Ueber die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen; von Prof. Dr. Fehling.

1. Die Zusammensetzung der bernsteinsäuren Verbindungen.

Untersuchungen über die Bernsteinsäure sind schon öfter vorgenommen worden, namentlich hat Felix d'Arcet *) die Zusammensetzung dieser Säure im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande ermittelt, und man hat die von ihm gefundene Formel $C_4 H_2 O_3 + H O$ für die krystallisirte, $C_4 H_2 O_3$ für die wasserfreie Säure angenommen; diese Säure läßt sich in demselben Zustande isolirt darstellen, wie sie auch in den wasserfreien Salzen enthalten ist, ein Verhalten, welches die andern Säuren nicht zeigen, da die sogenannten hypothetisch trocknen Säuren sich in der Regel nicht isolirt abscheiden lassen.

Es schien mir deshalb von Interesse, die Verbindungen der Bernsteinsäure verschiedener Art näher zu studiren, eine Arbeit, für welche ich schon einige vorläufige Versuche im Jahr 1838 im Laboratorium in Gießen anstellte; doch wurden meine Untersuchungen seit der Zeit oft auf längere Zeit unterbrochen, und aus diesem Grunde hielt ich es für zweckmäßig, einen Theil der von mir bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate in einer Abhandlung über die Bernsteinunterschwefelsäure **) zu veröffentlichen.

Ich theile hier nun in dieser Fortsetzung meiner Arbeit weitere Resultate mit, Resultate, welche meistens schon vor Jahren erhalten wurden, deren Veröffentlichung ich aber bis jetzt verzögerte, eines Theils weil ich hoffte, manche Verbindungen und ihre Zersetzungsproducte noch näher untersuchen zu können, hauptsächlich aber, weil ich stets erwartete, immer noch schlagendere Thatsachen für meine Angaben und Ansichten anführen zu können.

*) Ann. de chim. et phys. 2 Ser. T. 58. p. 282.

**) Diese Ann. Bd. XXXVIII. S. 283.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchung so zusammengestellt hatte, daß sie zum Druck fertig waren, erhielt ich im Septemberheft 1843 dieser Annalen *) die Arbeit des Hrn. Doëpping über denselben Gegenstand. Diese Untersuchung des Hrn. Doepping erstreckt sich über die Verbindungen der Bernsteinsäure mit den eigentlichen Metalloxyden, und hier hat Hr. D. mehrere Salze untersucht, welche ich nicht dargestellt hatte; und deshalb ergänzen sich in dieser Hinsicht unsere Arbeiten gegenseitig. Für manche auch von mir untersuchten Salze hat Hr. Doepping in Folge der von ihm erhaltenen Resultate eine andere procentische Zusammensetzung angeführt, auch fand er bei diesen Salzen zum Theil ein anderes Verhalten, als ich es gefunden hatte. Obgleich der Unterschied in der Zusammensetzung meistens so bedeutend war, daß er nicht von Beobachtungsfehlern herrühren oder durch Nachlässigkeit bei der Analyse bedingt seyn konnte, so schien es doch wesentlich, die fraglichen Salze, von denen ich noch kleine Mengen hatte, einer wiederholten Untersuchung mit Aufmerksamkeit und Gewissenhaftigkeit zu unterwerfen, um sicher vor Irrthümern zu seyn. Ich muß gestehen, daß mir diese verschiedenen Differenzen in den von uns dargestellten Salzen nicht auffiel, da ich im Verlaufe meiner Arbeit öfter die Erfahrung gemacht hatte, daß unter scheinbar vollkommen gleichen Umständen, sich Salze von verschiedener Zusammensetzung bildeten, eine Erfahrung, welche mir viele Zeit und Mühe kostete, bis ich mich von der Richtigkeit derselben überzeugte, und diese Ursache trug wesentlich zur Verzögerung bei, da ich im Anfange die verschiedene Zusammensetzung von Salzen, die auf gleiche Art dargestellt waren, der Gegenwart fremder Stoffe zuschrieb; nur eine wiederholte Untersuchung der Säure, Elementaranalysen der Verbindungen, haben mich von der Thatsache überzeugt, daß die bernstein-

*) Bd. XI.VII. S. 253.

sauern Salze, unter scheinbar gleichen Umständen, mit Wasser verschiedenartige Verbindungen eingehen, verschiedenartig sowohl hinsichtlich der Menge des aufgenommenen Wassers, als hinsichtlich der Temperatur, bei welcher dieß Wasser fortgeht. Ich habe die Ursache, weshalb das eine Mal das eine Salz sich bildet, ein anderes Mal ein anders zusammengesetztes, theils in der Concentration der Flüssigkeit gesucht, theils in der Temperatur; besonders auch in dem Umstand, daß krystallisirte oder wasserfreie Säure zur Darstellung der betreffenden Verbindungen genommen wurde, doch habe ich die Ursache nicht bestimmt ermitteln können, und ich habe nie willkürlich das eine oder das andere Salz darstellen können; es ist daher sehr möglich, daß bei Wiederholung der Versuche Salze gefunden werden, die anders zusammengesetzt sind, als die von Hrn. Doepping oder von mir untersuchten.

Aus den angeführten Gründen war mir die Arbeit des Hrn. Doepping interessant, da hier sich wiederum manche Salze zeigten, welche anders zusammengesetzt waren, als die von mir dargestellten, und dieß diente mir dazu, die Erfahrung, hinsichtlich der verschiedenen Zusammensetzung gleicher Salze, zu bestätigen, doch begreife ich, daß Jemand, der nicht die Menge Salze darstellte, wie ich es that, diese Erfahrung nur mit Mißtrauen anzunehmen geneigt ist, denn wie gesagt habe ich selbst lange gezögert, diesen Umstand als richtig anzuerkennen. Ich habe, wie erwähnt, manche Salze, von welchen ich noch hatte, nochmals untersucht, nachdem mir Hrn. Doepping's Arbeit bekannt war, und diese Analysen habe ich mit * bezeichnet.

Zu meinen Untersuchungen verwandte ich käufliche sublimirte Bernsteinsäure, die ich durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure reinigte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem moschusartigen Geruch befreite; die Elementaranalyse überzeugte mich von der Reinheit der Säure. Diese Reinigungsmethode mittelst Salpetersäure ist gewiß die einfachste, führt

am schnellsten zum Ziel, und ist mit wenig Verlust verbunden. Die reine Bernsteinsäure konnte ich selbst durch längeres Erhitzen mit starker Salpetersäure nicht zersetzen, der Rückstand war wenigstens vollkommen reine Säure, auch durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und schwächerer Salpetersäure oder Salzsäure erlitt diese Säure keine Veränderung.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Bernsteinsäure ist nach d'Arret $= C_4 H_2 O_3$; bei der Berechnung der Verbindung ist die Atomzahl des Kohlenstoffs noch $= 76,435$ angenommen, da die meisten Resultate früher erhalten wurden, als durch neue Untersuchungen dießes Atomgewicht als zu groß erkannt ward; da die Verschiedenheit der Atomgewichte jedoch keinen Einfluss auf das aus den Analysen gezogene Resultat hat, so hielt ich das nochmalige Berechnen aller Versuche für überflüssig.

Die Basen, besonders die Alkalien, wurden als schwefelsaure Salze bestimmt, indem ich das zu untersuchende Salz in einen Platintiegel mit Alkohol und überschüssiger Schwefelsäure brachte, und dann mit Hülfe des Löthrohrs und einer Spirituslampe den Deckel bis zum Glühen erhitze, bis die Masse trocken und weiß war; nöthigenfalls wurde die Masse zum zweiten Mal auf gleiche Weise behandelt, und zuletzt mit der Argand'schen Spirituslampe so stark geglüht, daß alle überschüssige Schwefelsäure und alles Wasser verjagt ward. Diese Methode giebt ein schnelles Resultat, und da Filtriren, Auswaschen etc. hierbei nicht vorkommt, so sind damit manche Quellen, welche Fehler herbeiführen könnten, vermieden; ein Verlust durch Spritzen ist auch nicht zu befürchten, weil man von oben erhitzt, durch Glühen des Deckels. Bei manchen Salzen ist es zweckmäßig, sie zuerst zu verkohlen, und dann die Kohle durch Schwefelsäure zu verbrennen.

