Die Rechnung ist nach der Formel $C^{18}H^{12}O^9$, welche das Atomengewicht = 2350,75 giebt.

Die Analyse der freien Säure ergab:

Kohlenstoff	.	.	.	61,89
Wasserstoff	.	.	.	4,21
Sauerstoff	.	.	.	33,90
				100.

Dieses stimmt mit der Zusammensetzung der wasserhaltigen Japonsäure überein, und beweist, dass die Rubinsäure für sich, im ungebundenen Zustande, nicht bestehen kann, sondern auf Kosten der Luft in dieselbe Säure übergeht, welche die Katechusäure bei Behandlung mit ätzendem Kali an der Luft und in der Wärme liefert.

Durch Behandeln mit schwachem Königswasser geht die Katechusäure in ein rostgelbes Pulver über, was ein noch näher zu untersuchender, von den angeführten aber verschiedener Stoff ist.

Wird die Katechusäure ferner in vielem Wasser gelöst, so dass sich beim Erkalten nichts ausscheidet, bleibt die Lösung mehre Wochen lang an der Luft stehen, und wird endlich in der Wärme verdunstet, so erhält man eine trockne rothe extractartige Masse, die in Wasser leichtlöslich ist, also nicht Rubinsäure seyn kann, und ebenfalls noch näher zu untersuchen ist.

Ueber die Aetherarten mit organischen nicht flüchtigen Säuren;

von
Guerin-Varry.

Annales de Chim. et de Phys. LXII. 55.

Die Aether mit unorganischen und organischen flüchtigen
Arch. d. Pharm. II. Reihe. IX. Bds. 3. Hft. 17

Säuren sind der Gegenstand tiefer Studien gewesen und jetzt sehr bekannt, nicht so ist es mit den Aetheren mit nicht flüchtigen organischen Säuren, wie die Geschichte derselben zeigt.

Thenard fand bei Behandeln von Alkohol mit Citronsäure und Apfelsäure, durch Hülfe von Schwefelsäure, dass mit jeder dieser Säuren eine öartige, geruchlose Materie entstand, schwerer als Wasser, schwerlöslich in demselben, leichtlöslich in Alkohol, und durch Alkalien in Alkohol und Citronsäure oder Apfelsäure zersetzbar, und bei der Operation nicht sich verflüchtigend. Weinstein säure auf dieselbe Weise behandelt, lieferte eine Flüssigkeit, woraus sich durch Wasser keine öartige Flüssigkeit abscheiden liess. Er betrachtet das letzte Produkt als ein Gemenge von Sulfovinat und Tartrovinat von Kali, oder des ersten Salzes und Weinsteinäther.

Plisson und Henry erhielten durch Behandeln von Alkohol mit Chinasäure eine feste Zusammensetzung, die sie als Chinaäther betrachten, der nach ihnen viel Analogie mit dem Weinsteinäther Thenard's hat.

Pelouze erhielt durch Erhitzen eines Gemenges von Citronsäure, Alkohol, Salzsäure und Aether zwischen 50 bis 60° C. Citronäther. Es scheint aber, als wenn die Aetherbildung nicht immer statt findet. Malagutti hat kürzlich Schleimsäureäther bereitet im krystallinischen Zustande, indem er Alkohol und in Schwefelsäure aufgelöste Schleimsäure einer mässigen Temperatur aussetzte.

Man sieht hieraus, dass unsere Kenntnisse über die Aetherarten mit organischen nicht flüchtigen Säuren noch sehr beschränkt sind. Ich habe mich bemüht, zur Ausfüllung dieser Lücken etwas beizutragen. Meine Arbeit besteht aus zwei Theilen. Der erste handelt über die Wirkung der Weinstein- und Paraweinsteinsäure auf den Alkohol, der andere von der Wirkung derselben Säure auf den Holzgeist.

I. Theil.

§. 1.

Wirkung der Weinsteinssäure auf den Alkohol.

Trommsdorff fand vor geraumer Zeit, dass die Weinsteinssäure aus einer heissen Auflösung in absolutem Alkohol beim Einengen und Erkalten nicht wieder krystallisire. Die mit Kreide behandelte Flüssigkeit gab ihm weinstein-sauren Kalk, und eine Flüssigkeit, die Weinsteinssäure, Alkohol und Kalk enthielt.

Dieser Versuch und die ätherbildende Wirkung der Oxalsäure auf Alkohol, ohne Zwischenkunft von Schwefelsäure, führten mich auf die Vermuthung, dass ich Weinsteinäther oder Tartroweinsäure, ohne eine unorganische Säure anzuwenden, würde erhalten können.

