3) Baumwolle mit Leinenfaser vermisch ist
untauglich zur Collodiumbereitung.

Zur Bereitung von Collodium erhielt ich nach der so vorzüglichen Duflos'schen Vorschrift mit Salpeter und Schwefelsäure vor Kurzem eine Schiessbaumwolle, die sich in Aether auch nach dem vorherigen Befeuchten mit Alkohol nur zum kleinsten Theile löste. Erst zu spät fand ich, dass die als reinstes Material gekaufte Baumwolle mit Leinenfaser vermisch war.

**Beiträge zur Kenntniss der Borweinsäure, des Bor-
säureweinsteins und Boraxweinsteins;**

von Apotheker Adolph Friedrich Wilhelm Duve, stud. chem.
aus Halberstadt, *)

Der Boraxweinstein wurde im Jahre 1732 von einem Ulmer Arzte Le Fèvre zuerst dargestellt. Lemery machte bald darauf seine Bereitungsweise bekannt und führte ihn als Heilmittel ein.

Früher vielfach als Stypticum angewendet, ist er in neuerer Zeit doch mehr und mehr aus dem Arzneischatze verschwunden, was wohl zum Theil darin begründet ist, dass er an feuchter Luft leicht Wasser anzieht und damit eine zähe gummiartige Masse bildet; eine Eigenschaft, die seine Anwendung in Form von Pulver unmöglich macht.

Nach der Vorschrift der älteren Pharmacopöen sollte ein Gewichtstheil Borax mit drei Gewichtstheilen Weinstein unter nöthigem Wasserzusatz durch Kochen in Lösung gebracht, diese zur Hälfte verdampft und einige Tage bei Seite gestellt werden. Die klare Flüssigkeit sollte dann von dem ausge-

*) Inauguraldissertation zur Erlangung der Doctorwürde bei der philosoph. Facultät der Universität Leipzig; Leipzig, Druck von C. G. Naumann (Univ.-Strasse Nr. 15). Vom Hr. Verfasser gütigst eingesandt.

schiedenen Weinstein und weinsauren Kalk getrennt und im Wasserbade zur Trockne gebracht werden.

Die erste Untersuchung dieses Boraxweinsteins unternahm Prof. Dulk in Königsberg, *) welcher aus den in der Verbindung enthaltenen drei Gewichtstheilen Weinstein und einem Gewichtstheile Borax (die Aequivalente von Weinstein 188 und Borax 191 sind ziemlich gleich, so dass man ohne grossen Fehler für 1 Gewichtstheil 1 Aequivalent setzen kann) die Formel herleitete:

Dulk nimmt also in der Verbindung den Borax wasserfrei und unverändert an, und glaubt, dass sich der Weinstein entweder direct mit Borax zu einem löslichen Doppelsalze vereinigt, oder, dass sich der Weinstein in neutrales weinsaures Kali und freie Weinsäure zerlegt habe.

Dieser Ansicht trat Duflos **) entgegen, indem er aus Versuchen über den, allerdings nach einer anderen Vorschrift bereiteten, Borsäureweinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird, schloss, dass die Borsäure im Stande sei, gegenüber der Weinsäure als Base aufzutreten und für den Boraxweinstein die Formel aufstellte:

Duflos betrachtet demnach den Boraxweinstein als eine Verbindung von Seignettesalz mit weinsaurer Kali-Borsäure, in welchem letzteren Salze die Borsäure die Stelle einer Base

*) Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik, 1832.

**) ebend.

vertritt. Schliesslich sagt jedoch Duflos, was dieser Ansicht zu widersprechen scheint, dass die Lösung des Boraxweinsteins bei längerem Stehen Weinstein und weinsauren Kalk absetze.

Zur Darstellung des in Frankreich officinellen Borsäureweinsteins (*Crème de tartre soluble*) existiren mehrere Vorschriften, von denen die eine 4 Gewichtstheile und mehr Weinstein, die andere dagegen nur 3 Gewichtstheile Weinstein auf 1 Gewichtstheil Borsäure verlangen. Die jetzige französische Pharmacopöe schreibt 4 Th. Weinstein auf 1 Th. Borsäure vor.

(Aeq. des Weinsteins = 188, Aeq. der kryst. Borsäure = 62).

Nach Dulk,*) der auch hierüber Untersuchungen anstellte, vermag 1 Th. Borsäure 4 Th. Weinstein in ein lösliches Salz zu verwandeln, und dasselbe ist:

Der Weinstein hat sich also nach Dulk's Ansicht in neutrales weinsaures Kali und freie Weinsäure zerlegt, welche letztere mit der wasserfreien Borsäure verbunden ist. Diese Betrachtungsweise war ihm desshalb wahrscheinlich, weil er fand, dass der Weinstein bei der Behandlung mit Borsäure wasserfrei geworden war, dass also wohl ein Theil der Weinsäure unter Bildung des neutralen Kalisalzes, sich mit der Borsäure vereinigt habe.

Duflos**) hielt diese Untersuchungen Dulk's für ungenau und stellte selbst eingehende Versuche über die Sättigungscapacität der Borsäure mit Weinstein an. Er fand, dass 1 Gewichtstheil Borsäure nicht mehr als 3 Gewichtstheile Weinstein zu binden vermöge, prüfte das chemische Verhalten dieser Verbindung und da er aus derselben durch Behandeln mit Mineralsäuren weder Borsäure noch Weinstein abschei-

*) u. **) Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik, 1832.

den konnte, so schloss er, dass die Borsäure im Stande sei, sich mit der Weinsäure zu verbinden, wobei erstere die Stelle einer Base einnehme. Hiernach stellte er für den bei etwas über 100° getrockneten Borsäureweinstein die Formel:

auf und leitete aus dieser die Zusammensetzung des Boraxweinsteins ab, welchen er, wie oben erwähnt, als ein Doppelsalz von Seignettesalz mit weinsaurer Kali-Borsäure ansah.

Soubeiran*) beschäftigte sich wiederholt mit der Untersuchung des Borsäureweinsteins. Nach ihm vermag der Weinstein sich in mehreren Verhältnissen mit der Borsäure zu verbinden, ein vollkommen mit Borsäure gesättigter Weinstein enthält aber BO^3 auf $\left. \begin{array}{c} \text{KO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$. Alle im Ueberschuss zugesetzte Borsäure konnte er mit Weingeist wieder entziehen. In Anschluss an die Duflos'sche Theorie stellte Soubeiran ebenfalls die Vermuthung auf, dass die Borsäure in der Verbindung wie das Kali als Base auftrete, obgleich doch die Borsäure die dreifache Menge Sauerstoff von der des Kalis enthalte.

Es musste auf den ersten Blick befremden, dass erstens die Borsäure, eine Mineralsäure, gegenüber einer organischen Säure als Base auftreten könne, und dass ferner der Sauerstoff der Borsäure sich zu der mit ihr verbundenen Menge Säure wie 3 : 1 verhielte.

Man fand jedoch sehr bald die nöthigen Erklärungen hierfür, denn die Borsäure ist nicht nur eine sehr schwache Säure, so dass selbst das zweifach borsaurer Natron noch alkalisch reagirt, sie ist sogar im Stande, gleich einem Alkali in ihren Lösungen das Curcumapapier zu bräunen. Fälle, in denen eine Sauerstoffverbindung sowohl die Stelle einer Base als die einer Säure übernehmen kann, existiren in der Chemie mehrere, wie z. B. die Thonerde zeigt, welche aus ihren Lösungen durch Kali zuerst gefällt, bei weiterem Zusatz von

*) Journal de Pharm. XI, 560. Journal de Pharm. XXV, p. 24.

Kali aber wieder gelöst wird, also anfangs als Base, zuletzt aber als Säure aufzutreten vermag. Ferner weist die Chemie viele Fälle, in denen der Sauerstoffgehalt der Base zur Säure wie 3 : 1 steht, in den basischen Salzen auf. Einige nahe liegende Beispiele liefert uns der Brechweinstein, das weinsaure Eisenoxyd-Kali etc.

Soubeiran und Capitaine*) fanden, dass der Borsäureweinstein beim Erhitzen auf 280° 8,2% Wasser = 2 Atome verlor, dieselbe Erscheinung, welche früher von Liebig beim Erwärmen des Brechweinsteins auf 200° beobachtet worden war. Natürlich, dass man hieraus eine Analogie in der Zusammensetzung beider Salze folgerte, und der Glaube an die von Duflos ausgesproche Ansicht über die chemische Constitution beider Präparate noch mehr verstärkt wurde.

Im Jahre 1857 veröffentlichte Heinr. Rose**) eine Reihe interessanter Versuche über das Verhalten der Borsäure zur Weinsäure. Er versetzte die Auflösung einer bekannten Menge Borax mit verschiedenen Mengen Weinsäure und fand, dass auf Zusatz von 1 Aequivalent Weinsäure zu 1 Aequivalent Borax die grösste Menge Borsäure abgeschieden, bei weiterem Zusatz von Weinsäure dieselbe vermindert und bei einem Verhältniss von 3 Aequivalent. Weinsäure auf 1 Aequivalent Borax die Abscheidung vollständig verhindert werden konnte. Diese Resultate führten ihn ebenfalls zu dem Schlusse, dass die Borsäure sich zur Weinsäure wie eine schwache Base verhalten müsse. Bei genauerer Untersuchung der Eigenschaften der Borsäure stiess er jedoch auf Thatsachen, welche sich mit der Annahme von der basischen Natur derselben nicht vereinigen liessen. Ebenso, und in noch weit grösserem Maasse müsste sich doch die Borsäure gegen stärkere Säuren, z. B. Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure als Base verhalten. In allen diesen Säuren löst sich wohl die Borsäure

*) Journal de Pharm. XXV, p. 744.

**) Journal f. p. Chemie 73, p. 170; Jahresbericht der Chemie und Physik. Ausführlich: Poggendorff's Annalen, Bd. 102, p. 545.

beim Erwärmen auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Um zu entscheiden, welche von den beiden Säuren in der Verbindung als Base betrachtet werden könnte, unterwarf H. Rose eine Auflösung von Borsäure in Weinsäure der Elektrolyse, wobei er, um die Zersetzung der Weinsäure zu verhindern, eine schwache Grove'sche Kette verwandte. Nach wenigen Stunden hatte sich am positiven Pole freie Borsäure ausgeschieden, während sich am negativen Pole Weinsäure mit Borsäure fand. Es war also erwiesen, dass die Borsäure der Weinsäure gegenüber eher als Säure wie als Base auftritt. Schliesslich weist H. Rose noch auf den Unterschied zwischen der Bräunung des Curcumapapiers durch Alkalien und Borsäure hin; während beim Eintauchen von Curcupapier in eine alkalische, selbst verdünnte Lösung sofort eine braunrothe Färbung eintritt, ist bei der Borsäure keine Farbveränderung zu bemerken, sondern diese erfolgt erst nach dem Trocknen des Papiers und ist dann entschieden rothbräunlich.