Ich werde nun in diesem ersten Theil meiner Arbeit nur die einzelnen Resultate der Untersuchung geben und dann in

einem zweiten Theil die allgemeinen Resultate zusammenstellen, um daraus die Schlüsse zu ziehen.

Bernsteinsaures Kali.

Die Säure verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Kali.

Neutrales bernsteinsaures Kali.

Beim Sättigen einer Lösung von Bernsteinsäure mit reinem kohlsaurem Kali und Abdampfen der neutralen Lösung, erhielt ich dünne rhombische Tafeln, ähnlich den Krystallen des chlorsauren Kalis. Diefs Salz ist leicht in Wasser löslich, ebenso in nicht zu starkem Alkohol, es ist luftbeständig.

Aus der Mutterlauge krystallisirte ein anderes Salz in nicht so deutlichen Krystallen, welches Feuchtigkeit aus der Luft anzog, ohne aber auch in längerer Zeit zu zerfließen.

Die ersten Krystalle gaben bei der Untersuchung folgende Resultate:

0,374 krystallisirtes Salz bei 100° getrocknet, verlor 0,018 Wasser.

Berechnet $2 (\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3, \text{KO}) + \text{aq.}$

		gefunden
Trocknes Salz	95,6	— 95,2
Krystallwasser	4,4	— 4,8
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

0,492 trocknes Salz gab 0,436 schwefelsaures Kali.

Berechnet $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3, \text{KO.}$

		gefunden
Säure	51,68	— 52,09
Kali	48,32	— 47,91
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

• 0,526 Salz verlor bei 100° = 0,022 Wasser = 4,2 pC.

Bei einer Temperatur von + 5° hatte das getrocknete Salz in 24 Stunden 0,002 Wasser wieder angezogen.

• 0,499 trocknes Salz gab 0,444 schwefelsaures Kali, entsprechend 48,1 pC. Kali. Mit Platinchlorid überzeugte ich mich, daß das Kali rein war.

Saures bernsteinsaures Kali.

Dieses Salz ist im lufttrocknen Zustande wasserfrei; es verlor längere Zeit, bis 100° erwärmt, kein Wasser.

1. 0,491 Salz gab 0,276 schwefelsaures Kali.

2. 0,406 „ „ 0,226 „ „
berechnet gefunden

		I.	II.
$\text{C}_8 \text{ H}_5 \text{ O}_7$	$= 69,96$	$69,70$	$69,91$
Kali	$= 30,04$	$30,30$	$30,09$
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00.

• 0,808 Salz verloren, nachdem es durch Pressen zwischen Papier getrocknet war, bei 100° nur 0,003 Wasser.

* 0,495 Salz, zwischen Papier getrocknet, gab 0,274 schwefelsaures Kali = 29,93 pC. Kali.

Uebersaures bernsteinsaures Kali.

Löst man das vorige Salz in noch eben so viel Säure, als es schon enthält, so krystallisirt dieses Salz beim Erkalten.

0,466 krystallisiertes Salz verlor bei 100° = 0,045 Wasser:

0,488 „ „ gab 0,147 schwefelsaures Kali.

	berechnet	gefunden
$\text{C}_{16} \text{ H}_{10} \text{ O}_{14}$	$= 74,75$	$74,11.$
Kali	$= 16,05$	$16,24$
3 Aeq. Krystallwasser	$= 9,20$	$9,65$
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Um mich zu überzeugen, daß nur 2 Aeq. Hydratwasser vorhanden waren, nahm ich die Elementaranalyse des Salzes vor. Hierbei habe ich nach Redtenbacher angenommen *), daß

*) Diese Annalen Bd. XXXV. p. 54.

$\frac{2}{3}$ Atom Kohlensäure beim Kali zurückbleiben, und diese Menge der erhaltenen Kohlensäure hinzugefügt.

0,470 Salz, bei 100° getrocknet, gab 0,618 CO₂ und 0,168 HO

0,471 „ „ 0,152 schwefelsaures Kali.

	berechnet	in 100	gefunden
C ₁₆ —	1222,96	36,63	36,35
H ₁₀ —	124,80	3,73	3,97
O ₁₄ —	1400,00	41,97	42,24
K O —	589,91	17,67	17,44
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	3337,67	100,00	100,00.

Dieses Salz sollte eigentlich, analog den gewöhnlichen sauren Salzen = C₄ H₂ O₃, KO + 3 (C₄ H₂ O₃, HO) enthalten, also = C₁₆ H₁₁ O₁₅ + KO; man könnte nun annehmen, daß beim Trocknen bei 100° ein Äquivalent basisches Wasser mit dem Krystallwasser fortgegangen sey, aber ich habe auch unmittelbar durch Krystallisation ein Salz erhalten, welches lufttrocken dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das obige, nachdem es bei 100° getrocknet war.

Dieses Salz verlor bei 100° kein Wasser mehr.

0,464 krystallisiertes Salz gab 0,150 schwefelsaures Kali

0,5245 „ „ „ 0,685 CO₂ und 0,188 HO

0,437 „ „ „ 0,573 CO₂ „ 0,157 HO.

Demnach auf 100 Theile berechnet, enthielt es:

C	36,11	—	36,25
H	3,98	—	3,99
O	42,43	—	42,28
K O	17,48	—	17,48
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00		100,00.

Bernsteinsaures Natron.

1. Neutrales bernsteinsaures Natron.

Dieses Salz krystallisirt leicht in Krystallen, deren Grundform eine schiefe rhomboidische Säule ist, häufig in der Richtung einer der Seitenaxen verkürzt, so daß die Krystalle tafelartig erscheinen. Zuweilen bildet sich auch ein Salz in mehr spießigen Krystallen. Die Zusammensetzung beider Salze ist aber die gleiche. Das Salz verwittert langsam an der Luft, aber nur sehr allmählig, denn in 24 Stunden verlor es bei 15° nicht merklich an Gewicht.

0,524 lufttrocknes Salz verlor, bei 100° getr., 0,312 W. = 40,4 pC.

2,106 " " " " " 0,862 " = 40,9 "

2,076 " " " " " 0,831 " = 40,0 "

0,490 " " gab 0,243 schwefelsaures Natron.

Berechnet $C_4 H_2 O_3, NaO + 6 aq.$

		gefunden
Säure	37,3 —	37,87
Natron	23,0 —	21,73
Krystallwasser	39,7 —	40,40
	100,0	100,00.

Das bei 100° getrocknete Salz veränderte sein Gewicht auch bei 200° nicht.

0,536 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,463 schwefelsaures Natron

0,422 " " " " " 0,456 CO_2 und 0,102 H_2O .

Berechnet $C_4 H_2 O_3, NaO$

	in 100 Theilen	gefunden
C_4 —	305,74 —	29,92 — 29,89
H_2 —	24,96 —	2,44 — 2,68
O_3 —	300,00 —	29,38 — 29,58
NaO —	390,89 —	38,26 — 37,85
	1021,59	100,00 100,00.

2. Saures bernsteinsaures Natron.

a. $2 C_4 H_2 O_3, NaO + H_2O + 6 aq.$

Dieses saure Salz,* aus dem neutralen Salz durch Zusatz von

Säure dargestellt, krystallisirt in tafelartigen Krystallen, deren Grundform eine schiefe rhombische Säule, nach der Richtung der Hauptaxe verkürzt. Diese Krystalle sind meistens groß und vollkommen ausgebildet.

