder salpetersäures Bleioxyd füllte; aber in diesem Falle enthielt das niedergefallene unlösliche Salz immer bemerkbare Mengen des angewendeten löslichen tartralsäuren Salzes.

Es blieb mir nur ein Mittel, das tartralsäure Bleioxyd darzustellen, nemlich die freie Säure durch salpetersäures Bleioxyd zu fällen. Auf diese Weise habe ich auch das Salz, dessen ich mich zur Ermittlung der Zusammensetzung der Tartralsäure in den Salzen bediente, dargestellt. Dieses Salz war fast immer von einem geringen Ueberschuß an Säure begleitet, d. h. es enthielt eine kleine Menge von weinsäurem Bleioxyd; aber wenn es auch nicht zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure dienen konnte, so mußte wenigstens seine Analyse die Zusammensetzung der wasserfreien Säure geben.

Wenn das Bleisalz auf diese Weise niedergeschlagen ist, muß es auf einem Filter ausgewaschen und Sorge getragen werden, daß dieß mit der größten Schnelligkeit geschehe. Man muß aufhören, sobald die Reagentien nicht mehr die Gegenwart des zur Fällung angewandten Bleisalzes in den Waschwässern anzeigen. Ich habe gefunden, daß ein Bleisalz, welches 24 Stunden lang mit kaltem Wasser ausgewaschen worden war, sich gänzlich in weinsäures umgewandelt hatte, denn es lieferte, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Säure.

welche alle Reactionen der Weinsäure darbot. Auch muß man sich sehr hüten, heißes Wasser zum Auswaschen anzuwenden, weil sonst seine Zersetzung noch schneller vor sich gehen würde. Im Allgemeinen darf die Bereitung eines Bleisalzes nicht länger als 10 — 15 Minuten dauern. Wenn es gut ausgewaschen ist, trocknet man es so gut als möglich zwischen vielfach gelegtem Löschpapier und bringt es dann unter die Luftpumpe.

Die Darstellung des tartralsäuren Kalks und Baryts hat mir viel weniger Schwierigkeiten verursacht; auch habe ich sie, wie man gesehen hat, zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure angewendet. Ich habe sie immer bereitet, indem ich die Säure mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Kalk oder Baryt behandelte. In diesem Falle ist es klar, daß ein Ueberschuß des unlöslichen kohlensauren Salzes nicht auf das tartralsäure einwirken und es in weinsaures umwandeln konnte, wie es die Basen im isolirten Zustande gethan haben würden. Ihre Löslichkeit in Wasser machte es mir sogar möglich, sie von den unlöslichen weinsauren Salzen zu trennen und, da ihre Bereitung nur einige Minuten erfordert, konnte ich sie sogleich durch Alkohol fällen und mithin dem Einflusse des Wassers entziehen. Und endlich waren sie, unter Beobachtung der angegebenen Cautelen bereitet, immer von constanter Zusammensetzung.

Ich bin hier vielleicht in zu weitläufige Details eingegangen, indem ich von der Bereitung der tartralsäuren Salze gesprochen habe, aber ich habe geglaubt, alle Schwierigkeiten auseinander setzen zu müssen, welche ich bei der Bestimmung des Atomgewichts der Tartralsäure begegnet habe und in dem speciellen Falle, welcher mich beschäftigte, war gerade diese Bestimmung der wichtige Punkt, der zu entscheiden war.

Wenn man in wenigen Worten das zusammen faßt, was ich so eben über die Tartralsäure gesagt habe, so sieht man-

dafs die Weinsäure durch die Hitze einen Theil des zu ihrer Zusammensetzung gehörigen Wassers verloren hat und dafs daraus ein augenblickliches Gleichgewicht zwischen der Säure und dem für gebliebenen Wasser resultirt ist. Dieses Gleichgewicht ist aber nicht beständig, es sucht immer in den Zustand der Weinsäure zurückzukehren. Diese Säure, einmal erhalten und mit einer Base zusammengebracht, mußte, nach allen bis jetzt, besonders durch Hrn. Graham, gemachten Beobachtungen, eine Quantität Basis aufnehmen, die gleich war der Quantität Wasser, welches sie im isolirten Zustande enthielt, und mithin eigenthümliche Salze bilden.