Schon vor H. Rose, im Jahre 1848, veröffentlichte Dr. Krug,*) Apotheker in Cidade de Campinas, Brasilien, das Ergebniss einer Reihe von Versuchen, die er über das Verhalten der Borsäure zur Weinsäure, die chemische Zusammensetzung des Boraxweinsteins und des Borsäureweinsteins ausgeführt hatte. Der bei der Bereitung des Boraxweinsteins, nach der allgemein gültigen Vorschrift aus 1 Theil Borax und 3 Theilen Weinstein, entstehende ganz bedeutende Niederschlag, welchen man bis dahin für weinsauren Kalk gehalten hatte, war ihm aufgefallen, er fand bei näherer Untersuchung, dass der Rückstand zum grössten Theile aus abgeschiedenem Weinstein bestand und stellte in Folge dessen neue Versuche über die Sättigungscapacität des Borax mit reinen Materialien an. Er wies nach, dass 1 Theil Borax nicht im Stande sei, mehr als 2 Theile Weinstein in ein lösliches Salz zu verwandeln, sich mit ihnen chemisch zu verbinden. Den Borsäureweinstein betrachtete er wie Duflos, bestehend aus gleichen Aequivalenten Weinstein und Borsäure. Auf Zusatz von neu-

*) Archiv der Pharmacie, Jahrg. 1848, 2.

tralem weinsauren Kali schied sich aus dessen Lösung Weinstein ab, woraus er schloss, dass der Borsäureweinstein unmöglich ein neutrales Salz sein könne, und da ihm Versuche, die Borsäure mit der Weinsäure direct zu verbinden, negative Resultate gaben, so verwarf er die von Duflos aufgestellte Theorie über die Constitution beider Präparate und nahm die Existenz einer eigenthümlichen Doppelsäure der Borweinsäure an. Krug stellte einige neutrale und saure Salze dieser Säure dar und gab diesen die Formeln:

Hieraus leitete er die Constitution der beiden Präparate ab und betrachtete den Borsäureweinstein als:

eine Verbindung von wasserfreiem saurem borweinsauren Kali mit wasserfreiem Weinstein. Bei etwaigen Bedenken gegen das zweite Glied, den wasserfreien Weinstein, empfiehlt er die Annahme einer Umwandlung der Weinsäure in die einbasische Tartrelsäure, führt aber nirgend den Nachweis für die Existenz dieser Säure. Für den Boraxweinstein aber stellt Krug die Formel

auf. Also ein Doppelsalz von saurem borweinsauren Natron mit neutralem weinsauren Kali. Irgend welche Vorstellung über die Constitution seiner Borweinsäure führt Krug nicht an, es scheint aber, als ob er annehme, die Borsäure addire sich ohne Weiteres der Weinsäure hinzu.

Bald darauf erschien eine neue Abhandlung über „die wahre Zusammensetzung des Boraxweinsteins“ von H. Wacke-
roder, *) das Ergebniss von Versuchen, die derselbe gemein-

*) Archiv der Pharmacie 1849, Bd. 58, p. 4.

schaftlich mit den Assistenten H. Ludwig, H. Custer und E. Staffel angestellt hatte. Nach diesen kann 1 Th. Borax $2\frac{1}{2}$ Th. Weinstein in ein lösliches Salz verwandeln; Wackenroder stellte daher das Verhältniss von 2 : 5 auf und leitete aus dem beim Austrocknen erhaltenen Wasserverlust die Formel:

$$2(\text{NaO}, 2\text{BO}^3, 10\text{HO}) + 5 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{KO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} - 25\text{HO} =$$

$$4(\text{KO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}) + (\text{KO}, \text{BO}^3) + 2(\text{NaO}, \text{BO}^3) + (\text{BO}^3, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10})$$

ab. Diese etwas complicirte Verbindung besteht aus drei Gliedern, das erste: $4(\text{KO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10})$ betrachtete er als das neutrale Salz der anomalen Weinsäure, das zweite aus neutralem borsäurem Kali und Natron, das letzte Glied $\text{BO}^3, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ nennt er weinsaure Borsäure, schreibt also ähnlich der Duflos'schen Theorie der letzteren einen basischen Character zu. Da es ihm nicht gelang, dem Salze mit Weingeist Borsäure oder Weinsäure zu entziehen, so nimmt Wackenroder das letzte Glied nicht frei, sondern eng verbunden mit den beiden übrigen an.

Die Differenzen zwischen den Resultaten von Krug und Wackenroder veranlassten Wittstein*) sich ebenfalls mit dem Gegenstande zu beschäftigen und bald erschien von ihm eine *Réparation d'honneur* der Krug'schen Arbeit. Wittstein hielt dessen Ansichten in allen Punkten aufrecht, bestimmte den *Crème de tartre soluble*, bestehend aus gleichen Atomen Borsäure und Weinstein, als ein Doppelsalz von saurem borweinsaurem Kali mit neutralem tartralsaurem Kali $\text{KO}, 2\text{BO}^3, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + \text{KO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ und stellte für den Boraxweinstein die Formel:

auf. Eine Betrachtungsweise der Constitution dieser hypothetischen Borweinsäure giebt auch er nicht an.

Bei der einflussreichen Stellung, die Wittstein in der pharmaceutischen Chemie einnimmt, konnte es nicht fehlen, dass die von ihm empfohlene Abänderung in der Bereitung des

*) Buchners Repertorium 1850, Bd. 106, p. 1.

Tartarus boraxatus beachtet und bei der Herausgabe der neuen **Pharmacopöen** aufgenommen wurde. Die jetzt allgemein maassgebenden Vorschriften verlangen daher zwei Theile Weinstein auf ein Theil Borax.

Gegenüber diesen vielen verschiedenen und zum Theil widersprechenden Angaben über das Verhältniss und die Zusammensetzung der Präparate ziehen es die meisten Lehrbücher vor, entweder unter einfacher Anführung des Mischungsverhältnisses, die Aufstellung der Formeln zu vermeiden oder die Duflos'sche Betrachtungsweise beizubehalten. *) Fehling **) sagt wörtlich: Wittstein hat weder die Unrichtigkeit der Angaben von Duflos, noch die Richtigkeit seiner eigenen hinreichend bewiesen, wesshalb die Angaben von Duflos noch immer als richtig angenommen werden.

Das Thema, Versuche über die Zusammensetzung des Boraxweinsteins und das Verhalten der Borsäure zur Weinsäure anzustellen, wurde mir von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh.-Rath Professor Dr. O. L. Erdmann freundlichst überlassen, und wenn ich es wage, in Nachstehendem meine Resultate denen so bedeutender Chemiker wie Duflos, H. Rose etc. anzureihen, so fühle ich mich zu der Erklärung veranlasst, dass mich bei der Ausführung meiner Arbeiten nicht der Wunsch, mich der einen oder andern Theorie anzuschliessen, sondern das Bestreben, die Natur dieser interessanten Verbindung womöglich zu ermitteln, geleitet hat.

Bei meinen Versuchen ging ich von den ältesten Ansichten aus und stellte mir folgende Fragen zur Beantwortung:

1) Ist die Borsäure im Stande, sich irgendwie mit der Weinsäure direct zu verbinden und welche Stelle nimmt sie der letzteren gegenüber ein?

2) Vermag die Borsäure, auch wenn sie keine directe Verbindung mit der Weinsäure eingeht, diese in irgend welcher Weise umzuwandeln?

*) Kolbe's Lehrbuch der organ. Chemie, Gmelin, organ. Chemie, Schlossberger.

**) Handwörterbuch der Chemie, II, 2.

3) Kann sich die Borsäure unter Mitwirkung einer Base mit der Weinsäure chemisch verbinden, welche Stellung kommt ihr in diesen Verbindungen zu und in welchen Verhältnissen vermag sie dieselben einzugehen?

4) Welches sind die eine Verbindung bewirkenden Metalloxyde?

5) Wie ist die vollkommen gesättigte Verbindung des Borsäureweinsteins, d. h. wie viel Weinstein vermag 1 Mischungsgewicht Borsäure in ein lösliches Salz zu verwandeln oder chemisch zu binden und wie ist dessen Constitution aus den erhaltenen Resultaten abzuleiten?

6) Welches ist eine vollkommen gesättigte Verbindung des Borax mit Weinstein und wie ist deren Constitution zu betrachten?

Für die Weinsäure habe ich die allgemein gültige Betrachtungsweise als zweibasische Säure $= 2\text{HO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ (unter Beibehaltung der einfachen Atomgewichte für C und O) angenommen.

Ebenso habe ich mit Rücksicht auf die vielen Meinungsverschiedenheiten über die Begriffe: Mischungsgewicht und Molekül für zusammengesetzte Körper, Säuren, Basen und Salze die ältere, vielleicht wenig berechnigte Bezeichnung Aequivalent beibehalten.

Die erste Frage, ob die Borsäure fähig sei, sich mit der Weinsäure direct zu verbinden, ist eigentlich durch die Untersuchungen von Krug und Wittstein zur Genüge verneinend beantwortet. Beide haben aus den heissen wässrigen Lösungen von 1 Aequivalent Weinsäure mit 2 Aequivalent Borsäure letztere beim Erkalten vollständig wieder heraus krystallisirt erhalten. Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, hatten keinen besseren Erfolg.

1) 12,0 Grm. krystallisirte Weinsäure (1 Aeq.) wurden mit 9,8 Grm. krystallisirter Borsäure (2 Aeq.) zusammen verrieben und in einem Becherglase mit 50 CC. kalten Wassers übergossen. Nach dreitägigem Stehen bei 18°C . hatte sich unter öfterem Umschütteln die Weinsäure vollständig, die Borsäure aber kaum zum dritten Theile gelöst, die Flüssigkeit

wurde daher zur vollständigen klaren Lösung einige Stunden auf $40-50^{\circ}$ erwärmt. Die eine Hälfte derselben wurde zum Erkalten hingestellt, die andere aber im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Schon nach einigen Stunden hatte sich aus der ersteren Hälfte Borsäure in beträchtlicher Menge ausgeschieden, welche durch Filtriren getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde im Wasserbade etwa zur Hälfte verdunstet und wieder erkalten gelassen; es schied sich von Neuem Borsäure ab, welche von der Flüssigkeit getrennt und letztere so lange unterbrochen eingedampft wurde, als es noch gelingen wollte, Borsäure daraus zu erhalten. Sämmtliche wiedergewonnene Borsäure wurde auf einem gewogenen Filter vereinigt mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das Gewicht derselben betrug 3,8 Grm. In der Lösung waren aber 4,9 Grm. Borsäure vorhanden, die übrigen 1,1 Grm. mussten also entweder noch an die Weinsäure gebunden oder mit den Wasserdämpfen entwichen sein. Der syrupartige Rückstand der Weinsäurelösung zeigte allerdings die charakteristische grüne Flammenfärbung der Borsäure, schied aber bei dem Anrühren mit kaltem Wasser nach zweitägigem Stehen von Neuem kleine Blättchen von Borsäure aus. Letztere durch Behandeln mit Weingeist der Weinsäure vollständig zu entziehen, wollte mir nicht gelingen, da die Weinsäure ebenfalls leicht löslich in Weingeist ist.

Die im Exsiccator verdunstete Lösung zeigte genau dasselbe Verhalten, auch hier hatte sich Borsäure in grosser Menge abgeschieden, welche in dem Maasse, als die Flüssigkeit verdampfte, zunahm. Die zurückbleibende Weinsäurelösung zeigte keine Neigung zur Krystallisation und erst nach mehrtägigem Stehen bildeten sich einige kleine Krystalle von Weinsäure, in denen ich keine Borsäure nachweisen konnte.