Das Salz verwittert langsam an der Luft, und verliert dabei ziemlich bald ein Aequivalent Krystallwasser = 4,5 pC.

0,440 lufttr. Salz, nicht verwit., verl. bei 100° — 0,124 W. = 28,1 pC.

0,555 „ „ „ „ „ „ 100° — 0,152 „ = 27,1 „

0,588 „ „ „ „ „ „ gab 0,222 schwefelsaures Natron.

Berechnet $C_8 H_8 O_7, NaO + 6 aq.$

		gefunden
Säure + Hydratwasser	— 55,7	— 55,9
Natron	— 16,7	— 16,4
Krystallwasser	— 27,6	— 27,7
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Das getrocknete Salz $C_8 H_8 O_7 + NaO$ verlor bei 200° kein Wasser, und gab folgende Resultate:

0,313 Salz gab 0,156 schwefelsaures Natron.

0,392 „ „ 0,485 CO_2 und 0,131 HO .

	berechnet	in 100 Th.	gefunden
C_8	— 611,48	— 34,64	— 34,21
H_8	— 62,40	— 3,53	— 3,71
O_7	— 700,00	— 39,74	— 40,25
NaO	— 390,90	— 22,09	— 21,83
	<u>1764,78</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

b. $2 C_4 H_2 O_3, NaO + HO + 4 aq.$

Einmal erhielt ich ein saures Natronsalz in undeutlichen Krystallgruppen, dieses Salz verwitterte nicht an der Luft. Beim Auflösen desselben in Wasser und Umkrystallisiren, erhielt ich das ursprüngliche Salz, und bei mehrmals wiederholten Versuchen konnte ich das letzte Salz nicht mehr erhalten.

0,461 des Salzes gab 0,188 schwefelsaures Natron.

0,928 „ „ „ bei 100° getrocknet, 0,199 Wasser ab.

Berechnet $C_6 H_8 O_7, NaO + 4 aq.$

		gefunden
Säure mit basischem Wasser	62,02	— 61,03
Natron	17,65	— 17,76
Krystallwasser	20,33	— 21,21
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Bernsteinsaures Ammoniak.

Werden die entsprechenden kohlensauen Alkalien mit Bernsteinsäure in passenden Verhältnissen zusammengebracht, so erhält man leicht die neutralen Kali- und Natronsalze der Bernsteinsäure. Nicht so mit dem Ammoniaksalz. Die Darstellung dieses Salzes im neutralen Zustande gelingt nicht so leicht. Beim Abdampfen einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak, erhält man bekanntlich ein saures Salz, oder auch ein Gemenge von neutralem und von saurem Salz, besonders wenn man Ammoniak im Ueberschuß anwendet. Ein ganz neutrales Salz erhielt ich auch nicht durch Concentriren der neutralen Lösung unter einer Glocke, worin stets Ammoniak in der Atmosphäre enthalten war, wenigstens beim Trocknen ging immer noch Ammoniak fort, so daß eine Lösung des Salzes stets sauer reagirte.

0,364 so dargestelltes Ammoniaksalz gab mir 0,436 CO_2 und 0,243 H_2O .

Daraus in 100 Th.

C 33,11

H 7,42.

Man sieht, es ist hier saures Salz in geringer Menge dem neutralen beigemengt.

Ein vollkommen neutrales Ammoniaksalz erhielt ich nur aus der Mutterlauge vom basisch bernsteinsaurem Bleioxyd. Das basisch essigsaure Blei ward mit einem Ueberschuß von neu-

tralem bernsteinsaurem Ammoniak gefällt, die erste concentrirte Mutterlauge ward in luftleerem Raum über Schwefelsäure abgedampft, und sobald die Masse größtentheils krystallisirt war, ward sie mit wenig Wasser gewaschen, um noch Spuren von Blei zu entfernen, zwischen Papier ausgepresst und dann bei 40° — 50° getrocknet, hierbei hatte das Salz kein Ammoniak verloren, die Lösung reagirte vollkommen neutral, sie ward durch Platinchlorid gefällt, auch entwickelte Kalk Ammoniak daraus.

0,425 Salz gab 0,491 CO₂ und 0,303 H₂O.

Berechnet C₄ H₂ O₃, NH₄O.

		in 100	gefunden
C ₄	— 305,74 —	31,92	— 31,94
H ₂	— 74,88 —	7,81	— 7,92.
O ₄	— 400,00 —	41,79	
N	— 177,04 —	18,48	
	<hr/>	957,66	100,00.

Es gelang mir nicht, ein Doppelsalz von Bernsteinsäure mit Kali und Natron darzustellen; es scheint, dafs nur Gemenge dieser Salze miteinander krystallisiren, ebenso verhält sich das Natron- und Ammoniaksalz; man erhält stets Salze, welche die beiden Basen in wechselnden Verhältnissen enthalten, und diese Verhältnisse sind den einfachen chemischen Proportionen nicht entsprechend.

Bernsteinsaurer Baryt

Eine verdünnte wässerige Lösung von Chlorbaryum wird von bernsteinsaurem Natron erst nach einiger Zeit gefällt, es bildet sich dann ein körnig krystallinischer Niederschlag, dessen Menge beim Eindampfen der Flüssigkeit noch zunimmt. Das Salz, einmal gebildet, ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das luftrockene Salz verliert selbst bei 200° kein Wasser.

1. 0,404 Salz gab 0,367 schwefelsauren Baryt.

2. 0,433 „ „ 0,394 „ „

Berechnet $C_4 H_2 O_8, BaO$

		gefunden	
		I.	II.
Säure	39,73 —	40,39 —	40,29
Baryt	60,27 —	59,61 —	59,71
	100,00	100,00	100,00.

Bernsteinsaurer Kalk.

Neutrales Kalksalz.

Neutrales bernsteinsaures Natron bringt selbst in einer ziemlich concentrirten Lösung von Chlorcalcium erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor; dieser Niederschlag entsteht schneller in der Wärme, als in der Kälte; im ersten Falle besteht er aus deutlichen, aber kleinen Krystallen, im letztern Falle ist er mehr pulverförmig. Beide Niederschläge enthalten verschiedene Mengen Wasser, und die Quantität derselben ist ganz von der Temperatur abhängig, bei welcher sich das Salz bildet.

Gießt man bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur ziemlich concentrirte, oder stark verdünnte Auflösungen von bernsteinsaurem Natron und Chlorcalcium zusammen, so entsteht in kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Concentration, ein aus nadelförmigen Krystallen bestehender Niederschlag. Bleiben diese Krystalle 24 Stunden in der Flüssigkeit, so werden sie härter und gröfser, das Volum des Niederschlags verringert sich hierbei bedeutend, aber die Zusammensetzung des Salzes bleibt dieselbe.

1. 0,503 der kleinern voluminösen Krystalle gaben 0,318 schwefelsauren Kalk.

2. 0,518 der härtern, gröfsern Krystalle gaben 0,334 schwefelsauren Kalk.

3. 0,445 luftrocknes Salz verlor bei 100° — 0,101 Wasser = 22,6 pC.

4. 0,302 luftrocknes Salz verlor bei 100° — 0,067 Wasser = 22,1 pC.

Bei 100° längere Zeit erhalten, nahmen die Salze durchaus nicht mehr an Gewicht ab; bei 200° aber verlor Nro. 3 noch 0,018 und Nro. 4 noch 0,012 Wasser, so dafs

5. 0,445 Salz von 0° bis 200° im Ganzen 0,119 oder 26,7 pC. Wasser,

6. 0,302 Salz von 0° bis 200° im Ganzen 0,079 oder 26,1 pC. Wasser abgab.