Darf man aber diese Säure und diese Salze als wesentlich verschieden von der Weinsäure und den weinsamen Salzen betrachten? Ich für meinen Theil glaube, dafs es immer die wasserfreie Weinsäure ist, welche in diese Salze, nur in einem eigenthümlichen Zustande, eingeht. *)

Ich will nun zur zweiten Modification übergehen, welche ich Tartrelsäure genannt habe.

Tartrelsäure. Diese wird erhalten wenn man fortwährend, bei einer Temperatur von ungefähr 180° , die Tartralsäure erhitzt, welche dabei noch Wasser verliert und sich in Tartrelsäure umwandelt, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $C_3 H_3 O_{10} + H_2 O$ ausdrücken läfst. Durch die Einwirkung der Hitze hat also die Tartralsäure $\frac{1}{2}$ Äquivalent Wasser verloren. Die Tartrelsäure auf diesem Wege erhalten, hat folgende Eigenschaften:

*) Ich glaubte zur Bezeichnung der successiven Modificationen der Weinsäure eigene Namen statt derjenigen annehmen zu müssen, deren man sich gewöhnlich bedient, um die Säuren zu benennen, welche durch die Hitze erzeugt werden, weil es mir schien, dafs die Körper, welche ich hier studirte, noch keine durch die Hitze erzeugten (pyrogénés) oder Produkte der Zersetzung seyen. Ich denke ferner, dafs die von mir gewählten Namen vielleicht den Vortheil haben, die Ordnung anzuzeigen, in der die Modificationen entstehen.

Sie ist wenig gefärbt, löslich in Wasser und Alkohol, zerfließlich, doch viel weniger als die Tartralsäure, von saurem Geschmack und krystallisirt nicht.

Als ich mich durch eine direkte Analyse davon versichern wollte, daß diese Säure von der Tartralsäure nur durch den Wassergehalt verschieden sey, boten sich mir von neuem die Schwierigkeiten dar, von denen ich bei der Analyse der Tartralsäure gesprochen habe.

In der That war es mir wiederum unmöglich, meine Säure durch Wasser zu reinigen, weil sie darin alsbald verändert wird; ich mußte sie also so analysiren, wie sie in der Retorte entsteht, jedoch suchen keine Tartralsäure unzersetzt zu lassen, ebenso wie ich eine Mengung mit wasserfreier Weinsäure vermeiden mußte. Die Säure, welche ich analysirt habe, war langsam bei einer mäßigen Hitze bereitet worden und ich habe mich durch zuverlässige Charactere überzeugt, daß sie so rein war, als es die Art der Darstellung erlaubte.

0,328 lieferten 0,110 Wasser u. 0,410 Kohlensäure, was mit folgender Formel übereinstimmt:

	gefunden	berechnet
8 At. Kohlenstoff . .	34,56	— 34,46
10 — Wasserstoff . .	3,72	— 3,51
11 — Sauerstoff . .	61,72	— 62,03
	100,00	— 100,00.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure habe ich durch die Analyse des Bleisalzes ermittelt, welches durch Präcipitation erhalten war.

0,518 Salz, = 0,275 organischer Materie, lieferten 0,085 Wasser und 0,365 Kohlensäure.

Dies entspricht 46,91 pCt. an Bleioxyd und gibt für die Säure folgende Formel:

	gefunden	berechnet
8 At. Kohlenstoff . .	36,60	— 36,81
8 — Wasserstoff . .	3,43	— 3,01
10 — Sauerstoff . .	50,88	— 60,18
	100,00	— 100,00.

154 Fremy, über die Veränderungen, welche die Weinsäure

Man sieht daraus, daß es ahermals wasserfreie Weinsäure ist, welche in die Zusammensetzung dieser Salze eingeht. Die Tartreلسäure unterscheidet sich aber von der Weinsäure dadurch, daß sie nur 1 At. Base aufnimmt um neutrale Salze zu bilden. Die Sättigungscapacität wird dieß bestätigen.

Tartreلسaurer Kalk. I. 0,196 gaben 0,034 Kalk, 0,162 Säure. Dieß ergibt für 100 Th. 17,34 kalk.

II. 0,302 gaben 0,053 Kalk und 0,249 Säure, welches für 100 Th. 17,5 Kalk ergibt.

Wenn die Formel des tartreلسauren Kalks $= C_2 H_2 O_{10} + CaO$ angenommen wird, so hätte man nach der Theorie 17,71 pCt. Kalk finden müssen.