2) Da sowohl Weinsäure als Borsäure leicht in Weingeist löslich sind, so vermuthete ich aus der weingeistigen Lösung eher eine Verbindung beider zu erhalten. 1 Aeq. Weinsäure wurden mit 2 Aeq. Borsäure in der nöthigen Menge absoluten Alkohols gelöst und die Lösung, welche lebhaft die

grüne Flammenfärbung zeigte, bei gelinder Wärme (30°) so lange verdunstet, bis sie eine syrupartige Consistenz angenommen hatte. Borsäure hatte sich bis dahin nicht ausgeschieden; nach zwölfstündigem Stehen in der Winterkälte war aber die Oberfläche mit zahlreichen, weissen, warzenförmigen Krystallen bedeckt, welche, zwischen Fliesspapier abgepresst, auf dem Platinbleche fast reine Borsäure mit einem unbedeutenden Gehalt an organischer Substanz erwiesen, der sicher nur von mechanisch beigemengter Weinsäure herrührte.

Beim Anrühren eines Theiles der gummiartigen Masse mit kaltem Wasser schied sich sofort Borsäure in grosser Menge ab.

Ein anderer Theil des Rückstandes wurde im Luftbade bei 100° erwärmt, die zähe Masse wurde dünnflüssig, entwickelte neben reichlichen Weingeistdämpfen einen entschieden ätherartigen Geruch, färbte sich darauf gelb und nahm in dem Maasse, als sie an Consistenz zunahm, eine braune Farbe an, wobei der bekannte Geruch, den wir beim Verbrennen der Weinsäure wahrnehmen, auftrat. Ein Beweis, dass sich die Weinsäure zersetzt hatte, was um so bemerkenswerther ist, als die gewöhnliche Weinsäure beim Erwärmen auf 100° in keiner Weise geändert wird, sondern erst bei einer Temperatur von $170 - 180^{\circ}$ anfängt, sich zu zersetzen.

3) Ein Gemisch von Borsäure mit Weinsäure wird an der Luft feucht; diese Erscheinung, welche zuerst von Soubeiran*) beobachtet und später (von Wittstein**) näher geprüft wurde, deutet aber doch wohl auf eine chemische Veränderung hin, denn weder Borsäure noch Weinsäure ändern ihr Aussehen beim Liegen an der Luft.

1 Aeq. krystallisirte Weinsäure wurden mit 2 Aeq. krystallisirter Borsäure fein zusammen gerieben. Ein Theil des Gemenges hatte nach 14tägigem Aufbewahren im Exsiccator weder das Aussehen noch das ursprüngliche Gewicht verändert. Eine zweite Portion wurde in einem Porcellanschälchen

*) Journal de Pharmacie XI, p. 560.

**) Buchner's Repert. Bd. 106, Jahrg. 1850.

14 Tage lang der Temperatur eines geheizten Zimmers ausgesetzt, nach dieser Zeit war ebenfalls keine Veränderung im Aussehen vorgegangen, nur hatte sich das Gewicht um etwa 3 — 4 % vermehrt. Eine dritte Portion wurde in einen feuchten Keller gestellt, und schon nach wenig Tagen hatte sich die Masse zusammengeballt, nach 14 Tagen war sie in einen dicken Brei verwandelt, in welchem ich keine Borsäure mehr wahrnehmen konnte und das Gewicht hatte um circa 20 % zugenommen. Diese letzte Portion wurde nun wieder in ein geheiztes Zimmer gebracht und bald schieden sich einige kleine Krystalle von Borsäure aus, ohne dass die Weinsäure ihre klebrige Beschaffenheit änderte.

1 Aeq. krystallisirte Weinsäure mit 2 Aeq. wasserfreier Borsäure zusammengerieben, zeigten im Allgemeinen dasselbe Verhalten, nur erfolgte das Feuchtwerden des Gemenges weit schneller als bei der wasserhaltigen Borsäure. Beim Vermischen der zähen Masse mit kaltem Wasser schied sich bald Borsäure in Menge ab und in der filtrirten Lösung konnte ich nur Spuren freier Borsäure nachweisen. Beim Eindampfen dieser Lösung erhielt ich eine zähe Masse, welche im hohen Grade zerfliesslich war, keine Neigung zu krystallisiren zeigte und erst nach längerer Zeit Krystalle von Weinsäure absetzte.

Um schliesslich das Verhalten der Borsäure zur Weinsäure in höherer Temperatur zu prüfen, wurden 2 Aeq. krystallisirte Borsäure mit 1 Aeq. krystallisirter Weinsäure zusammengerieben und im Luftbade bei 100° erwärmt. Das Gemisch blähte sich sofort auf und nahm, unter Auftreten eines brenzlichen Geruchs eine gelbe Farbe an, die später in braun überging. Nach 12 Stunden hatte die Masse 18% ihres Gewichtes verloren, zog an der Luft schnell Feuchtigkeit an und war schon nach einigen Tagen in eine zähe, klebrige Substanz verwandelt. Beim Auflösen derselben in Wasser konnte die Borsäure unverändert wieder erhalten werden.

2 Aeq. wasserfreie Borsäure mit 1 Aeq. krystallisirter Weinsäure zusammengerieben wurden im Luftbade bei einer Temperatur von 100°, die ich später auf 130° erhöhte, erwärmt.

Unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe nahm die Masse ebenfalls bald eine braune Farbe an, ohne aber das Volumen merklich zu ändern; nach 12 Stunden hatte sie nur 4% ihres Gewichtes verloren. Beim Auflösen der klebrigen Masse in kaltem Wasser schied sich sofort wasserhaltige Borsäure ab.

Bei diesem letzten Versuche hatte also, wie der verschiedene Verlust beweist, die wasserfreie Borsäure der Weinsäure Wasser entzogen, hatte sie aber ausserdem veranlasst, sich bei einer Temperatur zu zersetzen, bei der die gewöhnliche krystallisirte Weinsäure weder Wasser verliert, noch sich zerlegt.

Die Fähigkeit der Weinsäure sich mit der Borsäure direct zu verbinden, muss ich, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, bezweifeln.

4) Das leichte Feuchtwerden eines Gemenges von Borsäure und Weinsäure, die Eigenschaft der letzteren, nach längerer Berührung mit der Borsäure, die Fähigkeit zu krystallisiren zu verlieren, sowie ihr Wasserverlust und die leichte Zersetzbarkeit bei einer verhältnissmässig niedern Temperatur lassen, da, wie erwiesen, die Borsäure nicht verändert wird, mit Recht auf eine chemische Umwandlung der Weinsäure schliessen.

Krug*) vermuthete eine Zersetzung der Weinsäure in Tartrelsäure, ohne indessen irgend welchen Beleg dafür zu liefern. Versuche, die Wittstein**) in dieser Richtung anstellte, bestimmten ihn, eine Umwandlung der Weinsäure in die einbasische Tartralsäure anzunehmen.

2 Aeq. Borsäure wurden mit 1 Aeq. Weinsäure in der nöthigen Menge Wasser längere Zeit gekocht, darauf erkalten gelassen, um die Borsäure so viel als möglich wieder abzuscheiden, alsdann auf ein kleines Volumen verdampft, wieder erkalten gelassen und mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk im Ueberschuss versetzt. Der reichliche Niederschlag enthielt neben unzersetztem kohlensauren Kalk viel weinsäuren Kalk.

*) Archiv der Pharm. 55, p. 17.

**) Buchners Repert. 106, p. 1.

Die überstehende Flüssigkeit dagegen reagierte sauer, sie wurde abfiltrirt und mit absolutem Alkohol versetzt. Sofort entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist sorgfältig ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet wurde. Er enthielt Kalk, entwickelte beim Erhitzen den Geruch nach verbrennender Weinsäure, enthielt aber keine Spur Borsäure. In Wasser war er leicht löslich, seine Lösung reagierte sauer und gab nach dem Kochen einen Niederschlag von unlöslichem weinsauren Kalk. Das durch Fällen mit Weingeist erhaltene Salz zeigte überhaupt alle die Eigenschaften, welche wir beim tartralsäuren- oder isoweinsauren Kalke wahrnehmen.

Dieser Versuch zeigt, dass erstens die Borsäure im Stande ist, die Weinsäure, ohne sich mit ihr zu verbinden, in die isomere, aber einbasische Isoweinsäure umzuwandeln, dass aber zweitens die Weinsäure dabei nicht vollständig, sondern nur partiell verändert wird.

In dieser Beziehung muss ich mich den Ansichten Wittstein's, der dieselben Erfahrungen gemacht hat, anschliessen.

Es könnte befremden, dass die Isoweinsäure, welche bekanntlich erst durch längeres Schmelzen der krystallisirten Weinsäure zwischen 160—170° erhalten wird, in diesem Falle schon bei einer weit niedrigeren Temperatur entstanden sei. Indessen ist dies nicht das einzige derartige Beispiel. Schon Frémy beobachtete, dass ein Gemisch von Zucker und Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur feucht wird und wies nach, dass dies auf einer Umwandlung der Weinsäure in Isoweinsäure beruhe.

5) Behandelt man Weinstein mit Borsäure bei Gegenwart von Wasser in der Siedehitze, so wird das schwer lösliche Kalisalz dadurch leicht löslich gemacht; es verliert die Eigenschaft zu krystallisiren und bildet getrocknet eine glasige Masse, welche sich in Wasser leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löst.

Nach Versuch 4 könnte man annehmen, dass das saure weinsaure Kali einfach durch Behandeln mit Borsäure in neutrales, leicht zerfliessliches, isoweinsaures Kali umgewandelt

werde und dass die Borsäure nur mechanisch beigemengt sei. Wäre dies aber der Fall, so müsste sowohl das Kali bei längerem Stehen der Lösung als saures metaweinsaures Kali niederfallen, als auch die Borsäure wieder vollständig abgeschieden werden.

Sämmtliche Verbindungen, welche aus der Weinsäure unter Mitwirkung der Borsäure erhalten werden, haben den Uebelstand, nicht zu krystallisiren. Will man daher von einer wirklich chemischen Verbindung reden, so muss alles etwa mechanisch Beigemengte auf irgend eine Weise entzogen werden. Hierzu bietet uns der Weingeist das beste Mittel; sowohl freie Weinsäure als frei Borsäure sind leicht in demselben löslich, ihre Salze dagegen unlöslich oder doch schwer löslich. Alle derartigen Verbindungen habe ich daher entweder aus der concentrirten wässrigen Lösung mit Weingeist gefällt, oder die feingepulverte Substanz wiederholt damit digerirt.

Um zu bestimmen, mit wie viel Borsäure sich der Weinstein zu verbinden vermag, wurden:

A. 37,6 Grm. Weinstein (1 Aeq.) und 24,8 Grm. krystallisirter Borsäure (2 Aeq.) in einem Kochfläschen mit 80 CC. Wasser übergossen und das Gemisch erwärmt. Beide lösten sich schnell auf, die Lösung wurde noch zwei Stunden im Sieden erhalten und dann erkalten gelassen. Nach einigen Stunden hatten sich Krystalle von Borsäure ausgeschieden, welche auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden.

Die filtrirte Lösung gab beim Verdunsten im Wasserbade einen syrupartigen Rückstand, den ich wiederholt und so lange mit Weingeist digerirte, als derselbe noch Borsäure, kenntlich an der grünen Flammenfärbung, entzog. Der Weingeist wurde dann bei gelinder Temperatur verdunstet und die zurückbleibende Borsäure mit der zuerst ausgeschiedenen vereinigt. Das Gewicht derselben betrug nach dem Trocknen 10,9 Grm. Von 24,8 Grm. Borsäure war also fast die Hälfte wieder abgeschieden, und da sich dieselbe leicht mit Wasser- und Weingeistdämpfen verflüchtigt, so lässt sich mit Recht annehmen, dass

die fehlenden 1,5 Grm. beim Kochen mit den Wasserdämpfen entwichen sind und dass 1 Aeq. Weinstein nicht mehr als 1 Aeq. Borsäure zu binden vermöge.