Bei mässigem Kochen löste ich ein Theil Weinsteinssäure in ihrem gleichen Gewichte absoluten Alkohol bei mässiger Wärme in einem Destillirapparate auf, erhielt die Auflösung sechs Stunden lang in einer Temperatur von 65 bis 70°, und theilte die syropsartige Masse dann in zwei Theile. Den einen Theil behandelte ich mit vielem Wasser, in der Hoffnung, Weinsteinäther zu haben, erhielt aber keine genügenden Resultate. Der andere Theil wurde mit seinem vierfachen Volum Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Es entstand weinsteinsaurer Baryt, der abfiltrirt wurde; die Flüssigkeit wurde bei 40 und 50° eingengt, es schied sich noch etwas weinsteinsaurer Baryt ab, worauf sie dem freiwilligen Verdunsten überlassen wurde. Sie lieferte schöne Krystalle von tartroweinsäurem Baryt. Die Erhitzung der alkoholischen Solution der Weinsteinssäure liess man sechs Stunden lang währen, in der Absicht, dass sich viel Tartroweinsäure bilden sollte, aber die zur Auflösung

der Weinsteinsäure in kochendem Alkohol nöthige Zeit ist hinreichend, um Tartroweinsäure zu bilden.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Weinsteinsäure sich in Tartroweinsäure verwandelt, liess mich vermuthen, dass die Bildung derselben schon bei gewöhnlicher Temp. vor sich gehen möchte, was auch der Versuch bestätigte.

Die vorstehenden Thatsachen beweisen, dass die Tartroweinsäure eine ätherbildende Kraft besitzt, die von der der Schwefelsäure nicht sehr verschieden seyn kann; denn nach Magnus bildet sich die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. nur durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Alkohol, und letzter muss absolut seyn, will man viel erhalten.

Bemerkungen. Wenn man Alkohol mit Weinsteinsäure sättigt, bei einer Wärme selbst unter 100° C., so erhält man stets eine gelblich gefärbte syrupsartige Flüssigkeit, nimmt man die Sättigung in der Kälte vor, so ist die Auflösung nie gefärbt.

Da die Gegenwart einer energischen Base oder ihres Carbonats in einigen Fällen die Bildung einer Säure in einer Verbindung veranlassen kann, in welcher solche zuvor nicht vorhanden war, so wollte ich mich überzeugen, ob die Tartroweinsäure in der alkoholischen Solution als gebildet vorhanden sey. Einen Theil reine Weinsteinsäure löste ich in einem Theil absoluten Alkohol durch leichtes Kochen auf, die Auflösung wurde 60° bis 70° ausgesetzt, bis $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit überdestillirt waren. Der syrupsartige Rückstand hatte alle Charaktere der Tartroweinsäure, ohne Spuren von Weinsteinsäure zu enthalten. Nach Verdünnen mit Wasser erhielt man daraus durch spontanes Verdunsten Krystalle von Tartroweinsäure.

Die Tartroweinsäure bildet sich also durch die blosse Reaction der reagirenden Elemente, und ist nicht das ¹Re-

sultat der Wirkung einer Base auf die saure Flüssigkeit. Durch die Sättigung mit Baryt bilden sich immer auch weinsteinsaurer Baryt, ein Salz, welches schwerlöslicher und beständiger ist als das Tartrovinat. Statt die Bildung der Tartroweinsäure zu befördern, strebt der Baryt vielmehr sie zu zerstören, indem er sie in Weinsteinsäure und Alkohol zerlegt.

Das wirkliche Vorhandenseyn der Säure in den weinsteinsäuren Alkohol nach dem Kochen, beweiset auch, dass, wenn man das festgewordene Produkt in einer beliebigen Menge Wasser auflöst, dasselbe auf das polarisirte Licht mit einer Energie wirkt, die grösser ist, als die der Weinsteinsäure ursprünglich, so dass also die Moleküle dieser letztern eine Modifikation erleiden mussten durch ihre Verbindung mit dem Alkohol oder seinen Elementen.

§. 2.

Tartroweinsäure.

Man stellt dieselbe dar durch Zersetzen einer Auflösung von tartroweinsaurem Baryt mit Schwefelsäure. Man filtrirt die Flüssigkeit durch ein gereinigtes Filter und verdunstet in der Leere, bis der feste und krystallinische Rückstand keinen Gewichtsverlust mehr erleidet.

Die Tartroweinsäure ist schön weiss, geruchlos, von einem zuckrigen, angenehm sauren Geschmack, krystallisirt in zugespitzten Prismen mit schiefer Basis, ist schwerer als Wasser und sehr hygroskopisch.

In Wasser und Alkohol ist sie leichtlöslich, in Aether unlöslich; sie brennt mit einer der des Alkohols ähnlichen Flamme, und riecht dabei wie brennende Weinsteinsäure. Wird sie sechs Stunden lang mit der 40fachen Menge Wasser gekocht, so zerfällt sie in Alkohol und Weinsteinsäure.

Bei 30° C. wird sie weich, bei 90° ist sie in vollem

Fluss wie ein dünner Syrup, ihre Flüssigkeit vermehrt sich bis zu 140° , wo sie anfängt, Dämpfe zu entwickeln, die bei 165° so häufig sind, dass man glauben möchte, die Flüssigkeit sey im Kochen. Es gehen Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas über und bei 180° findet man in der Retorte eine Säure, die der sehr gleicht, welche Braconnoï erhielt, durch augenblickliches lebhaftes Erhitzen der Weinsteinssäure. Bei 200° erhielt man ausser den bemerkten Produkten ein flüchtiges Oel und eine dem Brenzessiggeist analoge Flüssigkeit. Als Rückstand bleiben Kohle, Brenzweinsteinsäure und eine ölige Materie.

In einer verdünnten Auflösung der Weinsteinssäure, die der Luft bei 25° C. ausgesetzt ist, bildet sich Schimmel und in der syrupsartigen Flüssigkeit entstehen Krystalle der unveränderten Säure.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure giebt sie Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

In Schwefelsäure von 66° löst sie sich ohne Gasentwicklung. Beim Erhitzen giebt die Auflösung Essigsäure, Kohlensäure, Schweflichtsäure, Kohlenwasserstoff und Spuren von Weinöl.