Tartreلسaurer Baryt. I. 0,147 gaben 0,053 Baryt und 0,094 Säure, entsprechend 36,05 pCt. Baryt.

II. 0,310 gaben 0,114 Baryt und 0,196 Säure, entsprechend 36,7 pCt. Baryt.

Die Zusammensetzung des tartreلسauren Baryts gleich der des Kalksalzes angenommen, hätte man der Theorie nach erhalten müssen 36,6 pCt. Baryt.

Es ist in der Zusammensetzung dieser Salze etwas bemerkenswerthes, daß nemlich Kalk und Barytsalze wasserfrei seyn sollten. Es ist unangenehm, daß die Elementaranalyse dieser Salze durch Kupferoxyd keine sichere Resultate gibt, denn ich hätte sehr gewünscht, die Sättigungscapacitäten dadurch zu controliren; aber die Analysen, welche ich in dieser Beziehung versucht habe, sind weit entfernt, befriedigende Resultate zu liefern. Wenn übrigens die tartreلسauren Salze 1 At. Wasser enthalten hätten, wie man hätte erwarten können, so würden sie mit den doppelt weinsäuren Salzen isomerisch gewesen seyn.

Nach der Zusammensetzung der Tartreلسäure sind die Reactionen, welche sie darbietet und die Zersetzungen, welche sie erleiden muß, leicht einzusehen. Wenn man die wässrige

Lösung derselben mit den Lösungen von essigsaurem Kalk oder Baryt behandelt, so bilden sich unlösliche tartrelsaure Salze, welche in Form eines Syrups niedergeschlagen werden. Wenn man aber die wässrige Lösung der Säure einige Zeit stehen läßt, so verliert sie ihre Eigenschaften und wandelt sich, den Mittelzustand der Tartrelsaure durchlaufend, vollständig in Weinsäure um.

Die Veränderungen gehen bei der gewöhnlichen Temperatur langsam, viel schneller dagegen, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt.

Ebenso zersetzen sich die tartrelsauren Salze durch das Wasser, zuerst in tartraleure und endlich in weinsäure; es regenerirt sich dabei Weinsäure, welche im Wasser gelöst bleibt.

Die Zersetzung dieser Salze durch Wasser läßt sich durch folgende Formeln versinnlichen:

Ohne auf diese Zersetzungen, welche immer und unter denselben Bedingungen und durch dieselben Agentien entstehen, viel Gewicht zu legen, will ich hier bloß bemerken, daß mir die Tartrelsaure und ihre Salze viel weniger beständig geschehen haben, als die Tartraleure und ihre Verbindungen.

Das tartrelsaure Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser löslich, können aber durch Alkohol aus dieser Lösung ausgefällt werden.

Ein vollständiges Studium der tartrelsauren Salze war, wie es mir scheint, ganz unmöglich. Denn man hat aus dem Vorhergehenden gesehen, daß sie nur so lange beständig sind, als man sie vor der Einwirkung des Wassers bewahrt, welches sie sogleich verändert. Aus den Versuchen, welche ich mit diesen Salzen gemacht habe, geht nur hervor, daß die Tartrelsaure eine große Neigung hat, saure, veränderliche und

wenig bestimmte Salze zu bilden. Dieß möchte wohl glauben machen, daß, wenn man einer Säure nach und nach das Wasser entzieht, welches man als zur Zusammensetzung gehörig annimmt, und welches bestimmt scheint, gewissermaßen das Maaß der Sättigungscapazität zu geben, man ihr die Eigenschaft, eben so beständige Salze zu bilden, benimmt.

Die Einwirkung der Hitze auf die Weinsäure beschränkt sich nicht auf die Erzeugung der Tartrelsäure; wenn man fortfährt die Säure bei einer Temperatur, welche 180° nicht übersteigen darf, zu erhitzen, so erkennt man bald, daß sich das Aussehen der Substanz bemerkbar verändert; sie bläht sich auf und wird unschmelzbar; wenn man sie alsdann mit Wasser in Berührung bringt, ist sie, zerfließlich wie sie zuerst war, darin unlöslich geworden. sie bildet damit eine Gallerte. Man kann sie nun mit vielem Wasser auswaschen, um sie von dem Ueberschuß an Tartrelsäure, welchen sie enthält, zu befreien, oder stark zusammendrücken, um mechanisch so viel Wasser als möglich zu entfernen; zuletzt bringt man sie unter die Luftpumpe. Dieser so erhaltene Körper ist nichts anderes als *wasserfreie Weinsäure*, welche folgende Eigenschaften besitzt:

Mit Sorgfalt bereitet ist sie weiß, hat aber manchmal eine leicht gelbliche Farbe. Um diese Säure ohne bemerkbare Färbung darzustellen, muß man einige Vorsichtsmaßregeln anwenden, welche die Erfahrung mich gelehrt hat.