B. 75,2 Grm. Weinstein (2 Aeq.) mit 12,4 Grm. krystallisirter Borsäure (1 Aeq.) in 300 CC. Wasser gekocht, lösten sich selbst nach mehrstündigem Kochen nicht, sie wurden schliesslich durch vermehrten Wasserzusatz in Lösung gebracht und darauf bei einer Temperatur von -3° zwei Tage lang sich selbst überlassen. Es hatte sich eine beträchtliche Menge Weinstein in Form eines feinen Pulvers abgeschieden. Die klare Flüssigkeit wurde von dem Niederschlage getrennt, zur Hälfte eingedampft und von Neuem absetzen gelassen; auch hierbei erfolgte eine, obwohl geringere, Abscheidung von Weinstein. Schliesslich wurde die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke verdunstet, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen kalten Wassers vermischt und 8 Tage sich selbst überlassen. Es hatte sich wiederum Weinstein ausgeschieden. Sämmtliche Niederschläge wurden auf einem gewogenen Filter vereinigt, kalt ausgewaschen und bei 100° getrocknet; ihr Gewicht betrug 34,8 Grm. An der Hälfte des Weinstains fehlten mithin 2,8 Grm., welche entweder bei der Operation verloren gegangen oder noch von der Borsäure gebunden waren. In Anbetracht der geringen Differenz von 6% Weinstein glaube ich aber annehmen zu dürfen, dass die 12,4 Grm. Borsäure nur 37,6 Grm. Weinstein chemisch gebunden haben, die übrigen 2,8 Grm. aber mechanisch beigemengt waren und bei längerem Stehen der Lösung ebenfalls hätten abgeschieden werden können.

Es ergibt sich daher, dass sowohl 1 Aeq. Weinstein nicht mehr als 1 Aeq. Borsäure, als dass auch 1 Aeq. Borsäure nicht mehr als 1 Aeq. Weinstein chemisch zu binden vermag. Dieses Verhältniss wird durch die Untersuchungen von Duflos, Soubeiran und zum Theil durch diejenigen von Krug und Wittstein bestätigt.

6) Dieses Salz, welches also 1 Atom Kali, 1 Atom Borsäure und 1 Atom zweibasischer Weinsäure enthält, wird von

Duflos als ein neutrales oder richtiger basisches Salz bezeichnet, in dem 1 At. Metalloxyd durch 1 At. BO^3 vertreten ist.

Die früher erwähnten Untersuchungen H. Rose's legen so unwiderlegbar die Voraussetzung der Existenz der Borsäure mit basischem Charakter als eine irrige dar, dass es kaum noch weiterer Belege hiefür bedarf.

Krug*) nahm, um sich darüber zu vergewissern, eine Lösung von Brechweinstein $\left(\left. \begin{array}{c} \text{KO} \\ \text{SbO}^3 \end{array} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} \right)$, versetzte sie mit Borsäure, brachte letztere durch Kochen in Lösung und behauptete, als er sie beim Erkalten wieder herauskrystallisiren sah, dass die Borsäure unmöglich die Rolle einer Base spielen könne.

Meiner Ansicht nach ist dieses Beispiel etwas unglücklich gewählt, denn angenommen, die Borsäure wäre im Stande, in irgend einem Salze als Base zu fungiren, so wird sie doch immerhin einen viel weniger basischen Charakter haben als das Antimonoxyd, also letzteres nie aus seinen Verbindungen ausscheiden können.

Denselben Versuch stellte ich in umgekehrter Weise an. Eine concentrirte Lösung von Borsäureweinstein, den ich aus 1 Aeq. Weinstein und 1 Aeq. Borsäure bereitet hatte, und den wir immerhin als $\left. \begin{array}{c} \text{KO} \\ \text{BO}^3 \end{array} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ betrachten können, wurde mit frisch gefälltem Antimonoxyd versetzt und anhaltend gekocht. Nach etwa zweistündigem Kochen war das Antimonoxyd zum grossen Theile gelöst, die klare Flüssigkeit wurde von dem ungelösten Rückstande, der aus reinem Antimonoxyd bestand, getrennt und erkalten gelassen. Es schied sich keine Borsäure ab, ebenso wenig konnte ich freie Borsäure in der Lösung nachweisen und beim Verdunsten derselben im Wasserbade sowohl als im Exsiccator erhielt ich eine unkrystallinische, glasige Masse, welche zerrieben ein weisses Pulver darstellte, dem mit Weingeist weder Weinsäure

*) Archiv der Pharm. 55, p. 17.

noch Borsäure entzogen werden konnten. Das Salz war in Wasser leicht löslich, seine Lösung reagirte schwach sauer und gab beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff einen reichlichen Niederschlag von Schwefelantimon.

Wenn nun die Borsäure in dem Borsäureweinstein als Basis enthalten wäre, so hätte doch das schon basische Salz entweder kein Antimonoxyd chemisch binden oder doch mindestens freie Borsäure dafür abscheiden müssen. Da aber weder das Eine noch das Andere eingetreten war, so betrachte ich diesen Versuch als einen sicheren Beweis dafür, dass die Borsäure nicht als Base in den Verbindungen mit weinsäuren Salzen enthalten ist, sondern in irgend einer andern Beziehung zur Weinsäure steht.

7) 23,5 Grm. neutrales weinsaures Kali (1 Aeq.) wurden mit 18,6 Grm. krystallisirter Borsäure (3 Aeq.) in Wasser unter Kochen gelöst und darauf erkalten gelassen, worauf sich etwas freie Borsäure abschied. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen verdunstet und mit der vierfachen Menge absoluten Alkohol versetzt, wobei sich ein reichlicher pulverförmiger Niederschlag bildete, der wiederholt mit Weingeist digerirt und auf diese Weise von aller anhängenden Borsäure befreit wurde. Der zum Füllen und Digeriren verwendete Weingeist wurde bei mässiger Temperatur verdunstet und die zurückbleibende Borsäure getrocknet. Das Gewicht derselben betrug 5,5 Grm.; es war also nahezu der dritte Theil der in Arbeit genommenen Borsäure wieder erhalten worden und die Verbindung bestand aus 2 At. Kali, 2 At.

Borsäure und 1 At. Weinsäure = $\left. \begin{matrix} \text{KO} \\ \text{KO} \end{matrix} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + 2\text{BO}^3$.

Da nun aber die 2KO die Weinsäure vollkommen gesättigt haben, so bleibt den ebenfalls chemisch gebundenen 2BO³ nur die Weinsäure, mit der sie in Action getreten sein können und da, wie Versuch 6 erwiesen, die Borsäure nicht als Base zu fungiren vermag, so ist die Annahme einer gepaarten oder Doppelsäure, aus Weinsäure und Borsäure bestehend, vollkommen gerechtfertigt.

Krug und Wittstein nehmen Beide in ihren Arbeiten über den Boraxweinstein eine eigenthümliche Doppelsäure, die Borweinsäure, an. Keiner der beiden Herren giebt aber ebenso wenig einen sichern Beleg für die Existenz, als eine Vorstellung von der Constitution dieser Säure an.

8) Die Lösung des mit Borsäure gesättigten neutralen weinsauen Kali's $\left\{ \begin{smallmatrix} KO \\ KO \end{smallmatrix} \right\} C^8H^4O^{10} + 2BO^3$ reagirt schwach sauer. Diess brachte mich auf die Vermuthung, dass vielleicht eine Verbindung der Borsäure mit Weinsäure als dreibasische Säure existire und aus der Weinsäure, ähnlich der Essig-schwefelsäure oder Bernsteinschwefelsäure, eine Säure mit gepaartem Radikale entstanden sei.

Der Vorgang wäre analog dem der Bernsteinschwefelsäure:

Bernsteinschwefelsäure.

Bei der Weinsäure müssten nun 2 Atome Borsäure mit 1 Atom zweibasischer Weinsäure in Action treten:

Dies würde die Formel einer dreibasischen Borweinsäure sein, in der wir ein Radikal (B^2O^4) annehmen müssten.

Um Gewissheit über die Existenz einer solchen Verbindung zu erlangen, löste ich 4,96 Grm. krystallisirter Borsäure, 6,0 Grm. krystallisirter Weinsäure und 8,28 Grm. reinen kohlsauren Kalis $= 3(KO, CO^2) + 2(BO^3) + (C^8H^4O^{10}, 2HO)$ in wenig Wasser, kochte einige Stunden hindurch und liess dann erkalten. Die Flüssigkeit reagierte stark alkalisch; sie wurde ziemlich weit eingedampft und in den Exsiccator gestellt. Freies kohlsaures Kali krystallisirte zwar nicht heraus, beim Uebergiessen des getrockneten glasartigen Rück-

standes mit verdünnten Säuren entstand aber sofort ein so lebhaftes Aufbrausen, dass es keinem Zweifel unterlag, ein grosser Theil des kohlen-sauren Kalis sei noch nicht gesättigt und die Hypothese einer dreibasischen Borweinsäure sei eine falsche; die Basicität der Weinsäure wird also in ihren Verbindungen mit der Borsäure nicht alterirt.

9) Um nun mit einiger Gewissheit entscheiden zu können, welche Stelle die Borsäure in den Salzen der Weinsäure einnehme, unterwarf ich die Verbindung:

der Analyse.

Die directe Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd gab mir Anfangs ungenaue Resultate, weil sich, wie ich bei näherer Untersuchung erkannte, neben zweifach borsau-rem Kali mehr oder weniger kohlen-saures Alkali gebildet hatte.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen, nahm ich die Wasser- und Kohlenstoffbestimmungen in zwei Verbrennungen vor; bestimmte das Wasser wie gewöhnlich in der einen und fand in der zweiten den Kohlensäuregehalt durch Verbrennen mit Kupferoxyd, dem ich etwa 5,0 Grm. krystallisirte Borsäure zugesetzt hatte. Die Borsäure wasserfrei zu machen und dann zu pulvern, hat seine Schwierigkeiten und giebt nie genaue Resultate, weil die wasserfreie Borsäure leicht Feuchtigkeit an der Luft anzieht, die Wasserstoffbestimmungen also stets ungenau werden müssten. Die Kohlensäure in einer zweiten Portion, ohne Rücksicht auf den Wassergehalt, zu bestimmen, empfiehlt sich daher meiner Ansicht nach am meisten.

Durch vorsichtiges Verkohlen und Glühen des Rückstandes bis zum Schmelzen wurde die Menge der organischen Substanz bestimmt und in dem zurückbleibenden einfach borsau-rem Kali der Gehalt an Alkali auf indirectem Wege gefunden, weil die Borsäure eine directe Bestimmung unmöglich macht. Das borsau-rem Kali wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit eingedampft und zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure bei 100° anhaltend getrocknet. Die zurückbleibende Salzmasse, bestehend aus Chlor-

kalium und freier Borsäure wurde wieder in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salpetersäure, um eine Fällung von Borsäure zu verhindern, angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Aus dem erhaltenen Chlorsilber wurde das Chlor berechnet und für dieses eine äquivalente Menge Kalium in Anrechnung gebracht. Frühere nach dieser Methode ausgeführte Analysen hatten mir bei der Bestimmung der Alkalien und alkalischen Erden in borsäuren Verbindungen stets genaue Resultate gegeben.