Zink und Eisen lösen sich in der Säure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; auf Zinn übt sie weder in der Wärme noch in der Kälte eine Wirkung aus. Wird von einer Auflösung der Säure tropfenweise in Barytwasser gegossen, so entsteht ein Niederschlag, der sich mit Annäherung der Neutralität der Flüssigkeit vermindert; im neutralen Zustande ist die Flüssigkeit noch trübe; fährt man mit dem Zusatz der Säure fort, so erscheint der Niederschlag wieder. Dieses letzte Resultat ist dem Verhalten der Weinsteinssäure ganz entgegen. In allen Fällen löst Salpetersäure den Nie-

erschlag auf, aber weit schwerer wenn ein Ueberschuss von Tartroweinsäure vorhanden ist.

Strontianwasser wird durch die Säure in keinem Fall präcipitirt.

Mit Kalkwasser giebt sie einen Niederschlag, der sich im Säureüberschuss wieder auflöst.

In neutralem essigsaurem Blei bewirkt sie kleine in der Säure unlösliche, in Salpetersäure lösliche Prismen, die getrocknet glänzend weiss sind. In concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber bewirkt sie einen Niederschlag, der im Säureüberschuss unlöslich ist.

Diese Charaktere lassen die Säure leicht von der Weinsäure unterscheiden.

0,75 Säuren geben durch die Analyse 1,108 Kohlensäure und 0,383 Wasser. 1 Säure lieferte 1,481 Kohlensäure und 0,521 Wasser.

Dieses giebt für die Zusammensetzung:

	I.	II.	Rechnung	
Kohlenstoff . .	40,85	40,95	40,91	C ¹²
Wasserstoff . .	5,66	5,77	5,56	H ²⁰
Sauerstoff . .	53,49	53,28	53,53	O ¹²
	100.	100.	100.	

Beide Analysen stimmen überein mit der rationellen Formel, 2 At. wasserleere Weinsäure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser; dieses letzte wird entfernt, wenn man die Säure mit Silberoxyd verbindet.

Ich bemerke, dass dieses die erste Säure dieser Art, die im krystallisirten Zustande analysirt worden ist.

§. 3.

Tartrovinat.

Die Tartrovinat sind löslich in Wasser und schwerlöslich in concentrirtem Alkohol, in verdünnten lösen sie sich leicht. Sie krystallisiren im Allgemeinen in ausgezeichneten

Formen. Sie besitzen ein fettes Anfühlen und brennen mit einer Flamme, die der des Alkohols ähnlich ist.

In der Wärme schmelzen die Alkali-Tartrovinate zwischen 195 u. 215°C. , einige Grade stärker erhitzt werden sie zersetzt, unter Entwicklung von Wasser, Alkohol, Essigäther, Essigsäure, wenig flüchtigem Oel, Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, unter Hinterlassung von Kohle und Pyrotartrat, wenn die Hitze nicht zu stark war.

Durch langes Kochen in Wasser, werden sie in Alkohol und saure Tartrate verwandelt.

Mit Alkalien bei 160 bis 170° behandelt, entwickeln sie Alkohol, Essigäther und eine ölige äusserst bittere Materie.

Die Analyse dieser Verbindungen beweist, dass man sie nicht als Salze, worin der Alkohol als Base, betrachten kann.

Die Tartrovinate kann man darstellen mittelst Weinsteinsäure, Alkohol und ein Carbonat, oder durch Doppelzersetzung.

Mit Ausnahme des tartroweinsäuren Silbers, welches wasserleer ist, enthalten alle, die ich untersuchte, Krystallwasser, was man ihnen in der trocknen Leere entziehen kann. In den neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base, wie 11 zu 1 . Krystallwasserfrei kann man die betrachten, als bestehend aus 2 At. wasserleerer Weinsteinsäure, 1 At. Aether und 1 At. Basis. Sie haben folglich eine ganz gleiche Zusammensetzung, wie die von Marchand und Liebig kürzlich studirten Sulfovinat.

Tartroweinsaurer Baryt. Dieses Salz bildet schöne büschelförmig zusammengeläufte Krystalle, deren Krystallsystem das schiefe rhomboidale Prisma ist. Die Winkel liessen sich wegen mangelhafter Ausbildung der Krystalle nicht bestimmen. Zuweilen erhält man es in perlmutterglänzenden

rhomboidalen Blättchen. Es ist weiss, geruchlos, und schmeckt bitterlich.

100 Wasser von 26° lösen 38,12 Salz und 127,64 bei 100° C. In Alkohol und wasserleerem Holzgeist ist es unlöslich und schwerlöslich in Alkohol von 95°.

Bei 190° wird das Salz weich, schmilzt bei 200° und entwickelt dann einen Alkohol- und Aethergeruch. Die Analyse ergab:

	Analyse	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	27,56	27,69	C ¹²
Wasserstoff . . .	4,22	4,14	H ²²
Baryt	28,78	28,89	Ba O
Sauerstoff . . .	39,44	39,28	O ¹³
	100.	100.	