Ich habe im Vorhergehenden erwähnt, daß die wasserfreie Weinsäure zu ihrer Entstehung eine Temperatur von ungefähr 180° bedürfe; allein wenn man sie einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, sieht man sie sich färben und sehr bemerkbar verändern. Es ist deshalb von Wichtigkeit, um die Säure rein zu erhalten, die Operation schnell zu leiten, was im Allgemeinen im Oelbade sehr schwierig auszuführen seyn würde.

Ich bereite sie gewöhnlich, indem ich in eine Porzellanschale 15 — 20 Granmen gepulverte Weinsäure bringe und das Ganze auf einen kleinen Ofen setze, der einige glühende Kohlen enthält. Die Säure schmilzt zuerst, durchläuft dann schnell die verschiedenen Stufen, von denen ich gesprochen habe, und liefert endlich eine sehr aufgeblähte weiße Masse, welche gerade die wasserfreie Weinsäure ist. Die Operation darf nicht länger als 4 — 5 Minuten dauern. Ich löse die Masse von der Schale ab, bringe sie in ein kleines Oelbad und erhitze sie einige Augenblicke bei einer Temperatur von ungefähr 150°.

Ich habe bemerkt, daß die Säure, so einige Zeit erhitzt, keine Gallerte mehr mit dem Wasser bildet, und sich leichter auswaschen läßt. Ich presse die Masse, wenn die Abwaschflüssigkeiten nicht mehr sauer reagiren, und bringe sie dann unter die Luftpumpe. Man hat sich wohl zu hüten, sie unmittelbar im Oelbade zu trocknen, denn das Wasser, was sie noch enthält, würde unter dem Einflusse einer erhöhten Temperatur auf sie einwirken und in bemerkbarer Menge von ihr wieder aufgenommen werden. Ich habe erkannt, daß die unter einer guten Luftpumpe schnell getrocknete Säure nie verändert ist. Denn, vorausgesetzt, daß sie wieder Wasser aufgenommen hätte, so würde dieß sie in Tartrelsäure umgewandelt haben, welche in Wasser löslich ist, ich habe mich aber öfter überzeugt, daß die wasserfreie, unter der Luftpumpe getrocknete Weinsäure, mit Wasser behandelt nichts Lösliches an dasselbe abgab. Man muß aber doch die Vorsicht gebrauchen, die Säure erst unter die Luftpumpe zu bringen, nachdem man sie zwischen vielfach gelegtem Seidenpapier stark abgetrocknet hat; denn wenn man ihr zu viel Wasser liefse, würde die Austrocknung im luftleeren Raume langsam gehen und es könnte sich alsdann ein wenig Tartralsäure bilden.

Die so gereinigte wasserfreie Weinsäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn man sie mehrere Stunden mit Wasser in Berührung läßt, verändert sie sich bald und geht nach und nach in Tartrelsäure, Tartralsäure und Weinsäure über; diese Veränderungen gehen schnell im kochenden Wasser. Ich habe so eben erwähnt, daß Alkohol sie nicht löse, man könnte deshalb glauben, daß bei Bereitung dieser Säuren es vorthellhaft seyn könne, um die Anwendung des Wassers zu vermeiden, Alkohol anzuwenden, um sie von der Tartrelsäure, welche sie zurückhält, zu befreien; ich habe aber gefunden, daß in diesem Falle die wasserfreie Säure immer Spuren von Alkohol zurückhielt, welche durch Anstrocknen nicht entfernt werden konnten, ohne sie zu verändern.