10) Die Substanz wurde bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann analysirt, es ergaben:

A. Wasserstoffbestimmung:

- 1) 1,029 Grm. Subst. = 0,088 Grm. HO = 0,0098 H = 0,95 % H.
- 2) 0,694 „ „ = 0,0575 „ „ = 0,0064 „ = 0,9 % „
- 3) 0,826 „ „ = 0,068 „ „ = 0,0075 „ = 0,9 % „

B. Kohlenstoffbestimmung:

- 1) 0,961 Grm. Subst. = 0,596 Grm. CO² = 0,1625 C = 16,9 % C.
- 2) 1,132 „ „ = 0,708 „ „ = 0,193 „ = 17,05 % „
- 3) 0,891 „ „ = 0,555 „ „ = 0,1512 „ = 17,0 % „

C. Kali- und Borsäurebestimmung.

1) 1,305 Grm. Subst. hinterliessen beim Glühen einen Rückstand von 0,763 Grm. = 58,5 %, welcher nach der oben angeführten Methode bestimmt, einen Gehalt von 0,4385 KO ergab, so dass für die Borsäure noch 0,3245 Grm. verbleiben. Dies Salz enthält demnach: 41,5 % organische Substanz, 13,6 % KO und 24,9 % BO³.

2) 0,946 Grm. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,556 Grm. = 58,75 %. In diesen waren 0,319 Grm. Kali enthalten, so dass der Borsäure noch 0,237 Grm. verbleiben. Die Verbindung enthält demnach 33,7 % KO, 25,05 % BO³ und 41,25 % organische Substanz.

Die Zusammenstellung sämtlicher Analysen ergibt:

	I.	II.	III.
Kali	33,6	33,7	—
Borsäure	24,9	25,05	—
Kohlenstoff	16,9	17,05	17,0
Wasserstoff	0,95	0,9	0,9.
Rest für Sauerstoff	23,65	23,3	—
	100.	100.	

Aus dieser procentischen Zusammensetzung folgt für die Verbindung die Formel: $2\text{KO}, 2\text{BO}^3, \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^8$.

Und die Berechnung nach dieser Formel giebt:

$\text{KO} = 33,8\%$, $\text{BO}^3 = 25,18\%$, $\text{C} = 17,2\%$, $\text{H} = 0,8\%$, $\text{O} = 23,02\%$.

Es war also, wie die Analysen beweisen, das neutrale weinsäure Kali beim Behandeln mit Borsäure nicht allein wasserfrei geworden, es hatten sich aus der Weinsäure noch 2 Atom Wasser ausgeschieden, an deren Stelle 2 Atom Borsäure getreten waren. Die Borsäure muss sich also in der That mit der Weinsäure zu einer Doppelsäure, der „Borweinsäure“ verbunden haben, und die Bildung des neutralen borweinsäuren Kali's ist in der Weise erfolgt:

11) Ferner, eine Lösung des oben erwähnten mit Borsäure gesättigten Weinsteins $\left(\left. \begin{array}{l} \text{KO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + \text{BO}^3 \right)$ wurde so lange mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali versetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgte oder, was dasselbe ist, 1 Aeq. neutralen weinsäuren Kali's wurde 1 Aeq. Borsäure zugefügt, die klare Lösung zur Trockne gebracht und mit Weingeist behandelt; es konnte weder freie Borsäure noch Weinsäure entzogen werden. Die Analyse dieses Salzes, genau in der oben angegebenen Weise ausgeführt, ergab nach dem Trocknen bei 120° einen Procentgehalt von:

	Kali.	Borsäure.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Bleibt für Sauerstoff.
I.	37,15	13,75	18,8	1,35	28,95
II.	37,2	13,7	18,9	1,3	28,9

Es ergibt sich hieraus die Formel: $2\text{KO}, \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^9, \text{BO}^3$, und die nach dieser Formel berechnete proc. Zusammensetzung zeigt:

KO = 37,3, BO³ = 13,9, C = 19,1, H = 1,2, O = 28,5 in 100.

In dieser Verbindung hatte also die Weinsäure 1 Atom Wasser aufgenommen; der Vorgang bei der Bildung des Salzes ist demnach:

12) Ein mit Borsäure gesättigter Weinstein, $\left(\frac{\text{KO}}{\text{HO}} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + \text{BO}^3 \right)$, eine Verbindung, die dem Borsäureweinstein, (Crème de tartre soluble) entspricht, ebenfalls der Analyse unterworfen, ergab einen Gehalt von:

	Kali.	Borsäure.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Bleibt für Sauerstoff.	
I.	21,7	16,1	22,3	2,0	37,9	%.
II.	21,85	16,2	22,35	1,9	37,7	%.

Die hieraus abgeleitete Formel würde sein: KO, BO³, C⁸H⁴O¹⁰ und die von Duflos aufgestellte Theorie von $\frac{\text{KO}}{\text{BO}^3} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ hätte ihre volle Berechtigung.

Allein, da wir in der vorhergehenden Analyse, Versuch II ein Salz: $\frac{\text{KO}}{\text{KO}} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \text{BO}^3$ kennen gelernt, so müsste doch, ausser den vielen schon früher angeführten Gründen, bei dieser Verbindung das Kali die Borsäure ausgeschieden, frei gemacht haben. Nichts berechtigt also dazu, der Borsäure in diesem sauren Salze eine andere Stelle als in dem neutralen anzuweisen und die einzig richtige Formel des mit Borsäure vollkommen gesättigten Weinstein ist:

Krug *) und Wittstein, **) welche ebenfalls die Existenz einer Borweinsäure annahmen, wollten neutrale und saure Salze der Weinsäure mit 2 Aeq. Borsäure kennen.

Man kann allerdings 2 Aeq. Borsäure mit 1 Aeq. Weinstein durch Kochen in Lösung bringen und erhält beim Verdunsten im Wasserbade eine glasige Masse, welche zerrieben, weit weniger hygroscopisch ist, als die übrigen bisher bespro-

*) Archiv der Pharm., Jahrg. 1848, 2.

**) Buchner's Repert., Bd. 106, p. 1.

chenen Präparate. Behandelt man jedoch dieses Pulver mit kaltem Wasser, so bleibt ein Theil der Borsäure entweder ungelöst zurück, oder es lässt sich doch freie Borsäure in der Lösung in Menge nachweisen und beim Fällen des Salzes mit Weingeist erhält man eine Verbindung, welche nur 1 Aeq. Borsäure auf 1 Aeq. Weinstein enthält. Wittstein sagt selbst, dass er beim Behandeln dieses Präparates mit Weingeist demselben etwas freie Borsäure hätte entziehen können und schreibt dies einer partiellen Zersetzung durch Weingeist zu. Die Untersuchungen von Duflos,*) von Soubeiran et Capitaine,**) die Resultate von H. Rose,***) nach welchen auf Zusatz von 1 Aeq. zweibasischer Weinsäure zu 1 Aeq. Borax die grösste Menge Borsäure abgeschieden wird, sowie der von mir angestellte Versuch 5,a beweisen entschieden, dass 1 Aeq. eines sauren weinsauren Alkali's nicht mehr als 1 Aeq. Borsäure chemisch zu binden vermag.

Die durch obige Analysen gewonnenen Resultate lassen nun 1) auf das Vorhandensein einer Doppelsäure, der Borweinsäure, schliessen, welche in den sauren und neutralen weinsauren Kalisalzen durch directes Zuführen der Borsäure erhalten wird, die indessen nur in den Salzen existirt, denn beim Behandeln der borweinsauren Salze mit stärkeren Säuren im Ueberschuss, zerfällt sie sofort in Borsäure und Weinsäure; sie beweisen uns aber 2) die Existenz zweier Säuren, mit zwei und einem Atom Borsäure, von denen die erste nur in neutralen, die zweite hingegen in neutralen und sauren Salzen auftritt und beweisen 3) dass die Aufnahme der Borsäure stets unter Abscheidung von 1 resp. 2 Atomen Wasser geschieht.

Zur Unterscheidung dieser beiden Säuren möchte ich die eine mit 1 Atom Borsäure $\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \text{ (BO}^3 \text{)}$: Monoborweinsäure, die mit 2 Atom Borsäure $\left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right) \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^8 \text{ (BO}^3 \text{)}_2$ aber Diborweinsäure nennen.

*) Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik, 1832.

**) Journal de Pharm. Bd. XXV, p. 24.

***) Poggendorff's Ann. Bd. 102.

Man könnte dies Verhalten der Borsäure zur Weinsäure als analog demjenigen bezeichnen, welches die Salpetersäure, einige Alkohol- und Säureradiale (z. B. in der Acetylweinsäure zuerst von Ballik*) dargestellt, der Aethyl-Acetylweinsäure etc.) zeigen. In diesen Säuren wird 1 oder 2 Atom Wasserstoff durch Untersalpetersäure, durch Alkohol- oder Säureradiale vertreten und man könnte hiernach z. B. die Diborweinsäure ähnlich der Dinitroweinsäure $C^8H^2(NO^4)^2O^{10} + 2HO$ betrachten als $C^8H^2(BO^2)^2O^{10} + 2HO$, also als eine Weinsäure, in der H durch ein Radical (BO^2) vertreten ist.

Es scheint mir eine derartige Hypothese jedoch wenig zulässig, denn das Verhalten der Borweinsäure ist wesentlich verschieden von dem der Nitroweinsäure; letztere zerlegt sich schon bei 30° unter Entwicklung von salpetriger Säure, Kohlensäure und Hinterlassung einer neuen Säure, der Tartronsäure, die Untersalpetersäure ist also wirklich als solche vorhanden. Die Salze der Borweinsäure können dagegen bis gegen 200° ohne Zersetzung erwärmt werden; und dann ist die Borsäure zu schwierig reducirbar, als dass man das Vorhandensein von BO^2 annehmen könnte. Ich glaube daher das Gesetz von der Bildung der Borweinsäure am richtigsten so auszudrücken, dass in den borweinsauren Salzen 1 oder 2 Atom Borsäure an Stelle von einem, resp. 2 Atomen Wasser der Weinsäure treten.

13) Da es mir nun daran lag, zu sehen, ob alle Metalloxyde fähig wären, borweinsaure Salze zu bilden, so habe ich nachstehend noch analoge Verbindungen darzustellen versucht, von diesen jedoch nur die einer genaueren Analyse unterworfen, welche mir dazu am geeignetsten schienen, mich bei den übrigen aber begnügt, zu untersuchen, ob den Präparaten durch Behandeln mit Wasser oder Weingeist entweder freie Borsäure oder Weinsäure entzogen werden konnte.

*) Journal f. p. Chemie, Bd. 74, p. 26.

- a) Saures monoborweinsaur. Natron $\left. \begin{matrix} \text{NaO} \\ \text{HO} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \\ (\text{BO}^3) \end{matrix}$
- b) Neutrales monoborweins. Natron $\left. \begin{matrix} \text{NaO} \\ \text{NaO} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \\ (\text{BO}^3) \end{matrix}$
- c) Neutrales diborweinsaur. Natron $\left. \begin{matrix} \text{NaO} \\ \text{NaO} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^8 \\ (\text{BO}^3)^2 \end{matrix}$

Die Natronsalze wurden wie die entsprechenden Kalisalze bereitet und zeigten eben dasselbe Verhalten, es konnte ihnen weder Weinsäure noch Borsäure entzogen werden und aus ihren wässrigen Lösungen konnten sie sämmtlich mit Weingeist als unkrystallinische Pulver gefällt werden.