Die rationelle Formel für das Salz ist hiernach: C⁸ H⁸ O¹⁰, C⁴ H¹⁰ O, Ba O + H⁴ O², oder: C⁴ H⁴ O⁵, Ba O + C⁴ H⁴ O⁵, C⁴ H¹⁰ O + H⁴ O².

In der trocknen Leere verliert das Salz 7,15% Wasser, was 2 Atomen entspricht.

Für das Aequivalent der Tartroweinsäure resultirt aus der Analyse die Zahl 2130,20 aus der rationellen Formel folgt die Zahl 2129,57.

Den trocknen tartroweinsäuren Baryt kann man ansehen als gebildet aus 2 At. wasserleerer Weinsteinssäure, 1 At. Aether und 1 At. Baryt. Seine Zusammensetzung entspricht ganz der des schwefelweinsäuren Baryts.

Die Tartroweinsäure in dem getrockneten Barytsalze ist endlich:

Kohlenstoff . . .	43,07	C ¹²
Wasserstoff . . .	5,27	H ¹⁸
Sauerstoff	51,66	O ¹¹

Die Formel C¹² H¹⁸ O¹¹ kann man auch stellen C⁸ H⁸ O¹⁰, C⁴ H¹⁰ O, welches ein Bitartrat des Aethers darstellte.

Tartroweinsaures Kali. Dieses Salz ist weiss, geruchlos, schmeckt kaum bitter, krystallisirt in rhomboidalen Prismen von 124° und 56° , mit Abstumpfung auf der scharfen Kante von $112^\circ 30'$. 100 Wasser von 23° lösen 105,83 Salz und von 100° jedes Verhältniss. In der Kälte ist es unlöslich in Alkohol von 95° und in wasserleerem Holzgeist; kochender absoluter Alkohol nimmt nur Spuren davon auf.

Bei 200°C. wird es weich und fliesst bei 205° .

Die wässrige Auflösung dieses Salzes setzt bei mässiger Wärme und Luftzutritt doppelt weinsteinsaures Kali ab, und es bildet sich Alkohol. Der Niederschlag wird durch langes Kochen vermehrt. Man kann dieses Salz darstellen durch Zersetzen von tartroweinsaurem Baryt mit einem schwachen Ueberschuss von schwefelsaurem Kali, Verdampfen des Filtrats zur Syrupsconsistenz, Auflösen in Alkohol, um den Rückhalt von schwefelsaurem Kali zu entfernen und freiwilliges Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Versuch	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	32,20	32,38	C^{12}
Wasserstoff . . .	4,44	4,40	H^{20}
Kali	20,78	20,83	KO
Sauerstoff	42,58	42,39	O^{12}
	100.	100.	

Die rationelle Formel dafür ist: $\text{C}^8 \text{H}^3 \text{O}^{10}$, $\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{O}$, $\text{KO} + \text{H}^2 \text{O}$. Nach dieser Formel enthält das Salz $3,97 \frac{9}{10}$ Krystallwasser, der Versuch gab $4 \frac{9}{10}$.

Die Tartroweinsäure giebt mit Kali auch ein alkalisch reagirendes Salz, welches in 8seit. mehrfach zugespitzten Prismen krystallisirt, und deren Disposition eine schiefe Basis anzuzeigen scheint.

Tartroweinsaures Natron. Es ist weiss und krystallisirt in rhomboidalen und rectangulären Blättchen. Es wird wie

das Kalisalz dargestellt und besteht aus 1 At. Säure, 1 At. Base und $2\frac{1}{2}$ At. Wasser.

Tartroweinsaurer Kalk. Krystallisirt in weissen, lamellenartigen rectangulären Prismen, geräth bei 130° C. in wässrigen, bei 210° in feurigen Fluss, und wird bei 215° zersetzt. Er wird wie das Barytsalz bereitet und enthält 5 At. Krystallwasser.

Anderthalbtartroweinsaures Kupferoxyd. Es ist blau, efflorescirend, krystallisirt in nadelförmigen, seidenglänzenden, verworren gruppirten Prismen. Es wird durch Kupferoxyd und Tartroweinsäure in mässiger Wärme erhalten und enthält 6 Atome Wasser.

Tartroweinsaures Silberoxyd. Es ist weiss, krystallisirt in Prismen, und ist schwerlöslich in Wasser, im Lichte wird es erst röthlich, dann braun. Bei 100° C. wird es zersetzt, sowohl trocken als in wässriger Auflösung.

Zur Darstellung giebt man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber in eine concentrirte Auflösung von tartroweinsaurem Baryt oder -Kali, mit Beachtung eines Ueberschusses des letzten. Es schlägt sich eine Menge prismatischer Krystalle nieder. Der Niederschlag muss mit kaltem Wasser ausgewaschen und unter Ausschluss des Lichts getrocknet werden, in einer Temp. die 50° nicht überschreitet. Er hält dann kein Wasser mehr zurück. Die Analyse ergab:

	Versuch	Theorie	
Silberoxyd . . .	40,44	40,53	1 At.
Säure . . .	59,56	59,47	1 —
	100.	100.	

Das Mischungsgewicht der Säure ist hiernach 2137,91.

Tartroweinsaures Ammoniak. Es wird dargestellt durch genaues Sättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak, und freiwilliges Verdunsten der Auflösung. Es bildet feine seidenglänzende rhomboidale Prismen.

§. 4.

Wirkung der Paraweinsteinsäure auf den Alkohol.