Die wasserfreie Weinsäure hat mir folgende Zusammensetzung gegeben :

I.	0,337	gaben	0,100	Wasser	und	0,455	Kohlensäure.
II.	0,371	„	0,104	„	„	0,497	„
III.	0,501	„	0,146	„	„	0,674	„
	I.		II.		III.		berechnet
8 At. Kohlenstoff	37,3	—	37,04	—	37,19	—	36,81
8 — Wasserstoff	3,3	—	3,11	—	3,23	—	3,01
10 — Sauerstoff	50,4	—	59,85	—	59,58	—	60,18
	100,0	—	100,00	—	100,00	—	100,00

Man bemerkt in den eben angeführten Analysen einen geringen Ueberschuß von Kohlenstoff, welcher von der Bildung einer kleinen Menge färbender Materie herrührt, die manchmal bei der Temperatur, wobei die wasserfreie Weinsäure entsteht, sich erzeugt. Wenn man die wasserfreie Säure mit einer Auflösung von Kali in Berührung bringt, löst sie sich fast augenblicklich darin auf und es wird alsdann unmöglich, sie durch eine Säure aus dieser Lösung zu fällen, was wohl anzeigt, daß sie durch die Base eine Veränderung erlitten hat. Sie hat sich in der That damit entweder in ein

tartrelsaures, tartralsaures oder weinsaures Salz verwandelt; dies hängt von der Zeit, während welcher sie mit dem Kali in Berührung gewesen ist, und von der Menge Basis ab, welche man ihr gegeben hat.

Ich habe die wasserfreie Weinsäure auch mit Ammoniakgas in Berührung gebracht und gefunden, daß Absorption unter Wärmeentwicklung statt fand, aber die Reaction ist noch nicht vollständig genug untersucht, um hier von ihr zu sprechen.

Nachdem ich erkannt hatte, daß alle Modificationen der Weinsäure nur von dem durch die Hitze erlittenen Verlust an Wasser herrührten, wollte ich sehen, ob Körper, die sehr begierig Wasser aufnehmen, wie die Schwefelsäure, mit der Weinsäure erhitzt, dieselben Modificationen hervorbringen könnten. Ich habe in der That gefunden, daß die Weinsäure bei einer mäßigen Temperatur mit dem 3 oder 4fachen ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure erhitzt, genau eben so verändert wurde, wie durch die Hitze, und in Tartralsäure und Tartrelsäure verwandelt werden konnte; nur wasserfreie Weinsäure konnte ich auf diesem Wege nie erhalten. Diese Operation muß langsam geleitet werden, um jede Färbung zu vermeiden und wenn man denkt, daß die Reaction beendigt ist, was sich gemeiniglich durch eine sehr schwache Entwicklung von schwefliger Säure zu erkennen gibt, so stellt man die Operation ein und sättigt mit kohlenanreinem Kalk oder Baryt. Man erhält alledann Salze, welche ich sehr oft analysirt habe, und die eben so zusammengesetzt sind, wie die, welche man durch die Einwirkung der Hitze auf die Weinsäure erhält.

Es sind hauptsächlich die tartralsäuren Salze, welche ich auf diese Weise erhalten habe, weil oft der große Ueberschuß an Schwefelsäure, den man anzuwenden genöthigt ist, auf die organische Substanz vor der Bildung der Tartrelsäure einwirkt. Diese Einwirkung der Schwefelsäure auf die Weinsäure hat mir wichtig geschehen, weil sie in gewissen Fällen eine nütz-

liche Anwendung finden kann. In der That, wenn noch andere Säuren, als die Weinsäure, durch die Schwefelsäure eben so verändert werden können, so werden dieselben in ihren Verbindungen nicht mehr die gleiche Menge Base aufnehmen. Man weiß nun, daß man sich oft, und mit Recht, von der allgemeinen Zusammensetzung der Aetherarten ausgehend, dieser bedient hat, um das Atomgewicht einer Säure zu bestimmen; wenn man aber zur Bildung des Aethers einen großen Ueberschuß von Schwefelsäure angewendet hat, kann die organische Säure in diesem Falle eine ähnliche Veränderung erlitten haben, wie ich sie bei der Weinsäure beobachtet habe, und die Zusammensetzung des Aethers kann verändert worden seyn.

Ich glaube endlich, daß analoge Erscheinungen sich manchmal darbieten können und daß es vielleicht gut ist, sich darauf vorzusehen. Jedenfalls ist es wichtig zu wissen, daß die Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen einer organischen Verbindung Wasser entziehen und dadurch ihre Sättigungscapacität ändern kann. Diese Thatsache könnte vielleicht eine Anwendung bei den Erscheinungen der Aetherbildung finden, womit ich mich hier nicht beschäftigen kann.