- d) Monoborweinsaur. Natron-Kali $\left. \begin{matrix} \text{KO} \\ \text{NaO} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \\ (\text{BO}^3) \end{matrix}$

- e) Diborweinsaures Natron-Kali $\left. \begin{matrix} \text{KO} \\ \text{NaO} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^8 \\ 2(\text{BO}^3) \end{matrix}$

wurden durch Versetzen des Seignettesalzes mit 1 und 2 Atomen Borsäure erhalten.

f) Monoborweinsaures Ammoniak-Kali. Eine Lösung von saurem einfach borweinsauren Kali mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, giebt beim Verdunsten eine glasartige, leicht in Wasser lösliche Masse, welche mit Kali versetzt Ammoniak entwickelt und deren Lösung schwach sauer reagirt. Durch Weingeist wird das Salz aus seinen Lösungen gefällt. Es würde der Formel: $\left. \begin{matrix} \text{KO} \\ \text{H}^4\text{NO} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \\ (\text{BO}^3) \end{matrix}$ entsprechen.

Es geht aus diesem Verhalten der Alkalien hervor, dass sie sämmtlich im Stande sind, borweinsaurer Salze zu bilden, welche in Wasser sehr leicht löslich, daraus aber nicht krystallinisch erhalten werden können, in Weingeist aber fast unlöslich sind. Erst durch anhaltendes Trocknen bei etwas über 100° können diese Salze vollkommen wasserfrei erhalten werden.

g) Monoborweinsaurer Baryt. Chlorbaryum bringt in einer Lösung von borweinsaurem Kali sofort eine Fällung hervor, ohne dass Borsäure ausgeschieden wird.

Eine concentrirte, erkaltete Lösung von neutralem monoborweinsaurem Kali wurde so lange mit Chlorbaryumlösung ver-

setzt, als letztere noch einen Niederschlag erzeugte. Dieser wurde durch Decantiren getrennt und auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen. Weder in der decantirten Flüssigkeit, noch im Waschwasser gelang es mir, Borsäure nachzuweisen. Der pulverförmige Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und dann 1,10 Grm. der Substanz im Platintiegel geglüht. Diese verloren 0,445 Grm. = 40,5% organ. Substanz. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, er gab 0,806 Grm. schwefelsauren Baryt, welchem 0,509 Grm. = 46,3% BaO entsprechen.

Eine Verbindung $\begin{matrix} \text{BaO} \\ \text{BaO} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \\ (\text{BO}^3) \end{matrix}$ enthält nach d. Berechnung:
BaO 46,4%, BO³ 13,6%, org. Substanz 40,0%.

Gefunden wurden: BaO 46,3%, BO³ 13,2%, org. Substanz 40,5%.

Es lässt sich bei der Differenz der Borsäure annehmen, dass von ihr bei dem Glühen ein geringer Theil mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sei.

h) Diborweinsaurer Baryt. Eine erkaltete Lösung von neutralem diborweinsauren Kali wurde so lange mit Chlorbaryumlösung versetzt, als noch eine Fällung entstand. Die Flüssigkeit enthielt keine Borsäure. Der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, kalt ausgewaschen und wie bei g analysirt, ergab:

BaO = 45,4%, BO³ = 20,3%, organ. Subst. = 34,3%.

Nach der Formel: $\begin{matrix} \text{BaO} \\ \text{BaO} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^8 \\ (\text{BO}^3)^2 \end{matrix}$ hätte die Verbindung ergeben müssen:

BaO = 45,4%, BO³ = 20,3%, organ. Subst. = 34,0%.

Die borweinsauren Barytsalze sind in Wasser unlöslich, mit Weingeist lässt sich ihnen weder Borsäure noch Weinsäure entziehen, sie werden durch heisses Wasser nicht zerlegt und geben erst nach längerem Kochen eine geringe Abscheidung von Borsäure, sie zeigen auch unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation.

i) Borweinsaurer Kalk. Eine Lösung von borweinsauerm Kali giebt beim Versetzen mit Chlorcalcium oder salpetersauerm Kalk keinen Niederschlag, gleichviel, ob das Kali- oder das Kalksalz vorwaltet. Die Flüssigkeiten enthalten keine freie Borsäure. Nach längerem Stehen scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der aus weinsauerm oder vielleicht meta-weinsauerm Kalk besteht und keine Borsäure enthält; schneller erfolgt dieser Niederschlag durch Kochen der Lösung. Wird dieselbe mit Weingeist gefällt, so erhält man sowohl Chlorkalium als weinsaueren Kalk mit Borsäure im Niederschlage. Dasselbe Resultat erhielt ich bei der Anwendung von Aetzkalklösung. Eine Auflösung von Borsäure in Weinsäure giebt auf Zusatz von Kalkwasser oder kohlen-sauerm Kalk sofort einen Niederschlag von weinsauerm Kalk, während Weingeist in der decantirten Flüssigkeit eine Fällung von isoweinsauerm Kalk, der keine Borsäure enthält, hervor bringt. Krug*) wollte auf letztere Weise eine sich leicht zersetzende Lösung von borweinsauerm Kalk erhalten haben. Die Existenz eines borweinsaueren Kalksalzes, welches in Kali- und Kalksalzen leicht löslich und daher schwer zu isoliren ist, direct aber nicht erhalten werden kann, ist mir am wahrscheinlichsten. Vielleicht, dass weitere Versuche, die ich in dieser Richtung vorzunehmen gedenke, besseren Erfolg haben.

k) Borweinsaueren Kali-Baryt und borweins. Kali-Kalk habe ich durch Behandeln einer Lösung von saurem borweins. Kali mit den entsprechenden kohlen-saueren Salzen erhalten; beide sind in Wasser löslich, zersetzen sich aber bald unter Abscheidung von weinsauerm Baryt und weinsauerm Kalk.

l) Borweinsaures Kupferoxyd. Neutrales borweinsaures Kali mit schwefelsauerm Kupferoxyd versetzt, giebt keinen Niederschlag, die Flüssigkeit reagirt jedoch sauer und enthält freie Borsäure. Nach längerem Stehen scheidet sich ein weissblaues Pulver ab, welches nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, Kupferoxyd und Weinsäure, aber keine

*) Archiv der Pharm. 1848, 2, p. 20.

Borsäure enthält. Krug*) will auf diese Weise ein borweinsaures Kupferoxyd erhalten haben, welches als meergrünes Salz Spuren von Krystallisation zeigte. (Indessen glaube ich auf diese Angaben Krug's nicht zu viel Gewicht legen zu dürfen, da er selbst erklärt, dass Mangel an Zeit und den nöthigen Hilfsmitteln ihn verhindert hätten, die Versuche mit der gewünschten Genauigkeit auszuführen.)

Frisch gefälltes Kupferoxyd in eine Lösung von Borsäure mit Weinsäure eingetragen, löste sich anfangs bei mässigem Erwärmen mit Leichtigkeit auf, so lange die Flüssigkeit noch stark sauer reagirte. Sobald aber die Lösung nahe an der Neutralisation war, schied sich ein weissgrünes Pulver ab, welches aus weinsaurem Kupferoxyd ohne Borsäure bestand, während sämmtliche Borsäure in der überstehenden Flüssigkeit enthalten war. Dies beweist doch nur, dass das weinsaure Kupferoxyd in überschüssiger Weinsäure löslich ist, ein borweinsaures Kupferoxyd aber nicht existirt.

m) Borweinsaures Bleioxyd. Eine Lösung von diborweinsaurem Kali giebt mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt einen voluminösen weissen Niederschlag. Dieser wurde durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, auf dem Filter kalt ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und bei 100° getrocknet. Die decantirte Flüssigkeit sowohl als das Waschwasser enthielten freie Borsäure.

1,642 Grm. des getrockneten Salzes der Analyse unterworfen, ergaben:

$\text{PbO} = 60,6\%$, $\text{BO}^3 = 6,9\%$, org. Substanz = 32,5%.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{matrix} \text{PbO} \\ \text{PbO} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^2\text{O}^8 \\ (\text{BO}^3)^2 \end{matrix}$ müsste enthalten:

$\text{PbO} = 54,8\%$, $\text{BO}^3 = 17,2\%$, org. Substanz = 28,0%.

Die geringe Menge Borsäure, welche die Analyse des Salzes ergab, beweist zur Genüge, dass sich die Verbindung zersetzt hatte, oder vielmehr keine Borsäure chemisch gebunden hielt, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass letztere

*) Archiv der Pharm. 1848, Bd. 2, p. 28.

durch fortgesetztes Auswaschen vollständig hätte entfernt werden können.

n) Borweinsaures Silberoxyd. Eine erkaltete Auflösung von diborweinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt sofort einen reichlichen weissen Niederschlag, der durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt und bei abgehaltenem Lichte, da er anfang sich rothbraun zu färben, auf dem Filter schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier abgepresst wurde. Die Flüssigkeit enthielt freie Borsäure.

1,254 Grm. der bei mässiger Wärme getrockneten Substanz verloren beim Glühen 0,496 Grm. Der Rückstand bestand aus metallischem Silber und Borsäure. Beide wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt; das erhaltene Chlorsilber betrug 0,950 Grm., welchen 0,715 Grm. Ag oder 0,786 Grm. = 61,2% AgO entsprechen. Für die Borsäure bleiben nach Abzug der 0,715 Grm. Ag. noch 0,043 Grm. = 3,5% BO^3 . Die Verbindung enthielt demnach:

$\text{AgO} = 61,2\%$, $\text{BO}^3 = 3,5\%$, org. Substanz 35,3%.

Ein Salz von der Zusammensetzung $\left. \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{AgO} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^2\text{O}^8 \\ (\text{BO}^3)^2 \end{array}$ müsste aber enthalten:

$\text{AgO} = 55,8\%$, $\text{BO}^3 = 16,8\%$, org. Substanz = 27,4%.

Auch hier ist der Borsäuregehalt viel zu niedrig und das Salz kann nur als weinsaures Silberoxyd, dem etwas Borsäure mechanisch beigemennt ist, betrachtet werden.

o) Die eigenthümliche Uebereinstimmung, welche das Thallium in einigen Verbindungen z. B. dem Thalliumchlorür mit dem entsprechenden Bleisalze, in andern aber, z. B. dem Thalliumoxydul mit dem Kali zeigt, veranlasste mich, Versuche damit anzustellen. Das saure weinsaure Thalliumoxydul ist in Wasser schwer, das neutrale Salz dagegen leicht löslich, wie Carstanjen*) gezeigt hat; diese Salze verhalten sich also genau wie die weinsauren Kalisalze und ich führte die Versuche analog dem bei Kali angewandten Verfahren aus.

*) Journ. f. p. Chemie, Bd. 102, p. 140.

Eine Lösung von 2 Aeq. Borsäure und 1 Aeq. Weinsäure wurde so lange mit einer Auflösung von Thalliumoxydul, das mir von Herrn Geheimrath Erdmann bereitwilligst überlassen war, versetzt, als die Flüssigkeit noch sauer reagirte. Die Lösung enthielt keine freie Borsäure, zersetzte sich beim Kochen nicht und gab beim Behandeln mit Weingeist einen unkrystallinischen Niederschlag, welcher Thallion, Borsäure und Weinsäure enthielt. Die Lösung lieferte beim Verdunsten sowohl im Wasserbade als im Exsiccator eine glasige Masse, der ich mit Weingeist keine Borsäure entziehen konnte. Einer Analyse habe ich das leicht in Wasser lösliche Salz nicht unterworfen, glaube ihm aber nach dem chemischen Verhalten die Zusammensetzung des neutralen diborweinsäuren Thalliumoxyduls zuschreiben zu können.