Hiernach berechnen sich nun folgende Resultate:

Das krystallisirte luftrockne Salz = $C_4 H_2 O_3, CaO + 3 aq.$

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Säure + Wasser	73,09	73,70	73,22
Kalk	26,91	26,30	26,78
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00.

Das bei 100° getrocknete Salz hat $2\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser verloren, diefs berechnet entspricht 21,3 pC., gefunden wurde 22,3, das bei 100° getrocknete Salz ist also = $C_4 H_2 O_3, CaO + \frac{1}{2} HO$ oder $2 (C_4 H_2 O_3, CaO) + HO$.

	berechnet	gefunden
Säure + Wasser	65,87	66,2°
Kalk	34,13	33,8
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,0.

0,346 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,279 schwefelsauren Kalk.

Bei 200° verliert das Salz noch $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, und es bleibt dann $C_4 H_2 O_3, CaO$.

Das luftrockne Salz $C_4 H_2 O_3, CaO + 3 aq.$ enthält der Rechnung nach 25,5 pC. Wasser, bei 200° gingen fort im Ganzen 26,4 pC.

Das bei 200° erhaltene Salz $C_4 H_2 O_3, CaO$ verliert bei einer höhern Temperatur nichts mehr.

Es enthält in 100:

	berechnet	gefunden
Säure	63,91	— 63,74
Kalk	36,09	— 36,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

0,378 Salz, bei 200° getrocknet, gab 0,330 schwefelsauren Kalk.

Bringt man die Lösung des bernsteinsäuren Natrons mit der des Chlorcalciums kochend zusammen, so entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag, der aus sehr feinen Nadeln besteht.

Dieses Salz zwischen Papier getrocknet, hat die Zusammensetzung = $C_4 H_2 O_3, CaO + aq.$

Dieses Salz verlor bei 100° nur eine geringe Menge Wasser, wahrscheinlich nur, weil es noch nicht vollkommen trocken war, da man es nur durch Pressen zwischen Papier vom Wasser befreit hatte, oder weil ein Theil des vorigen krystallisirten Salzes darin eingemengt war.

0,524 Salz verloren in 12 Stunden bei 100° nur 0,013 Wasser, kaum $\frac{1}{5}$ Aequivalent; erst als die Temperatur bis 200° gesteigert ward, nahm es noch um 0,046 an Gewicht ab; im Ganzen 0,059 Grm.

0,505 lufttrocknes Salz gab 0,393 schwefelsauren Kalk.

Berechnet $C_4 H_2 O_3, CaO + aq.$

	berechnet	gefunden
Säure	57,36	— 56,48
Kalk	32,44	— 32,32
Wasser	10,20	— 11,20
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Das bei 200° getrocknete Salz = $C_4 H_2 O_3, CaO.$

	berechnet:	gefunden:
Säure	63,91	— 64,02
Kalk	36,09	— 35,98
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

+ aq., das andere Salz mit 3 Aeq. Wasser gebildet, wobei nur auffallend ist, das jenes bei 100° 1 Aeq. Wasser zurückhält, dieses nur $\frac{1}{2}$ Aequivalent.

Bringt man die Lösungen des bernsteinsäuren Salzes und die des Kalksalzes kalt zusammen, und kocht dann die Lösung, so bildet sich augenblicklich der Niederschlag des zuletzt beschriebenen Kalksalzes.

0,514 so dargestelltes Salz gab 0,402 schwefelsauren Kalk, es enthält also in 100 Theilen : 32,46 Kalk.

Saurer bernsteinsaurer Kalk.

Dieses Salz bildet sich von constanter Zusammensetzung, wenn man eine Lösung der Bernsteinsäure auf feingepulverten kohlensauren Kalk (Marmor) einwirken läßt; die Temperatur darf hierbei nicht über 50° bis 60° steigen; beim Erkalten scheidet sich das Salz dann ab in Krystallen, die oft mehrere Linien lang sind; zugleich bildet sich auch immer etwas unlöslicher, neutraler bernsteinsaurer Kalk, obgleich so viel Säure vorhanden war, um allen Kalk in saures Kalksalz zu verwandeln; es bildet sich um so mehr neutrales Salz, je höher die Temperatur der Flüssigkeit steigt. Auf mechanischem Wege lassen sich beide Salze in der Regel leicht trennen.

Auch durch Auflösen des neutralen Salzes in sehr verdünnter Salpetersäure, so lange diese bei nicht zu starker Erwärmung davon aufnahm, und Erkalten der Lösung stellte ich dieses saure Salz dar, doch erhielt ich es nicht so schön krystallisirt, wie auf dem vorigen Wege, oder man erhält auch leicht ein Salz mit vier Mal so viel Säure, als im neutralen Salz.

Das krystallisirte = $\text{C}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_3, \text{ CaO} + \text{C}_4 \text{ H}_2 \text{ O}_4 + \text{aq.}$
Bei 100° verloren 0,402 Salz 0,048 = 11,9 pC. Wasser.

„ „ „ 0,797 „ 0,088 = 11,1 „ „

0,657 lufttrocknes Salz gab 0,286 schwefelsauren Kalk.

Nach der Formel $C_4 H_3 O_7, CaO + 2 aq.$ enthält das Salz in 100:

	berechnet	gefunden
Säure	70,3	— 70,48
Kalk	18,2	— 18,07
Krystallwasser	11,5	— 11,45
	<u>100,0</u>	<u>100,00.</u>

Das trockne Salz $C_4 H_3 O_7, CaO$ enthält in 100°

	gefunden
Säure	79,42 — 79,12
Kalk	<u>20,58</u> — <u>20,88</u>
	<u>100,00</u> <u>100,00.</u>

0,354 Salz bei 100° getrocknet, gab 0,178 schwefelsauren Kalk.

Bei 200° verliert das Salz kein Wasser mehr.

0,346 bei 100° getrocknetes Salz nahm bei 200° nach längerer Zeit um 0,005 ab.

0,597 bei 100° getrocknetes Salz hatte bei 200° um 0,003 abgenommen.

Bernsteinsäure Bittererde.

Löst man kohlensäure Bittererde bis zur Neutralisation in Bernsteinsäure auf, so erhält man beim Abdampfen und Erkalten der Lösung ein krystallisirtes Salz, im Wasser leicht löslich, neutrale bernsteinsäure Bittererde. Dieses Salz zeigt aber hinsichtlich des Wassergehalts und des Verhaltens beim Erwärmen auffallend verschiedene Eigenschaften.

Ich habe drei verschiedene Salze erhalten.

In einer ziemlich concentrirten Lösung des Salzes zeigte sich, nachdem sie einige Tage gestanden hatte, eine dünne durchsichtige, leicht zerbrechliche Krystallkruste; die Form der einzelnen Krystalle konnte nicht bestimmt werden.

2,485 lufttrocknes Salz verlor bei 100°, 0,750 Wasser

1,484 " " " " " 0,460 "

Das bei 100° getrocknete Salz verlor bei 200° noch Wasser, nämlich 1,484 luftrocknes Salz, nachdem es zuerst also bei 100° getrocknet war, verlor von 100° bis 200° noch 0,107 Wasser, oder im Ganzen von 10° bis 200°. 0,567 Wasser.

Das über 100° fortgehende Wasser ist also wohl als Halhydratwasser zu betrachten.

Berechnen wir hiernach die Zusammensetzung des Salzes, so erhalten wir dafür die Formel = $C_4 H_2 O_3$, $MgO + HO + 4 aq.$ und in 100 Th.:

	berechnet	gefunden		
Säure	43,50	~~~~~		
Bittererde	17,79	—	17,88	
Krystallwasser	30,90	—	30,12	— 31,0
Halhydratwasser	7,81	—	—	— 7,2
	100,00.			