Die Beziehung der Paraweinsteinsäure zur Weinsteinsäure machten es interessant, auch die Wirkung erster auf den Alkohol zu erforschen. Ich wandte reine schöne Krystalle an. Die Krystalle sind schiefe Prismen, und grosse durchscheinende Rhomben. Der Winkel zweier Flächen ist 110° , die Neigung der Basis auf eine dieser Flächen ist $106^\circ 50'$ und auf die andere Fläche 129° . Die Krystallform ist in Bezug auf die Winkel wenigstens sehr verschieden von der der Weinsteinsäure.

Da die Paraweinsteinsäure in Alkohol schwerlöslicher ist als die Weinsteinsäure, so muss man wenigstens 4 Th. Alkohol anwenden auf einen Theil Säure. Man hört zu erhitzen auf, wenn die Flüssigkeit bei Syrupsconsistenz nach Erkalten nichts mehr absetzen lässt, man verdünnt sie mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, und nach Verdampfen bei 50 bis 60° setzt man sie der Luft aus und behandelt weiter wie oben bei der Weinsteinsäure angeführt worden ist.

Paratartroweinsäure.

Diese Säure ist weiss, geruchlos, schmeckt etwas mehr zuckerig als die Tartroweinsäure, krystallisirt in dieser ähnlichen Prismen, ausgenommen dass die Base geneigter ist gegen die Achse bei der Tartroweinsäure als bei der Paratartroweinsäure.

Sie hat keine merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht, nicht mehr als die Paratartroweinsäure. Gegen Wasser, Alkohol, Aether und beim Erhitzen, gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Zink, Eisen und Zinn, so wie gegen Barytwasser verhält sie sich wie die Tartroweinsäure. Mit ihrem vierzigfachen Gewicht Wasser gekocht, zersetzt sie sich in Alkohol und Paraweinsteinsäure, die krystallisirt.

In Kalkwasser bringt sie einen im Ueberschuss der Säure unlöslichen, in Salpetersäure auflöslichen Niederschlag hervor. In Strontianwasser giebt sie einen im Ueberschuss der Säure löslichen Niederschlag, mit Kali einen pulverförmigen Niederschlag, wenn die Säure vorherrscht. In Natronlösung bewirkt sie einen opalinischen Niederschlag etwas vor dem Neutralwerden der Flüssigkeit, der sich mit der Menge der Säure vermehrt, und in kaltem Wasser unlöslich ist; eben so verhält sie sich gegen kohlensaures Natron. In schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Natron bringt sie auch nach 24 Stunden keinen Niederschlag hervor.

Essigsaures Blei und salpetersaures Silber, dieses in concentrirter Lösung, schlägt sie nieder, der Niederschlag aus letzter bildet dem tartroweinsäuren Silber ähnliche Prismen.

Die Analyse der Säure ergab:

	Versuch		Rechnung	
Kohlenstoff . .	38,77	38,54	38,95	C ¹²
Wasserstoff . .	5,91	5,94	5,83	H ²²
Sauerstoff . . .	55,32	55,52	55,22	O ¹³
	100.	100.	100.	

Die gemeine Formel $C^{12}H^{22}O^{13}$ lässt sich in die rationelle verwandeln $C^8H^8O^{10}$, $C^4H^{10}O + H^4O^2$, welches 2 Atome Paraweinsteinsäure, 1 Atom Aether und 2 At. Wasser giebt. Sie enthält also 1 Atom Wasser mehr als die Tartroweinsäure. Sie gleicht hierin der Paraweinsteinsäure, die auch 2 Atome Wasser enthält, während die Weinsteinsäure nur 1 At. enthält.

Paratartrovinate.

Von diesen gilt mit einigen Ausnahmen dasselbe, was von den Tartrovinaten gilt. Sie geben z. B. nicht so schöne Krystalle, und einige schliessen andere Verhältnisse von Krystallwasser ein als die entsprechenden Tartrovinat.

Paratartroweinsaurer Baryt. Dieser krystallisirt in

kleinen warzenförmig zusammengehäuften Prismen, und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom tartroweinsauren Baryt. Er ist weit löslicher im warmen als im kalten Wasser; in Alkohol von 95 $\frac{9}{10}$ und in wasserleerem Holzgeist ist er unlöslich. Die Analyse ergab:

	Versuch	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	27,62	27,69	C ¹²
Wasserstoff . . .	4,24	4,14	H ²²
Baryt	28,74	28,89	Ba O
Sauerstoff	41,40	39,28	O ¹³
	100.	100.	

Die rationelle Formel ist C⁸ H⁸ O¹⁰, C⁴ H¹⁰ O, Ba O + H⁴ O². Dieses giebt 6,80 $\frac{9}{10}$ Krystallwasser, der Versuch gab 6,95.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist dieselbe wie die des tartroweinsauren Baryts und die Paratartroweinsäure ist isomerisch mit der Tartroweinsäure.

Paratartroweinsaures Kali. Dieses ist weiss, schmeckt wie tartroweinsaures Kali, krystallisirt aber nicht so gut. Die Krystalle scheinen Prismen mit vierseitiger Basis zu seyn, deren Grundkanten mit sehr schiefen Flächen abgestumpft sind. Es besteht aus:

	Versuch	Rechnung
Kali	19,95	20,03
Säure	72,40	72,34
Wasser	7,65	7,63
	100.	100.