14) Schliesslich versuchte ich noch, den Aether der Borweinsäure darzustellen. 2 Aeq. Borsäure wurden mit 1 Aeq. Weinsäure in der nöthigen Menge absoluten Alkohol gelöst und in diese mässig erwärmte Lösung so lange trockenes Salzsäuregas geleitet, als letzteres noch absorbirt wurde. Zur Entfernung der Salzsäure wurde die Lösung mit Bleioxyd geschüttelt und dann durch Destillation bei 30° von dem beigemischten Chloräthyl befreit. Der Rückstand bildete eine gelbgefärbte, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von ziemlich hohem specifischen Gewicht.

Ein Theil derselben wurde mit ihrem gleichen Volumen Wasser vermischt, wodurch eine klare Lösung entstand, alsdann das doppelte Volumen Aether zugesetzt, geschüttelt und der abgeschiedene Aether abgehoben. In diesem war nur sehr wenig Weinsäure und Borsäure nachzuweisen und die Destillation bei 25° gab einen ganz unbedeutenden Rückstand.

Eine zweite Portion wurde bei vorsichtig gesteigerter Temperatur der Destillation unterworfen; bei constant 80° ging der grösste Theil derselben als eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche mit intensiv grüner Flamme brannte, keine Weinsäure enthielt und sicher reiner Borsäureäther war. Der gelbgefärbte Rückstand in der Retorte hatte einen eigenthümlichen Geruch und gab beim

Behandeln mit Wasser und Aether einen Weinsäureäther, welcher nur Spuren von Borsäure enthielt.

Ein dritter Theil der Flüssigkeit gab beim Verdunsten bei 30—40° einen gelben syrupartigen Rückstand, welcher im Exsiccator bald warzenförmige Krystalle ausschied. Diese, zwischen Fliesspapier abgepresst, enthielten Borsäure, Weinsäure und brannten mit leuchtender grüner Flamme.

Ueber die Existenz eines Borweinsäureäthers wage ich jetzt noch nicht zu entscheiden; es ist wahrscheinlich, dass derselbe existirt, möglich aber auch, dass er nur ein Gemenge von Weinsäureäther mit Borsäureäther ist. Jedenfalls hoffe ich, dass weitere Versuche, die ich darüber anzustellen gedenke, näheren Aufschluss geben werden.

Borsäureweinstein.

(Crème de tartre soluble.)

Dieses schon mehrfach erwähnte officinelle Präparat der französischen Pharmacopöe ist, wie die Untersuchungen von Duflos, Soubeiran, Krug und Wittstein, sowie meine oben angeführten Versuche (5 A und B) beweisen, eine gesättigte Verbindung von 1 Aeq. Weinstein und 1 Aeq. Borsäure.

Duflos, Soubeiran und viele Lehrbücher betrachten denselben als $\left. \begin{matrix} \text{KO} \\ \text{BO}^3 \end{matrix} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$. Dass eine Verbindung der Borsäure mit basischen Eigenschaften nicht existirt, haben H. Rose, Wittstein und meine Versuche (6.) hinlänglich dargethan. Krug und Wittstein, welche Beide eine Borweinsäure voraussetzten, stellten nun die Gleichung auf:

Beide betrachten das zweite Glied der Verbindung $\text{KO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ als wasserfrei, als tartral- oder isoweinsaures Kali, und da in der That nach Versuch 4. die Borsäure Weinsäure in die isomere Isoweinsäure umzuwandeln vermag, so lässt sich gegen diese Betrachtungsweise nichts einwenden.

Dagegen kann das erste Glied KO , $(2\text{BO}^3, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10})$ unmöglich als wasserfreies saures diborweinsaures Kali angesehen werden, denn 1. ist die Diborweinsäure zweibasisch und vermag 2. nur neutrale Salze zu bilden. Es müsste demnach der Verbindung mit Weingeist Borsäure entzogen werden können. Dies geschieht aber nicht, sondern es werden nach zwölfstündigem Behandeln nur Spuren von Kali, Borsäure und Weinsäure von demselben aufgelöst, ein Beweis, dass das Salz nicht absolut unlöslich in Weingeist ist. Aber auch das zweite Glied könnte nicht wohl als isoweinsaures Kali existiren, denn die Lösungen des isoweinsauren Kali's scheiden beim Stehen nach einiger Zeit saures metaweinsaures Kali ab. Die Lösung des Borsäureweinsteins geht aber eher in vollständige Zersetzung über, als dass sich ein Kalisalz ausscheidet.

Die Versuche 11. und 12. haben gezeigt, dass die Weinsäure bei Gegenwart von Alkali 1 Atom Borsäure aufzunehmen und dafür 1 Atom Wasser auszuschcheiden vermag. Diese Säure, welche ich Monoborweinsäure genannt habe, ist im Stande, zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale zu bilden. Es lässt sich hieraus die Constitution des Borsäureweinsteins mit Leichtigkeit ableiten.

Der Borsäureweinstein ist also „saures monoborweinsaures Kali.“

Wird die Lösung dieses Salzes mit neutralem weinsauren Kali versetzt, so erfolgt unter Bildung des neutralen borweinsauren Salzes eine Fällung von Weinstein. Die ausgeschiedene Menge entspricht aber nicht genau der durch Rechnung gefundenen und dies erklärt sich leicht dadurch, dass der Borsäureweinstein einen Theil des Weinsteins in isoweinsaures Kali umwandelt, dessen Fällung als saures metaweinsaures Kali erst nach einiger Zeit und partiell erfolgt.

Der Borsäureweinstein bildet gut ausgetrocknet und zerrieben ein leicht lösliches weisses Pulver, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht, ohne aber zu zerfliessen.

Boraxweinstein.

(Tartarus boraxatus oder Kali tartaricum boraxatum Ph. Germ.)

Es ist zunächst nöthig, den Gehalt eines mit Weinstein vollständig gesättigten Präparates zu ermitteln, d. h. zu bestimmen, wie viel Weinstein 1 Aeq. Borax chemisch zu binden vermag, da hierüber noch die grössten Meinungsverschiedenheiten herrschen.

Duflos betrachtet den Boraxweinstein zusammengesetzt aus 1 Aeq. Borax und 3 Aeq. Weinstein, nach der Eingangs dieser Arbeit erwähnten Formel als:

Das erste Glied entspricht, wenigstens seinen Bestandtheilen nach, dem Borsäureweinstein. Existirt daher ein solches Doppelsalz, so muss es sich doch nothwendiger Weise auch direct aus 2 Aeq. Borsäureweinstein und 1 Aeq. Seignettesalz darstellen lassen.

21,4 Grm. Borsäureweinstein (2 Aeq.) und 9,4 Grm. Seignettesalz (1 Aeq.) wurden jedes für sich in möglichst wenig Wasser gelöst, die erkalteten Lösungen filtrirt und mit einander vermischt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich ein nicht unbeträchtlicher Bodensatz gebildet; die überstehende Flüssigkeit wurde decantirt und im Wasserbade zur Hälfte eingedampft, nach mehrtägigem Stehen hatte sich am Boden eine krystallinische Kruste abgeschieden. Die abfiltrirte Lösung wurde dann von Neuem zum Theil verdunstet, zur Abscheidung bei Seite gestellt und dieses so lange fortgesetzt, als noch eine Abscheidung erfolgte. Schliesslich wurde die Lösung zur Syrupdicke eingedampft und nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen kalten Wassers angerührt. Sofort entstand eine milchige Trübung und nach einigen Stunden hatte sich ein pulverförmiger Niederschlag gebildet. Sämmtliche Niederschläge wurden auf einem gewoge-

nen Filter vereinigt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Ihr Gewicht betrug 4,373 Grm., und sie bestanden aus reinem sauren weinsäuren Kali. In dem zweiten Gliede des Duflos'schen Boraxweinsteins, den 9,4 Grm. Seignettesalz, sind 1,6 Grm. Kali und 4,4 Grm. Weinsäure enthalten, welche zusammen 6,0 Grm. Weinstein bilden, ausgeschieden wurden aber nur 4,373 Grm., also nahezu $\frac{3}{4}$ von 1 Aeq. Weinstein.

64,2 Borsäureweinstein (2 Aeq.) und 28,2 Grm. Seignettesalz (1 Aeq.) genau in der oben angegebenen Weise behandelt gaben einen Niederschlag von 14,912 Grm. Weinstein. In 28,2 Grm. Seignettesalz sind enthalten 24,29 Grm. KO und 13,2 Grm. wasserfreie Weinsäure, welche im Stande sind, mit 0,84 Wasser 18,33 Grm. (1 Aeq.) Weinstein zu bilden, von diesen waren 14,912 Grm., also etwa $\frac{5}{6}$ abgeschieden worden.

Bei der Wichtigkeit, welche die Feststellung einer vollkommen gesättigten Verbindung hat, wiederholte ich den Versuch noch öfter, aber immer mit gleichem Erfolge. Es gelang mir nie, den dritten Theil des Kalis als Weinstein, also 1 Aeq. $\left. \begin{smallmatrix} \text{KO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$ vollkommen abzuschneiden, die Menge betrug stets nur $\frac{4}{5}$ bis $\frac{7}{8}$ eines Mischungsgewichts.

Zur endgiltigen Entscheidung der Sättigungscapacität des Borax wurden 19,1 Grm. (1 Aeq.) zweifach borsäuren Natrons und 56,4 Grm. (3 Aeq.) Weinstein mit 300 CC. Wasser mehrere Stunden hindurch gekocht, alsdann, da der Weinstein zum Theil noch nicht gelöst war, so viel Wasser zugefügt, um eine klare Lösung zu erzielen. Das Ganze wurde darauf noch einige Stunden gekocht und dann in die Kälte gestellt. Nach zwei Tagen hatte sich ein ganz beträchtlicher Niederschlag gebildet. Die Flüssigkeit wurde nun wie oben partiell eingedampft und absetzen gelassen, der syrupartige Rückstand alsdann fast zur Trockne gebracht und erkalten gelassen. Dieser wurde dann mit 150 CC. kalten Wassers in Lösung gebracht und acht Tage bei Seite gestellt, es hatte sich von Neuem ein, wenn auch geringerer Bodensatz gebildet. Sämmtliche Niederschläge wurden auf einem Filter

gesammelt, kalt ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das Gewicht betrug 16,5 Grm. Von dem dritten Theile des in Arbeit genommenen Weinstein = 18,8 Grm. waren also 16,5 Grm. ausgeschieden worden. Die fehlenden 2,3 Grm. kann man wenigstens zum Theil in den 180 CC. Flüssigkeit gelöst betrachten, um so mehr, als sich bei noch längerem Stehen derselben wiederum Spuren einer Fällung zeigten, und es lässt sich ohne Fehler annehmen, dass 1 Aeq. Weinstein ausgeschieden wurde, und 1 Aeq. Borax nicht mehr als 2 Aeq. Weinstein chemisch gebunden enthält.

Zur weiteren Operation stellte ich mir nun einen Boraxweinstein aus 1 Aeq. Borax und 2 Aeq. Weinstein dar, dessen Lösung selbst nach wochenlangem Stehen nichts absetzte.