Nachdem ich alle Veränderungen der Weinsäure studirt hatte, konnte ich nicht umhin, unter demselben Gesichtspunkt die Paraweinsäure zu untersuchen und zu sehen, ob diese Säure, welche so auffallende Aehnlichkeiten mit der Weinsäure darbietet, sich unter denselben Umständen ebenso verhalten und ob die Isomerie, welche diese beiden Säuren vereinigt, auch in den correspondirenden Modificationen wieder auftreten würde.

Ich kann im Voraus sagen, daß die Paraweinsäure, erhitzt, wie die Weinsäure, ganz ähnliche Modificationen erzeugt hat. Eben deswegen werde ich mich wenig bei den Eigenschaften der neuen aus der Paraweinsäure erzeugten Säuren aufhalten, denn ich würde nur das bei der Weinsäure Gesagte zu wieder-

holen haben. Es haben sich jedoch in der Reihe der Umänderungen der Paraweinsäure einige wichtige Eigenthümlichkeiten gezeigt, welche von der Natur der Säure selbst abhängen und von denen ich sprechen werde, wenn sie vorkommen.

Wirkung der Hitze auf die Paraweinsäure.

Wenn man die gepulverte Paraweinsäure einer Temperatur von ungefähr 150° aussetzt, verliert sie, wie bekannt, die Hälfte ihres Wassers und ist alsdann der krystallisirten Weinsäure gleich zusammengesetzt. Diese Säure erleidet selbst bei 200° gewöhnlich keine Veränderung; erst bei einer höheren Temperatur fängt sie an zu schmelzen und bietet die Zersetzungen dar, von denen ich nun zu sprechen habe.

Dieser letztere Umstand ist sehr unangenehm, denn er hat oft die Untersuchung der verschiedenen durch die Hitze erzeugten Körper sehr erschwert, wegen der Schnelligkeit, womit sie bei der sehr hohen Temperatur auf einander folgen. Nichtsdestoweniger ist es mir gelungen, die hauptsächlichsten Modificationen der Paraweinsäure festzuhalten. Die erste Säure, welche sich bildet, correspondirt der Tartralsäure und ist Paratartralsäure genannt worden.

Sie wird ganz auf dieselbe Weise, wie die Tartralsäure erhalten und besitzt Eigenschaften, welche die größte Analogie mit denen dieser letztern Säure haben.

Um sie zu erzeugen, erhitzt man die gepulverte Paraweinsäure in einer Porzellanschale unmittelbar bis zu der Temperatur, bei welcher sie schmilzt. Sie verliert alsdann einen Theil des zu ihrer Constitution gehörigen Wassers; man stellt die Operation ein, wenn die Säure noch ungefärbt und vollkommen flüssig ist.

Man löst die Masse in Wasser auf und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt; der Ueberschuß an Paraweinsäure, den es gut ist, dabei zu lassen, bildet alsdann mit dem Baryt ein

unlösliches Salz, während im Gegentheil der paratartralsäure Baryt löslich ist. Man filtrirt und zersetzt das Barytsalz durch Schwefelsäure. Die so erhaltene Paratartralsäure ist weiß, löslich in Wasser und Alkohol, sehr zerfließlich und bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche unkrystallisirbare Salze; die Salze von Baryt, Strontian und Kalk sind ebenfalls in Wasser löslich.

Sie hat, wie die Tartralsäure, die nemliche Zusammensetzung als die Paraweinsäure in den Salzen.

Ich will hier die Analyse eines Bleisalzes anführen:

0,631 Salz = 0,315 organischer Materie gaben 0,087 Wasser und 0,417 Kohlensäure.

Die organische Materie in diesem Salze hat darnach folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet
8 At. Kohlenstoff . .	36,60	— 36,81
8 — Wasserstoff . .	3,06	— 3,01
10 — Sauerstoff . .	60,34	— 60,18
	100,00	— 100,00.

Ich habe das Atomgewicht der Säure durch die Analyse der Salze von Kalk und Baryt bestimmt und dafür genau dieselbe Sättigungscapacität gefunden, wie für die Tartralsäure.

Wie diese nimmt sie $1\frac{1}{2}$ At. Base auf, um neutrale Salze zu bilden.

Paratartralsaurer Kalk. 1. 0,539 gaben 0,114 Kalk und 0,425 Säure. Woraus sich 21,1 pCt. Kalk ergeben.