Die vorstehenden Resultate erhielt ich schon vor drei Jahren; vor sechs Monaten fand ich dießs Salz unverwittert, dem Ansehen nach ohne eine Veränderung erlitten zu haben, und dießs ward durch die Analyse vollkommen bestätigt.

0,430 Salz gab 0,224 schwefelsaure Bittererde = 17,72 pC. Bitterde.

Bei 100° verlor 0,525 Salz 0,151 Wasser = 28,7 pC. von 100° bis 200° verlor dieses Salz noch 0,040 Wasser = 7,6 pC. Halhydratwasser.

Das bei 100° getrocknete Salz hat also die Formel $C_4 H_2 O_3$, $MgO + HO$.

Nun gaben 0,374 bis 100° getrocknetes Salz 0,276 schwefelsaure Magnesia.

Nach der angegebenen Formel

	berechnet in 100 Th.	gefunden
Bittererde	25,7	— 25,1.

Das bei 200° getrocknete Salz = $C_4 H_2 O_3$, MgO .

	berechnet	gefunden
Säure	70,95	— 71,01
Bittererde	29,05	— 28,99
	100,00	100,00.

0,373 bei 200° getrocknetes Salz gab nämlich 0,318 schwefelsaure Magnesia.

* 1,020 Salz, bei 100° getrocknet, gab ab 0,307, = 30,09 pC. Krystallwasser, es verlor dann, 12 Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten, nichts mehr an Gewicht, als aber die Temperatur des Oelbades bis 150° erhöht wurde, gingen noch 0,039 Wasser fort, dann blieb das Gewicht bei der angegebenen Temperatur 12 Stunden wiederum constant; die Temperatur ward darauf auf 200° erhöht, und jetzt nahm das Salz noch um 0,038 an Gewicht ab, bei Erhöhung der Temperatur bis 250° veränderte sich das Gewicht nicht mehr; das Salz hat also bis 200° im Ganzen 0,384 Wasser, d. i. für 100 Theile Salz 37,64 Wasser verloren.

* 0,407 Salz, nachdem es bei 100° in 12 Stunden sein Gewicht nicht geändert hatte, gab 0,305 schwefelsaure Magnesia.

* 0,610 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,457 schwefelsaure Magnesia.

Dies entspricht für 100 Theile Salz 25,49 und 25,55 Bittererde.

* 0,644 bei 200° getrocknetes Salz gab 0,543 schwefelsaure Bittererde oder in 100 Theilen Salz 28,69 Bittererde.

b. $2 (C_4 H_2 O_3, MgO) + 11 aq.$

In einer sehr concentrirten syropdicken Lösung von bernsteinsaurer Bittererde, bilden sich erst nach einigen Tagen am Boden der Schale einzelne warzenförmige Krystalle; nachdem diese Bildung einmal begonnen hatte, bildeten sich bald mehr Krystalle, und in zwei Tagen war die ganze Masse erstarrt, so zwar, dafs sich nur einzelne Höhlungen in der stränig krystalinischen Masse zeigten. Einzelne Krystalle waren nicht zu erkennen. Dies Salz löst sich langsamer im Wasser als das vorige, die Masse ist auffallend hart, so dafs es sich dadurch sogleich von dem vorigen Salz und von dem folgenden unterscheidet. In einigen Tagen erleidet es keine bemerkbare Veränderung an der Luft.

2,596 Salz nahmen bei 100° länger als 12 Stunden fortwährend an Gewicht ab, bis dieses bei 1,546 constant blieb, es waren also 1,050 Wasser fortgegangen = 40,4 pC.

1,568 Salz gab auf gleiche Weise bei 100° 0,626 Wasser ab = 39,9 pC. Das bei 100° getrocknete Salz veränderte sein Gewicht nicht mehr bei 200° — 250°.

0,792 lufttrocknes Salz gab 0,389 schwefelsaure Magnesia.

berechnet in 100 gefunden

Säure 41,9 — 42,99

Bittererde 17,1 — 16,76

Krystallwasser 41,0 — 40,25

100,0 100,00.

0,384 bei 100° getrocknetes Salz gab 0,322 schwefelsaure Magnesia.

berechnet gefunden

Säure 70,95 — 71,48

Bittererde 29,05 — 28,52

100,00 100,00.

Während das vorige Salz innerhalb drei Jahren sich vollkommen unverändert erhalten hatte, hat dieses Salz eine Veränderung erlitten, welche sich durch das Ansehen zeigt; es sieht verwittert aus, ist zwischen den Fingern leicht zerreiblich, nur in der Mitte größerer Stücke zeigt sich ein durchsichtiger harter Kern.

0,518 von dem verwitterten Salz bei 100° getrocknet, verlor 0,159 = 30,6 pC Wasser, dann veränderte sich das Gewicht des Salzes bei 100° nicht mehr.

0,503 verwittertes Salz verlor im Ganzen bis 200° 0,192 = 38,1 pC. Wasser.

0,308 bei 200° getrocknetes Salz giebt 0,264 schwefelsaure Magnesia = 29,1 pC. Bittererde.

Man sieht, diese Resultate sind absolut dieselben, wie das

vorige Salz sie gab, und $2 (C_4 H_2 O_3, MgO) + 11 aq.$ hat also ein Aeq. Wasser verloren, und 2 Aeq. Krystallwasser sind zu Halhydratwasser gebunden.

Dieses Salz schied sich aus einer ziemlich concentrirten Lösung in einigen Stunden in großer Menge aus, in Krystallen, deren Grundform ein Rhomboeder zu seyn scheint; die einzelnen Krystalle sind aber so verwachsen miteinander, daß die Form nicht deutlich zu erkennen ist.

Das Salz ist ziemlich hart, doch nicht so hart, wie das vorige, es wird in kurzer Zeit an der Luft, wenigstens theilweise, trübe, wie verwittert, doch ohne dabei merkbar an Gewicht abzunehmen.

0,496 Salz verlor bei 100° , 0,199 Wasser = 40,1 pC.

„ 150° , 0,208 „ = 41,9 „

„ 200° , 0,214 „ = 42,9 „

Nachdem das Gewicht bei 100° , 150° und bei 200° constant geworden war, wurde das Salz jedes Mal bei der angegebenen Temperatur noch 6 Stunden gehalten, so daß man sicher seyn konnte, daß auch bei längerer Erwärmung bei der angegebenen Temperatur kein Gewichtsverlust mehr Statt fand.

Das bei 200° getrocknete Salz verliert auch bei 250° kein Wasser mehr.

* 0,740 Salz verliert bei 100° getrocknet 0,297 Wasser = 40,1 pC.

0,740 Salz verliert bis 150° erwärmt 0,309 Wasser = 41,7 pC.,

200° „ 0,319 „ = 43,1 „

Das lufttrockne Salz giebt von 0,577 Salz 0,259 schwefelsaure Magnesia = 15,81 pC. Bittererde.

* 0,512 lufttrocknes Salz gab 0,248 schwefelsaure Magnesia = 16,47 pC. Bittererde.

Das krystallisirte Salz ist nach der Formel $2 (C_4 H_2 O_3, MgO) + HO + 11 aq.$ zusammengesetzt.

	berechnet in 100 Th.:	gefunden
Säure	40,22	— 40,76
Wasser bei 100° weggehend	39,61	— 40,10
Wasser zwischen 100° und 200° fortgehend	3,66	— 3,00
Bittererde	16,51	— 16,14
	100,00	100,00.

Das bei 100° getrocknete Salz ist also $2 (C_4 H_2 O_3, MgO) + HO$

„ „ 200° „ „ „ „ aber $C_4 H_2 O_3, MgO$.

Diefs letzte Salz enthält in 100 nach der Rechnung 29,0 Bittererde, der Versuch gab 28,8; nämlich 0,410 Salz gab 0,347 schwefelsaure Bittererde.