Wackenroder hat, wie schon früher erwähnt, für den Boraxweinstein das Verhältniss von 2 Aeq. Borax zu 5 Aeq. Weinstein aufgestellt und daraus die in der Einleitung besprochene Constitution abgeleitet, in welcher complicirten Formel er der Borsäure einen basischen Character zuschreibt. Abgesehen von dieser irrigen Annahme, genügt schon die Differenz in dem Mischungsverhältnisse, um von einem weiteren Eingehen auf dessen Theorie abzusehen. Man kann allerdings durch vermehrten Wasserzusatz noch mehr Weinstein in Lösung bringen, der wahrscheinlich in isoweinsaures Kali umgewandelt wird; beim Eindampfen erhält man ihn aber fast vollständig wieder.

Krug und Wittstein hatten dasselbe Verhältniss von 1 : 2 aufgestellt und dem Boraxweinstein nach der Gleichung:

Ich habe gegen diese Constitution dasselbe wie beim Borsäureweinstein einzuwenden. Ein wasserfreies saures diborweinsaures Natron existirt nicht, wäre solches in der Verbindung vorhanden, so müsste derselben durch Behandeln mit Weingeist Borsäure entzogen werden können; nach sechs-

stündiger Digestion mit Weingeist hatte das Präparat aber nur unwägbare Mengen von Kali, Natron, Borsäure und Weinsäure an denselben abgegeben. Zweitens ist doch die Borweinsäure sicher eine stärkere Säure als die Weinsäure und würde dem neutralen weinsäuren Kali gewiss die Hälfte seines Kali's entziehen, um ein neutrales Salz zu bilden.

Zur Analyse wurde das Salz sehr fein zerrieben und bei 120° mehre Tage hindurch bis zum constanten Gewicht getrocknet.

a) Wasserstoffbestimmung.

1) 1,231 Grm. Subst. mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,188 HO = 0,0209 H = 1,6% H.

2) 1,163 Grm. Subst. gaben 0,167 Grm. HO = 0,0186 Grm. H = 1,7%.

b) Kohlenstoffbestimmung.

Die Verbrennung wurde auch hier, wie schon früher, um die Bildung von kohlensaurem Alkali zu verhindern, mit Kupferoxyd, dem etwas Borsäure zugesetzt war, ausgeführt.

1) 1,346 Grm. Subst. gaben 1,045 CO² = 0,285 Grm. C oder 21,16%.

2) 0,972 Grm. Subst. gaben 0,756 CO² = 0,2061 Grm. C = 21,2%.

Zur Bestimmung der Menge organischer Substanz wurde das Salz im Tiegel vorsichtig gegläht und gegen Ende der Operation zur Vertreibung der Kohlensäure eine gewogene Menge wasserfreier Borsäure zugesetzt. Es verloren dabei:

1) 2,471 Grm. des Salzes = 57,1% organ. Substanz.

2) 2,105 „ „ „ = 56,9% „ „

Die Verbindung enthält also im Mittel 1,65% H, 21,18% C und 57,0% organische Substanz, so dass für den Sauerstoff 34,17% übrig bleiben.

Das im Platintiegel zurückgebliebene Salz, dessen Menge 43% beträgt, besteht aus Kali, Natron und Borsäure und zwar ergibt sich aus den in Arbeit genommenen Materialien das Verhältniss von 2 Atom Kali, 2 At. Borsäure und 1 At. Natron von selbst, eine Analyse ist also nicht erforderlich. In diesen 43% sind nach der Berechnung enthalten: Kali

20,7%, Natron 6,8%, Borsäure 15,5% und der Boraxweinstein besteht aus:

$$\text{KO} = 20,7\%, \text{NaO} = 6,8\%, \text{BO}^3 = 15,5\%, \text{C} = 21,18\%, \text{H} = 1,65\%, \text{O} = 34,17\%.$$

Nach dieser procentischen Zusammensetzung enthält das Salz: 2 KO, NaO, 2 BO³, C¹⁶, H⁷, O¹⁹.

Es lassen sich nach dem früher gezeigten Verhalten der beiden bekannten Borweinsäuren verschiedene Formeln für den Boraxweinstein aufstellen.

Namentlich diese letztere Betrachtungsweise gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man die leichtere Löslichkeit des sauren weinsäuren Natrons in Betracht zieht; indessen habe ich ein Salz, in dem das Natron durch Kali ersetzt war, dargestellt und gefunden, dass die Löslichkeit der Verbindung in keiner Weise alterirt war. Die zweite Gruppe könnte nun ferner aus neutralem isoweinsäuren Alkali bestehen, wäre dies aber der Fall, so müsste doch bei längerem Stehen der Lösung wenigstens ein Theil als saures metaweinsäures Kali oder Natron niederfallen; da dies aber nicht der Fall ist, so glaube ich die Anwesenheit von isoweinsäurem Alkali und die Zulässigkeit obiger beiden Formeln verneinen zu müssen.

Nach den Versuchen 11 und 12 ist die Monoborweinsäure fähig, neutrale und saure Salze zu bilden; versuchen wir, dies auf den Boraxweinstein anzuwenden, so erhalten wir:

Beide Formeln sind gleichberechtigt, doch würde ich der letzteren den Vorzug geben, weil anzunehmen ist, dass das

Kali als stärkere Basis eher ein saures Salz gebildet hat, als das Natron. Beide Gruppen dieses Doppelsalzes lassen sich getrennt darstellen, die erste ist monoborweinsäures Kali-Natron, die zweite aber saures monoborweinsäures Kali, der schon häufig erwähnte Borsäureweinstein.

Der Vorgang bei der Bildung des Boraxweinsteins ist nach dieser Theorie folgender:

Das Natron giebt seine 2 Atome Borsäure an je 1 Atom Weinstein ab und tritt selbst mit einem Atom Weinstein zu einem neutralen Salze zusammen, welches mit dem sauren Kalisalze ein Doppelsalz bildet.

Es hat diese Betrachtungsweise vor allen übrigen nicht nur den Vorzug der grössten Einfachheit, sie hat auch die meiste Wahrscheinlichkeit für sich, denn es werden alle Erscheinungen durch sie erklärt.

Wird die Lösung des Boraxweinsteins mit Mineralsäuren versetzt, so entsteht keine Fällung, weil von dem ersten Gliede der Verbindung, dem neutralen Salze, die Hälfte des Alkali's mit der Säure ein lösliches Salz bildet und ebenfalls leicht lösliches und beständiges saures borweinsäures Alkali zurücklässt, während der zweite Theil, das saure Salz, gar nicht alterirt wird. Erst bei vermehrtem Säurezusatz entsteht unter vollständiger Zersetzung eine Abscheidung von Borsäure und Weinstein. Auf Zusatz von Weinsäure muss aber aus demselben Grunde schwer lösliches, saures weinsäures Alkali gefällt werden. Neutrales weinsäures Kali bringt in einer Lösung von Boraxweinstein nach einiger Zeit eine Fällung von Weinstein hervor, weil das zweite Glied des Doppelsalzes:

dem neutralen weinsäuren Salze die Hälfte seines Kali's entzieht. Dieser Niederschlag ist natürlich nicht so beträchtlich als beim Borsäureweinstein, denn der Borax-

weinstein besteht nur etwa zur Hälfte aus saurem borweinsäuren Kali.

Als letzten wichtigen Beweis für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise will ich noch hinzufügen, dass nach der von mir aufgestellten Formel die gesättigte Verbindung von 1 Aeq. Borax mit 2 Aeq. Weinstein vollkommen erklärt wird; ein anderes Verhältniss ist unzulässig, denn wenn man auch durch vermehrten Wasserzusatz noch mehr Weinstein zu lösen vermag, so wird derselbe bei weiterer Behandlung doch wieder vollständig ausgeschieden.

Die aus vorstehenden Versuchen gewonnenen Resultate führen zu folgenden Schlüssen:

1) Eine directé Verbindung oder Vereinigung der Borsäure mit der Weinsäure findet nicht statt, wohl aber wird letztere durch die Einwirkung von Borsäure in die isomere einbasische Isoweinsäure umgewandelt.

2) Die Annahme Duflos', dass die Borsäure in ihren Verbindungen mit den weinsäuren Salzen als Base auftrete, ist eine irrige; die Borsäure trägt in diesen Salzen nicht den Character einer Base, sondern ist mit der Weinsäure zu einer Doppelsäure, der Borweinsäure vereinigt. Diese Borweinsäure ist jedoch nur in ihren Salzen bekannt und lässt sich nicht isoliren.

3) Die Borweinsäure entsteht bei der Einwirkung der Borsäure auf weinsäure Alkalien, wobei 1 oder 2 Aeq. HO der Weinsäure durch 1 resp. 2 Aeq. BO^3 , unter Bildung von Monoborweinsäure und Diborweinsäure, substituiert werden. Die Monoborweinsäure vermag neutrale und saure Salze, die Diborweinsäure dagegen nur neutrale Salze zu bilden.

4) Die Alkalien haben in hohem Grade die Eigenschaft, leicht lösliche borweinsäure Verbindungen einzugehen, die alkalischen Erden bilden schwerlösliche oder unlösliche Salze und den schweren Metallen scheint die Fähigkeit, sich mit der Borweinsäure zu vereinigen, gänzlich zu fehlen.

5) Der Borsäureweinstein ist eine gesättigte Verbindung von 1 Aeq. Borsäure mit 1 Aeq. Weinstein. Es ist saures monoborweinsaures Kali =

6) Der Boraxweinstein ist eine gesättigte Verbindung von 1 Aeq. Borax mit 2 Aeq. Weinstein. Er besteht aus einem Doppelsalze von monoborweinsäurem Kalinatron mit saurem monoborweinsäurem Kali, welchem die Formel: $\begin{array}{c} \text{KO} \} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \\ \text{NaO} \} \text{BO}^3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{KO} \} \text{C}^8\text{H}^3\text{O}^9 \\ \text{HO} \} \text{BO}^3 \end{array}$ entspricht.

Dieser erste bekannte Fall von der Substitution des HO in organischen Säuren durch Borsäure macht es wahrscheinlich, dass andere organische Säuren, namentlich die der Weinsäure so nahestehenden Aepfelsäure und Bernsteinsäure, ein ähnliches Verhalten zeigen. Die Resultate von Versuchen, die ich darüber anzustellen gedenke, werde ich mir erlauben, später mitzutheilen.

Ueber das Sennepikrin;

von H. Ludwig und R. Stütz in Jena.

Bereits im Sommer 1864 berichteten wir über diesen Bestandtheil der alexandrinischen Sennesblätter (Archiv der Pharmacie Juli—Augustheft 1864. II. R. Bd. 119. S. 42), doch konnten wir damals bloss qualitative Versuche mittheilen, welche mit demselben ausgeführt wurden, da die geringe Menge, die davon erhalten worden war, keine eingehenderen Untersuchungen damit zuliess. In Folgendem theilen wir nun die Resultate mit, welche weitere, im Winter 1867/68 damit ausgeführte Versuche ergeben haben.

Zuerst sei nochmals kurz die Darstellung des Bitterstoffes erwähnt, welche im Sommer 1867 von R. Stütz im Laboratorium des Herrn Dr. Mirus hier ausgeführt wurde:

Das spirituöse Extract von $6\frac{3}{4}$ Pfund Folia Sennae alexandrin., welches im Laufe einiger Jahre bei der Bereitung