II. 0,459 gaben 0,097 Kalk und 0,362 Säure, entsprechend ebenfalls 21,1 pCt. Kalk.

Wenn man den paratartralsäuren Kalk als zusammengesetzt ansieht aus 1 At. Säure, $1\frac{1}{2}$ At. Kalk und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, so würde die Berechnung 21,6 pCt. Kalk ergeben.

Paratartralsaurer Baryt. 1. 0,313 lieferten 0,135 Baryt 0,246 Säure. Woraus sich für 100 Th. 43,1 Baryt ergeben.

II. 0,217 lieferten 0,004 Baryt und 0,123 Säure, gleich 43,3 pCt. Baryt.

Die Formel 1 At. Säure, $1\frac{1}{2}$ At. Base und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, würde 43,9 pCt. Baryt geben. Man ersieht aus dem Vorhergehenden, daß die Paratartralsäure vollkommen isomerisch ist mit der Tartralsäure.

Auch werde ich hier keine Einzelheiten über diese Säure und ihre Salze anführen, weil sie sich unter allen Umständen genau so verhält, wie die Tartralsäure. So z. B. verwandelt sich die Paratartralsäure im Wasser in Paraweinsäure, und die paratartralsäuren Salze in paraweinsäure und freie Paraweinsäure.

Ich hatte Ursache zu glauben, daß die Paratartralsäure, vorsichtig erhitzt, auch eine der Tartralsäure correspondirende Säure liefern müsse und ich habe wirklich diese Säure auf die bei der Tartralsäure angeführte Weise erhalten und *Paratartralsäure* genannt. Ich habe Bleisalze, durch Präcipitation bereitet, angewendet, um die Zusammensetzung dieser Säure in den Salzen zu ermitteln:

I. 0,486 Salz = 0,276 Säure gaben 0,081 Wasser und 0,308 Kohlensäure. Diefs entspricht 43,20 pCt. Bleioxyd.

II. 0,6245 Salz = 0,322 Säure gaben 0,090 Wasser und 0,435 Kohlensäure. Diefs entspricht 43,43 pCt. Bleioxyd.

Aus diesen Resultaten ergibt sich für die Zusammensetzung der Säure folgende Formel:

	gefunden			berechnet
	I.	II.		
8 At. Kohlenstoff	36,8	37,33	—	36,81
8 — Wasserstoff	3,3	3,33	—	3,01
10 — Sauerstoff	59,9	59,34	—	60,18
	100,0	100,00	—	100,00.

Die Sättigungscapacität habe ich durch die Analyse von Kalk und Barytsalzen bestimmt.

Paratartralsaurer Kalk. 0,298 gaben 0,052 Kalk und 0,246 Säure. Woraus sich für 100 Th. 17,4 Kalk ergeben.

Paratartrelsaure Baryt. 0,341 gaben 0,124 Baryt und 0,220 Säure. Woraus sich für 100 Th. 36,04 Baryt ergaben.

Die Formel der paratartrelsauren Salze, ausgedrückt durch 1 At. Säure und 1 At. Base, würde 17,65 pCt. Kalk und 36,7 pCt. Baryt in den entsprechenden Salzen verlangen. Auch über diese Säure habe ich nichts besonders zu bemerken, wenn nicht, daß sie die größte Analogie mit der Tartrelsäure hat und sich, wie diese, unter dem Einflusse der nemlichen Agentien zersetzt.

Wenn man endlich die Paratartrelsäure vorsichtig erhitzt, verliert sie noch mehr Wasser, bläht sich beträchtlich auf und verwandelt sich in *wasserfreie Paraweinsäure*. Ich will hier einige Analysen dieser Säure anführen:

I. 0,408 gaben 0,113 Wasser und 0,553 Kohlensäure.					
II. 0,435	„ 0,124	„	„ 0,585	„	
III. 0,3355	„ 0,095	„	„ 0,448	„	
		gefunden		berechnet	
	I.	II.	III.		
8 At. Kohlenstoff	37,40	— 37,1	— 36,92	—	36,81
8 — Wasserstoff	3,04	— 3,1	— 3,14	—	3,01
10 — Sauerstoff	59,56	— 59,8	— 59,94	—	60,18
	100,00	— 100,0	— 100,00	—	100,00.

Diese Säure gleicht sehr der wasserfreien Weinsäure, wie diese ist sie unlöslich in Wasser und bildet damit eine Gallerte; ihr Geschmack ist schwach sauer.