Ein bestimmtes Doppelsalz von bernsteinsaurer Bittererde mit bernsteinsaurem Ammoniak erhielt ich bei wiederholten Versuchen nicht.

Bernsteinsaures Eisenoxyd.

Beim Fällen einer neutralen Eisenchloridlösung mit bernsteinsaurem Natron oder Ammoniak, erhielt ich den sehr galatinösen, und defshalb schwierig auszuwaschenden Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd. Dieser Niederschlag zeigte einen nicht constanten Gehalt von Eisenoxyd, der von 40 pC. bis über 80 pC. stieg, wenn man etwas Ammoniak zusetzte.

Es scheint defshalb, dafs das Eisenoxyd verschiedene Verbindungen mit Bernsteinsäure eingeht, welche man leicht gemengt erhält.

Bernsteinsäure und Chromoxyd.

Nach Berlin soll ein bernsteinsaures Chromoxyd sich bilden, wenn man *blaues* Chromchlorid durch bernsteinsaures Natron fällt. Die Darstellung dieses Salzes gelang mir weder nach dieser Weise, wohl weil ich nie, nach der von Berlin angegebenen Methode, ein blaues Chromchlorid enthielt, noch auf irgend eine andere Art. Diejenige Modification des Chromoxyds, welche in dem grünen Chlorid enthalten ist, scheint sich nicht mit Bernsteinsäure verbinden zu können.

Bernsteinsäure und Antimonoxyd.

Kocht man saures, bernsteinsaures Natron oder Kali selbst längere Zeit mit frisch gefälltem Antimonoxyd, so wird nur eine geringe Spur des letztern Oxyds gelöst; auch auf andere Weise konnte ich keine dem Brechweinstein analoge Verbindung darstellen.

Bernsteinsaures Bleioxyd.

Neutrales bernsteinsaures Bleioxyd.

Bleioxyd und Bernsteinsäure verbinden sich in mehreren Verhältnissen. Die freie Säure fällt das essigsaure Bleisalz in der Kälte, aber nicht das salpetersaure. Die neutralen bernsteinsäuren Alkalien fallen Bleisalze in der Kälte sogleich, in der Wärme erst nach einiger Zeit, im letztern Fall ist der Niederschlag meist deutlich krystallinisch.

1. 0,298 des Niederschlags gaben 0,278 schwefelsaures Bleioxyd.
2. 0,544 „ „ „ 0,506 „ „
3. 0,372 „ „ „ 0,256 Bleioxyd.

Berechnet $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3, \text{Pb O.}$

	in 100 Th. her.		gefunden		
	<u> </u>		I.	II.	III.
Säure	31,15	— 31,38	— 31,58	— 31,19	
Bleioxyd	68,85	— 68,62	— 68,42	— 68,81	
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Das Salz verliert selbst bei 250° kein Wasser.

Basisch bernsteinsaures Bleioxyd.

Bernsteinsäure und Bleioxyd bilden leicht basische Verbindungen miteinander, bei gewissen Vorsichtsmafsregeln erhält man meist Verbindungen von constanter Zusammensetzung, doch treten bei diesen Verbindungen auch öfters Fälle ein, wo der Wassergehalt sich der Quantität und dem Verhalten nach verschieden zeigt.

Bringt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsauren Alkalis mit Bleiessig in der Kälte zusammen, so entsteht ein weißer Niederschlag, der aber in seiner Zusammensetzung sich nicht immer gleichartig zeigt.

Erhitzt man die Lösungen, nachdem sie gemischt sind, so verändert sich der Niederschlag, er wird weich und pflasterartig, und scheint sich zum Theil wenigstens beim Kochen aufzulösen; läßt man ihn in der Flüssigkeit unter Umrühren erkalten, und wäscht ihn dann aus, so entspricht seine Quantität nicht der angewandten Menge Bernsteinsäure, in der Mutterlauge sind Bernsteinsäure und Bleioxyd noch neben einander vorhanden.

In dieser Lösung, welche ich, weil sie noch viel Bernsteinsäure enthielt, bei Seite gesetzt hatte, fand ich nach einem Zeitraum von 5 — 6 Wochen einige wenige, aber große und deutliche Krystalle von bernsteinsaurem Bleioxyd. Die Zusammensetzung dieser Krystalle gebe ich später an.

Auf folgende Weise stellte ich ein Bleisalz dar von krystallinischer Beschaffenheit.

Erhitzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von basisch-essigsäurem Blei bis zum Sieden, und gießt sie dann allmählig in eine bis zum Siedpunkte erhitzte vollkommen neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak, so entsteht bei jedem Zusatz des Bleiessigs eine weiße Trübung, welche aber stets gleich nach der Bildung wieder verschwindet; zuletzt findet dies Verschwinden des Niederschlags nicht mehr Statt, es bildet sich ein starker, weißer Niederschlag. Ich habe nun aber mit dem Zusatz des Bleisalzes aufgehört, bevor dieser bleibende Niederschlag entsteht; bei wiederholten Versuchen wird man den gehörigen Punkt leicht zu treffen wissen. Wird nun die klare Flüssigkeit bei Seite gesetzt, so erkaltet sie vollkommen, ohne sich zu trüben, natürlich muß aber die Luft, wegen ihres Kohlensäuregehalts, nicht Zutreten können; war die Flüssigkeit concentrirt, so setzten sich zuweilen während des Erkaltes einige wenige

Kryställchen an die Wände des Glases an; war die Flüssigkeit aber verdünnter, so blieb die Flüssigkeit oft 2 — 3 Tage klar, ohne Krystalle abzuscheiden. Bringt man nun in die klare Flüssigkeit, gleichgültig ob sie noch warm oder schon kalt ist, einen Glasstab, und rührt mit diesem an den Wänden des Glases, so fängt fast augenblicklich die Bildung eines weissen Niederschlags an, und in wenigen Minuten scheidet sich eine reichliche Menge dieses Salzes ans; ist nicht zu viel Bleiessig zugesetzt, so wird fast alles vorhandene Blei auf diese Weise aus der Lösung gefällt, so dafs Schwefelwasserstoff in dem Filtrat oft kaum noch eine Spur Blei anzeigt. — Kocht man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden hat, so verändert er sich nicht, löst sich auch nicht auf, auch nicht bei Zusatz von viel Wasser. Diefs so ganz unlösliche Salz kann also wohl nicht in der Flüssigkeit vorhanden gewesen seyn, im Moment, wo es sich bildet, mufs es sich auch wohl abscheiden; der Glasstab ist hier also die Contactsubstanz, welche seine Bildung veranlafst. — Aehnlich verhält sich bekanntlich die Lösung von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak, doch ist bei diesem basisch-bersteinsaurem Blei die Wirkung des Rührens mit dem Glasstabe viel auffallender, weil ohne dieses Rühren die Flüssigkeit oft Tage lang klar bleibt, durch das Rühren aber augenblicklich ein bedeutender Niederschlag entsteht, und es ist diefs vielleicht das interessanteste und schlagendste Beispiel für Bildung einer chemischen Verbindung durch eine mechanische Ursache.

Läfst man die klare Flüssigkeit, vor Zutritt der Luft wohl geschützt, statt sie zu rühren, ruhig stehen, so scheiden sich oft in einigen Stunden, oft erst in mehreren Tagen, deutliche Kryställchen in rosettenförmigen Gruppen aus, die Concentration der Flüssigkeit, ob sie vollkommen ruhig steht, hat auf die Bildung der Krystalle einen wesentlichen Einflufs.

Haben die Krystalle sich in gewisser Menge abgesetzt, so

wird die Flüssigkeit abgegossen *), was leicht zu bewerkstelligen ist, da die Krystalle fest an den Wänden des Glases sitzen; man gießt jetzt wiederholt Wasser auf die Krystalle, um sie abzuwaschen, ohne sie aber mit einem Glasstab zu berühren, weil sonst das weniger krystallinische durch Rühren entstehende Salz sich mit dem krystallinischen mengen würde; sie werden zuletzt losgestoßen, und dann vollends ausgewaschen, wobei es gleichgültig zu seyn scheint, ob man heisses oder kaltes Wasser anwendet.