Paratartroweinsaures Silberoxyd. Es verhält sich ganz wie das Tartrovinat. 2 Gram. gaben 0,754 Gram. metallisches Silber, folglich 40,5 Silberoxyd für 100 Salz.

Das Atomengewicht der Paratartroweinsäure ist hiernach 2131,6 statt 2129,57, aus der Formel für das Barytsalz abgeleitet. Die Zusammensetzung ist dieselbe wie beim tartroweinsaurem Silberoxyde

Zweiter Theil.

Wirkung der Weinsteinsäure und Parawinsteinsäure auf den Holzgeist.

Die von Dumas und Peligot nachgewiesene Analogie zwischen Holzgeist und Alkohol bewog mich, die vorstehenden Versuche mit Holzgeist zu wiederholen. Da beide Säuren in dieser Flüssigkeit löslicher sind als in Alkohol, so wird der Holzgeist eher ätherificirt als letzter.

Tartromethylsäure.

Man kann sie eben so wie die Tartroweinsäure bereiten, es ist aber einfacher, nach Auflösen von 1 Theil Weinsäure in 1 Th. wasserleeren oder wasserhaltigen Holzgeist durch Wärme, die Flüssigkeit bei einer Temp. unter 100° C. zur Syrupsdicke einzuengen. Wenn die Destillation langsamer geht, versucht man, ob der Syrup keine Weinsäure mehr enthält, enthält er noch davon, so kohobirt man, oder setzt die Operation fort. Im Gegentheil löst man die Masse in der Hälfte ihres Gewichts Wasser, verdampft unter 100° C., und überlässt die sehr dicke Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Es setzen sich Krystalle von Tartromethylsäure ab, meistens aber besteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse, die man in der Leere trocknet.

Die Auflösung der syrupartigen Masse und Verdunstung hat zum Zweck, den Holzgeist gänzlich zu verjagen, wovon sonst immer ein Rückhalt bleibt.

Die Tartromethylsäure ist weiss, geruchlos, von saurem Geschmack, nicht süß wie die Tartroweinsäure, dichter als Wasser, krystallisirt in Prismen, ist hygroskopisch, leichtlöslich in Wasser, auch in Alkohol und Holzgeist, schwerlöslich in Aether, und brennt mit einer der des

Holzgeistes ähnlichen Flamme. Durch Kochen mit Wasser wandelt sie sich in Holzgeist und Weinsteinsäure um, doch etwas schwerer als Tartroweinsäure.

In der Hitze wird sie flüssig, giebt dann Wasser, Holzgeist, Methylenacetat und eine sehr dichte Flüssigkeit, in welcher ich die Gegenwart des Methylenoxalates, dessen Bildung mir unter diesen Umständen möglich schien, nicht nachweisen konnte.

Wird eine Auflösung der Methylsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so bleibt eine Masse von Krystallen zurück, die dieselbe Eigenschaft haben, wie die Säure vor ihrer Auflösung.

Gegen Eisen, Zink und Zinn verhält sie sich wie die Tartroweinsäure. Mit Baryt-, Kalk- und Strontianwasser bildet sie im Ueberschuss der Säure lösliche Niederschläge.

In Kalilösung giebt sie einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit wenig sauer ist. Er ist nicht körnig wie bei der Weinsteinsäure, und erscheint auch unter dem Mikroskop nicht krystallinisch. Auch mit Natron giebt sie einen reichlichen Niederschlag, so bald die Flüssigkeit sauer ist, er ist körnig aber nicht krystallisirt, unlöslich in einem Säureüberschuss, aber löslich in vielem Wasser.

In schwefelsaurem Kali und -Natron bringt sie keinen Niederschlag hervor; im essigsaurem Blei bewirkt sie einen anfangs flockigen, nachher bei Säureüberschuss pulverigten Niederschlag, in concentrirter salpetersaurer Silberlösung einen flockigen in Ueberschuss der Säure unlöslichen Niederschlag, der in Wasser ein wenig löslich ist. Ihre Zusammensetzung ist:

	Versuch	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	36,94	37,03	C ¹⁰
Wasserstoff . . .	4,88	4,83	H ¹⁶
Sauerstoff . . .	58,18	58,14	O ¹²
	100.	100.	

Dieses giebt die rationelle Formel: C³ H⁸ O¹⁰, C² H⁶

$O + H^2 O$, 2 At. Weinsteinsäure, 2 At. Methylenmonohydrat, und 1 At. Wasser.

Tartromethylsaure Salze.

Tartromethylsaures Kali. Man erhält es wie das Tartrovinat. Es ist weiss, geruchlos, krystallisirt in graden rechteckigen Prismen, ist in warmen Wasser leichtlöslicher als in kaltem, unlöslich in wasserleerem Holzgeist und Alkohol von 95 %.

Bei $150^{\circ} C$. wird es weich und gelblich, bei 130° entwickelt es weisse Dämpfe, bei 200° ist die Zersetzung in voller Thätigkeit, es entwickelt sich Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, Methylenacetat, Holzgeist, Essigsäure, Wasser und eine dickliche Materie; durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es zu Holzgeist und doppeltweinsteinsäurem Kali. Die Zusammensetzung ist:

	Versuch	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	23,72	23,79	C^{10}
Wasserstoff . . .	3,93	3,76	H^{15}
Kali	22,17	22,23	$K O$
Sauerstoff . . .	45,18	45,22	O^{12}
	100.	100.	