Mit Wasser zusammengebracht, verwandelt sie sich nach und nach in Paratartrel-, Paratartral- und Paraweinsäure. Man sieht also, daß die Paraweinsäure bei allen ihren Modificationen Produkte erzeugt hat, welche nicht allein isomerisch mit denen der Weinsäure sind, sondern auch sonst noch die größte Aehnlichkeit mit denselben haben.

Dies sind ungefähr alle Erscheinungen, welche ich über die Weinsäure und Paraweinsäure beobachtet habe, man könnte

sie in einige Worte zusammenfassen und sagen, daß sie sich denen anreihen, welche Hr. Graham zuerst bei der Phosphorsäure beobachtet hat und welche beweisen, daß das zur Zusammensetzung gehörige Wasser einer Säure einen solchen Einfluß auf die Sättigungscapacität derselben zu haben scheint, daß die Menge Base, welche sie aufnimmt, um ein neutrales Salz zu bilden, gewissermaßen genau bestimmt wird durch die Menge dieses Wassers, welche sie im isolirten Zustand zurückhält.

Bei Beschreibung der Modificationen, welche die Weinsäure und Paraweinsäure durch die Hitze erfahren, habe ich nur diejenigen bezeichnet, welche durch ihre entschiedenen Reactionen leicht genug isolirt werden konnten; darum will ich aber nicht sagen, daß die, welche ich untersucht habe, die einzigen seyen, ich wäre im Gegentheil zu glauben geneigt, daß noch Zwischenstufen existiren, die ich aber nicht auf eine befriedigende Weise zu isoliren im Stande war. Mein Zweck bei dieser Arbeit war blos, die merkwürdige Beziehung klar zu machen, welche zwischen dem Wassergehalte einer organischen Säure und ihrer Sättigungscapacität besteht.

Ich will in dieser Beziehung ein Resultat anführen, welches ich recht oft erhalten habe und welches mir von Wichtigkeit scheint: Wenn man wasserfreie Weinsäure bereitet und schon eine ziemliche Menge dieser Säure erzeugt hat, so erhält man durch Behandlung des noch nicht in wasserfreie Säure umgewandelten Antheils Säure mit essigsaurem Bleioxyd, ein Salz, welches viel weniger Base enthält, als das tartreisaure Bleioxyd, und die Menge der Base ist um so geringer, je mehr man sich der wasserfreien Säure nähert. Man sieht so allmählig die sauren Eigenschaften abnehmen, bis zu dem Augenblicke, wo das Ganze in wasserfreie Säure verwandelt ist; aber dieser letzte Körper kann nicht mehr als eine Säure betrachtet werden.

Schließlich muß ich bemerken, daß während der Dauer meiner Arbeit, verschiedene Arbeiten über die Weinsäure publicirt worden sind; ich will hier die des Hrn. Erdmann nennen. Hr. Erdmann führt darin einige meiner Versuche an, welche wirklich zu jener Zeit beendigt waren.

Ich glaube im Vorhergehenden dargelegt zu haben, daß das von Hrn. Erdmann analysirte Salz, weinsaures Bleioxyd war, denn ich habe seitdem diesen Versuch oft wiederholt und immer gesehen, daß ein Bleisalz, nach der von ihm angegebenen Methode bereitet, darauf längere Zeit mit Wasser gekocht, unmittelbar Weinsäure lieferte, wenn man es alsdann durch Schwefelwasserstoff zersetzte. Uebrigens greift diese Beobachtung in Nichts alle übrigen interessanten Theile der Arbeit des Hrn. Erdmann an.

Im zweiten Theil meiner Abhandlung hoffe ich zu beweisen, daß die Erscheinungen, von denen ich gesprochen habe sich auch auf andere organische Säuren erstrecken.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXVIII.)

Bemerkungen über einen Artikel in der Abhandlung des Hrn. Liebig, betitelt: „Constitution der organischen Säuren“; von S. Baup.

Hr. Liebig hat in dieser Abhandlung, bei dem Artikel Pyrocitronsäure, die Gründe angegeben, auf die er sich stützt, um die Existenz der Citricisäure, als eigenthümlicher, zu läugnen. Das Ansehen, in dem dieser Chemiker mit so vielem Rechte steht, erlaubt mir nicht, Behauptungen unbeantwortet zu lassen, denen ich nicht beistimmen kann.