Ich habe dieses Salz auf die beiden angegebenen Weisen sehr häufig dargestellt, und es mit wenigen gleich zu erwähnenden Ausnahmen immer von gleicher Zusammensetzung gefunden; doch will ich dabei bemerken, dafs ich stets nur geringe Quantitäten des Bleisalzes, meist nur 1 — 2 Gramm zur Zeit darstellte.

Ich will jetzt die Analysen von drei verschiedenartigen Producten angeben, welche ich aber wieder nicht alle willkürlich darstellen konnte.

Die beim Kochen des bernsteinsäuren Kalis mit Bleiessig sich bildende pflasterartige Masse, hatte sich größtentheils aufgelöst, so schien es mir wenigstens; die abgegossene klare Flüssigkeit hatte in einem fest verschlossenen Glase nach mehreren Monaten einige Krystalle von einigen Linien Länge gebildet, die aber nicht, ohne zu zerbrechen, aus dem Glase gebracht werden konnten.

0,994 Salz gab 0,349 C O_2 und 0,109 H O .

0,654 „ „ (0,329 Pb O + 0,154 Pb) = 0,495 Pb O .

*) Aus dieser Mutterlauge wird durch Umrühren mit einem Glasstab das letzte Bleisalz gefällt, wenn sich noch nicht alles abgeschieden hatte; unter der Luftpumpe verdampft, gab sie dann neutrales bernsteinsäures Ammoniak.

Gefunden in 100 Theilen:

C	9,71
H	1,21
O	13,48
Pb O	75,60
<hr/>	
	100,00.

Hiernach lassen sich 2 Formeln für das Salz berechnen:

2 C ₄ H ₂ O ₃ , 3 PbO, 2 HO		2 C ₄ H ₂ O ₃ , 3 PbO, HO	
	in 100		in 100
C ₈	611,48 — 10,80	C ₈	611,48 — 11,00
H ₂	74,88 — 1,32	H ₂	62,40 — 1,12
O ₈	800,00 — 14,10	O ₇	700,00 — 12,61
3 Pb O	4183,50 — 73,78	3 Pb O	4183,50 — 75,27
<hr/>		<hr/>	
	5669,86 100,00.		5557,38 100,00.

Man sieht, der gefundene Kohlenstoff paßt gleich schlecht zu beiden Formeln, woher dieser bedeutende Verlust an Kohlensäure kommt, ist mir unklar, wenn nicht etwas bei dem Ueberschufs an Bleioxyd zurückbleibt, was aber wohl nicht anzunehmen ist; Mangel an Material verhinderte die Analyse zu wiederholen.

Der erhaltene Wasserstoff und das gefundene Bleioxyd passen aber nur zur ersten Formel, denn ein Ueberschufs von fast 2 pC. Bleioxyd ist nicht wohl anzunehmen.

Eine geringe Menge des Salzes ward jetzt bei 150° getrocknet, worauf das Salz dann auch bei 220° keine Gewichtsveränderung mehr erlitt.

0,836 Salz verlor bei 150° — 0,032 Wasser, dieß macht auf 3 Aeq. Bleioxyd aber 2 Aeq. Wasser.

Ist also das krystallisirte Salz C₈ H₂ O₇, 3 PbO, so ist das trockne Salz C₈ H₂ O₅, 3 PbO; d. h. 2 (C₄ H₂ O₃, 1½ PbO) minus 1 Aeq. Wasser.

b. C₈ H₄ O₆, 3 PbO.

Oeflers erhielt ich kleine Krystalle eines basischen Blei-

salzes, welches, zuerst über Schwefelsäure getrocknet, bei der Verbrennung folgende Resultate gab:

0,973 Salz gab 0,380 CO_2

0,754 „ „ 0,081 H_2O .

Bei der ersten Analyse ging die Wasserstoffbestimmung, bei der zweiten die Kohlenstoffbestimmung durch Zerbrechen der Apparate verloren.

Gefunden in 100 Theilen:

C 10,79.

H 1,19.

Diese Resultate nähern sich den Berechnungen nach zwei verschiedenen Formeln.

C ₄ H ₂ O ₃ , 1½ Pb O giebt				C ₈ H ₂ O ₇ , 3 Pb O giebt			
in 100				in 100			
C ₈	—	611,48	— 11,20	C		11,00	
H ₂	—	49,92	— 0,92	H		1,12	
O ₃	—	600,00	— 11,05	O		12,61	
3 Pb O	—	4183,50	— 76,83	Pb O		75,27	
<hr/>				<hr/>			
5444,90 100,00.				100,00.			

Man sieht, der Unterschied zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in den beiden Berechnungen ist nicht gröfser, dafs er nicht innerhalb die Gränzen der Beobachtungsfehler fallen könnte, die erste Formel giebt aber ungefähr 1,5 pC. Bleioxyd mehr als die zweite, und da genaue Bestimmungen des Bleioxyds keine Differenzen von 1 pC. geben dürfen, so wurden diese Bestimmungen mit Producten von verschiedener Darstellung wiederholt.

0,3315 Salz gab 0,2546 = 76,8 pC. Pb O

0,446 „ „ 0,343 = 76,9 „ „

0,443 „ „ 0,341 = 76,9 „ „

0,322 „ „ 0,2466 = 76,5 „ „

Hiernach scheint es kaum zweifelhaft zu seyn, dafs das un-

tersuchte Salz die Formel $C_4 H_4 O_3 + 1\frac{1}{2} PbO$ hat, da die Bleibestimmungen des Salzes von verschiedenen Darstellungen so genau miteinander stimmen. Dieses Salz verliert schon bei 100° Wasser, und dann auch bei höherer Temperatur nichts mehr.

1,856 Salz verlor bei 100° getrocknet, 0,037 Wasser, dieß giebt auf 3 Aeq. Bleioxyd 109 Milligramm Wasser = 1 Aeq.

Danach wäre das getrocknete Salz, wie das vorige $2 C_4 H_2 O_3, 3 PbO$ minus 1 Aeq. Wasser = $C_8 H_3 O_3 + 3 PbO$.

Dieß getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate: 1,065 Salz gab 0,397 CO_2 und 0,076 HO .

Gefunden in 100 Th.

C 10,31.

H 0,78.

Hier hat wohl wieder ein Verlust stattgefunden.

Denn $C_8 H_3 O_3 + 3 PbO$ giebt in 100 = C 11,46

H 0,70.

$C_4 H_2 O_3, 1\frac{1}{2} PbO$ giebt in 100 : = C 11,20

H 0,92.

Das Atomverhältniß des gefundenen Kohlenstoffs zum gefundenen Wasserstoff ist ziemlich genau = 8,7.

Um mich zu überzeugen, daß noch wirkliche Bernsteinsäure in dem Salze vorhanden sey, wurde das getrocknete, noch vollkommen weiße Salz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die alkoholische Lösung eingedampft, die weiße Krystallmasse bei 100° getrocknet und verbrannt.

0,273 Säure gab 0,405 CO_2 und 0,126 HO .

Berechnet $C_4 H_2 O_3, HO$.

		in 100	gefunden
C_4	— 305,74 —	41,14 —	41,007
H_3	— 37,44 —	5,03 —	5,127
O_4	— 400,00 —	53,83 —	53,866
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	743,18	100,00	100,000.

c. $C_4 H_2 O_8$, $1\frac{1}{2} PbO$ oder $C_8 H_3 O_8$, 3 PbO ?

Das krystallisirte oder präcipirte Salz war meistens wasserfrei, so dafs es selbst bei 220° bis 250° , wobei es anfang, gelblich zu werden, kaum sein Gewicht veränderte.