Hieraus ergibt sich die rationelle Formel: $C^8 H^8 O^{10}$, $C^2 H^6 O$, $K O + H^2 O$. Darnach enthält das Salz 4,23 % Krystallwasser, statt 4,20 nach dem Versuch. Das Atomengewicht der Tartromethylsäure ist nach dieser Formel 1951,73, was nahe mit der obigen, 1959,2 zusammentrifft.

Tartromethylsaurer Baryt. Dieses Salz ist von Dumas und Peligot analysirt worden. Sie fanden darin 1 At. Tartromethylsäure, 1 At. Baryt und 1 At. Wasser. Sie erhielten dasselbe durch Vermischen einer Auflösung von Baryt in Holzgeist mit Weinsteinsäure, ebenfalls in Holzgeist gelöst, und Auswaschen des Niederschlages mit wasserleerem Holzgeist.

Das Salz, welches ich untersuchte, wurde wie das Tartrovinat dargestellt, da es aber schwieriger krystallisirt, so wurde die Auflösung der freien Verdunstung überlassen; auch in gelinder Wärme erhält man oft nur eine syrupsartige Masse ohne Krystalle.

Der tartromethylsaure Baryt ist weiss, von bitterm Geschmack, krystallisirt in geraden mitunter zugespitzten Prismen; ist unlöslich in wasserleerem Holzgeist und Alkohol von 95°, löslicher in warmen als in kaltem Wasser, und zersetzt sich beim Kochen darin leichter als das Kalisalz.

Bei 150 bis 160° C. zersetzt er sich zu einer knoblauchartig riechenden dicken Flüssigkeit, die Holzgeist, Wasser, Methylenacetat und eine krystallisirte Substanz enthält, die leichtlöslich in Wasser, aber kein Methylenoxalat ist.

Paratartromethylsäure.

Sie wird wie die Tartroweinsäure, oder besser nach dem bei der Tartromethylsäure angegebenen zweiten Verfahren bereitet.

Sie ist weiss, geruchlos, schmeckt wie die Tartromethylsäure, krystallisirt in geraden rectangulären, an den Seitenkanten abgestumpften Prismen, die in rhombische Prismen übergehen; verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Aether in der Hitze, gegen Eisen, Zink und Zinn wie die Tartromethylsäure. Ihre wässrige Auflösung wird nicht durch freiwilliges Verdunsten an der Luft, aber durch Kochen zersetzt in Holzgeist und Paraweinsteinsäure.

In Barytwasser bringt sie einen im Ueberschuss der Säure und in Wasser löslichen Niederschlag hervor.

In Strontianwasser bewirkt sie einen in Säureüberschuss unlöslichen Niederschlag, der sich aber in viel Wasser auflöst.

Mit Kalkwasser giebt sie einen aus nadelförmigen Pris-

men zusammengehäuften Niederschlag, der in Säureüberschuss unlöslich ist. Mit Natron und kohlensaurem Natron giebt sie in keinem Fall einen Niederschlag, diese drei letzten Charaktere unterscheiden sie von der Tartromethylsäure.

Mit Kali giebt sie, wenn die Flüssigkeit sauer ist, einen Niederschlag, der in vielem Wasser löslich ist. In neutralem und basisch essigsaurem Blei bringt sie einen in Säureüberschuss unlöslichen Niederschlag hervor, in schwefelsaurem Kali giebt sie keinen Niederschlag, in concentrirter Auflösung von salpetersaurem Silber bewirkt sie weisse, in Säureüberschuss unlösliche Flocken.

Ihre Zusammensetzung ist:

	Versuch	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	35,08	35,11	C ¹⁰
Wasserstoff . . .	5,41	5,16	H ¹⁸
Sauerstoff . . .	59,51	59,73	O ¹³
	100.	100.	

Hieraus resultirt die rationelle Formel: $C^8 H^8 O^{10}$, $C^2 H^6 O + H^4 O^2$.

Die Zusammensetzung der Paratartromethylsäure ist der der Paratartroweinsäure also ganz analog.

Paratartromethylsaure Salze.

Paratartromethylsaures Kali. Es wird wie das tartroweinsäure Kali bereitet. Es ist weiss, geruchlos, krystallisirt in geraden Prismen, ist in warmen Wasser löslicher als in kaltem, unlöslich in Holzgeist und Alkohol von 95 %. Bei 100° C. wird es weich, bei 150° fängt es an zersetzt zu werden und giebt bei 200° dieselben Produkte wie das Tartromethylat. Durch langes Kochen in Wasser wird es zu Holzgeist und doppelweinsteinsaurem Kali.

Seine Zusammensetzung ist:

	Versuch	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	28,37	28,79	C ¹⁰
Wasserstoff . . .	3,89	3,76	H ¹⁶
Kali	22,25	22,23	K O
Sauerstoff	45,49	45,22	O ¹²
	100.	100.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist: C⁸ H⁸ O¹⁰, C² H⁶ O, K O + H² O, also dieselbe Zusammensetzung wie das Tartromethylat. 100 Salz enthalten nach der Formel 4,23 Krystallwasser, nach dem Versuch 4,25. Das Atomengewicht der Säure ist 1915,73, gefunden wurde 1948,71.

Paramethylsaurer Baryt. Er ist weiss, schmeckt wie tartromethylsaurer Baryt, krystallisirt in Prismen mit parallelogrammischer Grundfläche; enthält 4 Atome Krystallwasser, verliert davon 3 an der Luft, indem es opak wird.

Das nicht efflorescirte Salz wird bei 60° weich, giebt bei 100° C. Dämpfe aus, die sich zu krystallinischen Blättchen verdichten, schmelzt bei 105°, kömmt bei 120° ins Kochen, wird bei 175° gelblich und bei 205° zersetzt. Es giebt dabei eine Flüssigkeit, bestehend aus Wasser, Methylenacetat, Holzgeist und eine krystallinische Substanz, die man durch langsames Verdunsten erhält, und der bei 100° erhaltenen gleich zu seyn scheint. Das nicht efflorescirte Salz entwickelt diese Substanz erst bei 130—140°. Sie ist kein Methylenoxalat, wie man glauben möchte, vielleicht ein Methylenartarat, und bedarf noch einer genauern Untersuchung.

Der paratartromethylsaure Baryt ist weit leichtlöslicher in warmen als in kaltem Wasser, unlöslich in wasserleerem Holzgeist und in Alkohol von 95 %. Die Zusammensetzung ist :

	Versuch	Rechnung	
Kohlenstoff . . .	24,50	25,30	C ¹⁰
Wasserstoff . . .	3,38	3,29	H ¹⁶
Baryt	31,47	31,67	Ba O
Sauerstoff	40,65	39,74	O ¹²
	100.	100.	

Hieraus ergibt sich die rationelle Formel: $C^3 H^8 O^{10}$, $Ca H^6 O$, $Ba O + H^2 O$. 100 Salz enthalten hiernach 3,72 Krystallwasser, der Versuch ergab 3,80. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist dem Tartromethylat ganz analog.

Bemerkung. Man nimmt im Allgemeinen an, dass bei der Analyse eines Alkalisalzes mit organischer Säure ein basisches Carbonat entstehe, was einen Irrthum in der Bestimmung des Kohlenstoffs herbeiführt, bei den Alkalisalzen, die ich analysirt habe, habe ich gefunden, dass wenn ich eine Quantität Kupferoxyd anwandte; die das 184fache Gewicht der organischen Materie betrug, niemals ein Carbonat in der Verbrennungsröhre zurückblieb.

Schlüsse.

Die Weinsteinsäure und Parawinsteinsäure verwandeln den Alkohol in Tartro- und Paratartroweinsäure, und den Holzgeist in Tartromethyl- und Paratartromethylsäure. Diese Umwandlung findet in der Wärme sogleich statt, und in gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit.

Es ist kein so grosser Unterschied, als man gewöhnlich glaubt, zwischen der ätherbildenden Kraft der Weinstein- und Parawinsteinsäure gegen die der Schwefelsäure.

Da die Weinstein- und Parawinsteinsäure die Umwandlung des Alkohol- und Holzgeistes in Aether bewirken, ohne Zwischenkunft der Schwefelsäure, so glaube ich, dass dieses auch alle, selbst die schwächsten Säuren vermögen, wenn sie in Alkohol oder in Holzgeist löslich sind.

Die krystallisirte Tartroweinsäure kann vorgestellt werden durch 2 At. wasserfreie Weinsteinsäure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser oder als Bitartrat von Aether-Monohydrat. Die Paratartroweinsäure hat dieselbe Sättigungscapacität wie die Tartroweinsäure; sie enthält im krystallisirten Zustande nur 1 Atom Wasser mehr. Es ist bemerkenswerth, dass,

wie bei der Paraweinsteinsäure, der blosse Ueberschuss von einem Atome Wasser dem Produkte alle merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht nimmt.

Die Tartrovinate und Paratartrovinate, welche Krystallwasser enthalten, verlieren dasselbe in der trocknen Leere. In den getrockneten Salzen entspricht jede der Säuren zwei Atomen wasserleerer Weinsteinsäure und einem Atome Aether. Sie unterscheiden sich unter diesem Gesichtspunkte von den entsprechenden Sulfovinaten nur dadurch, dass in diesen die Weinsteinsäure durch Schwefelsäure ersetzt ist.

Die Tartromethyl- und Paratartromethylsäure entsprechen völlig der Tartro- und Paratartroweinsteinsäure, eben so die Salze dieser Säuren.

Diese Resultate bestätigen endlich auch die von Dumas und Peligot festgesetzte Analogie zwischen Holzgeist und Alkohol.

Beobachtungen über blaue Milch;

von

Henri Braconnot.

(Journ. de Chim. med. 2 Ser. II. T. 625. Auszug.)

Ueber die Natur der blauen Farbe, welche die Milch unter einigen Umständen zeigt, ist man noch nicht einig. Durch Herrn Dr. Lamouroux erhielt ich eine kleine Quantität eines solchen blauen Rahms. Die blaue Farbe ist fast so intensiv wie Ultramin.

In Bezug auf Robiquet's Ansicht, dass die blaue Farbe vom phosphorsauren Eisenoxydul herrühren möchte, verbrannte ich etwas des blauen Rahms, und erhielt eine weisse Asche, die Eisen enthielt, ohne Zweifel an Phosphorsäure