Ich habe diefs Salz nun sehr häufig dargestellt, und wiederholte Verbrennungen sowohl, als auch Bleibestimmungen davon gemacht.

1.	1,116	Salz	gab	0,428	CO_2	und	0,087	HO
2.	1,6535	"	"	0,633	"	"	0,120	"
3.	1,248	"	"	0,505	"	"	0,096	"
4.	1,571	"	"	0,586	"	"	0,115	"
5.	0,999	"	"	0,399	"	"	0,081	"
6.	1,018	"	"	0,392	"	"	0,074	"
7.	1,054	"	"	0,419	"	"	0,074	"
8.	1,062	"	"	0,395	"	"	0,084	"

Danach gefunden in 100:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C.	10,60	— 10,58	— 11,18	— 10,32	— 11,04	— 10,64	— 10,99	— 10,30
H.	0,86	— 0,80	— 0,85	— 0,81	— 0,90	— 0,80	— 0,78	— 0,88

Die gefundenen Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff lassen uns wieder im Ungewissen über die Formel des Salzes:

denn $C_8 H_3 O_8 + 3 PbO$ giebt in 100: C 11,46

H 0,70

$C_8 H_4 O_8$, 3 PbO giebt in 100: C 11,20

H 0,92

Die erste Formel giebt 78,45 Bleioxyd, die letztere 76,83 Bleioxyd, also wieder ein Unterschied von 1,62 Bleioxyd.

Der Bleioxydgehalt in diesem Salz zeigte sich nun, so oft es dargestellt ward, sehr wenig schwankend, nur einige Mal bekam ich weniger als 78 pC.

Das Bleioxyd ward theils als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt, theils ward das Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches beim Verbrennen des Salzes zurückblieb, bestimmt.

0,422 S. g. (0,199 Pb O + 0,1205 Pb)	= 0,329 PbO = 77,96 pC. PbO
0,370 „ „ 0,394 SO ₃ , Pb O	78,32 „ „
0,386 „ „ 0,30178 Pb O	78,18 „ „
0,359 „ „ 0,282	78,55 „ „
0,404 „ „ 0,31908	78, 9 „ „
0,376 „ „ 0,2959	78,69 „ „
0,229 „ „ 0,243 SO ₃ , Pb O	78,06 „ „
0,415 „ „ 0,3273 Pb O	78,80 „ „

Nach den Bleibestimmungen wäre also die Formel des Salzes $C_4 H_3 O_3, 3 PbO$, aber hierzu passen die Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs wenig, freilich kaum besser zu der andern Formel $= C_4 H_4 O_6, 3 PbO$, und hiernach hätte man immer einen Ueberschufs von beiläufig 1,5 pC. Bleioxyd erhalten; dieser Ueberschufs liefse sich dann nur dadurch erklären, dafs man eine Einnengung eines noch basischeren Bleisalzes annimmt, eine solche Einnengung ist aber unwahrscheinlich wegen des gleichbleibenden Gehalts an Base; eher liefse sich eine Einnengung von basisch-essigsauerm Bleioxyd annehmen, dagegen möchte ich aber das Verhältnifs des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs anführen, diefs ist auf 8 Atom Kohlenstoff bei manchen Analysen $3\frac{1}{2}$, in andern 4 Atom Wasserstoff, die Beobachtungsfehler geben aber bekanntlich einen Ueberschufs an Wasserstoff, von hygroskopischen Wasser herrührend, und einen Verlust an Kohlenstoff, so dafs, wenn wir diefs in Anschlag bringen, dadurch das Verhältnifs auf Seiten des Kohlenstoffs vergrößert wird; in der Essigsäure ist aber das Verhältnifs der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen $= 4 : 3$ oder $= 8 : 6$. Ein Gehalt an essigsauerm Salz müfste also einen bedeutend größern Ueberschufs an Wasserstoff gegeben haben. Das krystallisirte Salz, welches in wasserhaltigem Zustande die empirische Formel: $C_4 H_3 O_3 + 3 PbO$ hat, wird vielleicht noch am besten Aufschluß über die Zusammensetzung des trocknen Bleisalzes geben.

Ueberbasisch bernsteinsaures Bleioxyd.

Versetzt man eine Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak mit Bleiessig und gleichzeitig mit etwas Ammoniak, so bildet sich ein weißes, in Wasser unlösliches Salz, dieses gab bei 200° getrocknet, wobei es seine Farbe nicht geändert hatte, folgende Resultate:

2,367 Salz gab 0,598 CO_2 und 0,111 H_2O .

0,638 „ „ 0,530 $\text{Pb} + \text{PbO}$ oder 0,54467 PbO .

Gefunden in 100:

C	6,99
H	0,52
O	7,12
PbO	85,37
	<hr/>
	100,00.

Dieses entspricht am nächsten der Formel $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3, 2\frac{1}{2} \text{PbO}$ minus $\frac{1}{2} \text{HO} = \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3 + 5 \text{PbO}$.

in 100 Th.:

C_4	611,48	—	7,52
H_2	37,44	—	0,46
O_3	500,00	—	6,19
5 PbO	6972,50	—	85,83
	<hr/>		
	8121,42		100,00.

Bernsteinsaures Silberoxyd.

Sowohl freie Bernsteinsäure, als ihre neutralen alkalischen Salze, fällen das salpetersaure Silberoxyd, es bildet sich ein weißes und lösliches Salz, welches, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bei 200° kein Wasser verliert, bei dieser hohen Temperatur verändert es aber seine Farbe.

1. 0,506 Salz gab 0,326 Silber

2. 0,438 „ „ 0,284 „

3. 0,505 „ bei 200° getrocknet, gab 0,328 Silber.

Berechnet $C_4 H_2 O_3, AgO$				
		gefunden		
		I.	II.	III.
Säure + Sauerstoff	— 35,10 —	35,58	— 35,16 —	35,05
Silber	— 64,90 —	64,42	— 64,84 —	64,95
		100,00	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Aethyloxyd.

D'Arcet stellte diese Verbindung nach Thénard's Vorschrift dar, durch Destillation eines Gemenges von Bernsteinsäure, Alkohol und Salzsäure; schneller bildete sich dieser Aether schon durch bloßes Digeriren und Abdampfen von Alkohol, Bernsteinsäure und Schwefelsäure, doch rasch und in großen Quantitäten erhält man wenigstens den rohen Aether, wenn man Bernsteinsäure mit Alkohol von beiläufig 95 pC. zusammenbringt, das Gemenge bis zum Sieden erhitzt, und dann Salzsäuregas durchleitet *), bis man beim Behandeln einer Probe mit Wasser erkennt, daß sich hinlänglich Bernsteinäther gebildet hat. Die Reinigung des unreinen, durch Wasser abgeschiedenen Aethers bietet fast mehr Schwierigkeiten, ist wenigstens bedeutend langwieriger, als die Darstellung des Aethers selbst; die Destillation des unreinen Products über Bleioxyd, wie d'Arcet den Aether reinigte, ist nicht ganz zweckmäßig, da immer ein Theil des Aethers dadurch zersetzt wird; durch zu langes Auswaschen mit Wasser verliert man viel Substanz, da der Aether nicht sehr unlöslich ist. Am besten habe ich gefunden, den rohen Aether

*) Um zu sehen, ob sich hier vielleicht zuerst Chloräthyl bildet, welches sich dann wieder mit Bernsteinsäure in bernsteinsaures Aethyloxyd und Salzsäure zerlegt, habe ich versucht, unmittelbar das Chloräthyl mit Bernsteinsäure zu zerlegen, doch erhielt ich bis jetzt auf diese Weise keinen Bernsteinäther. Bei passender Witterung werde ich die Versuche wiederholen.

auf dem Wasserbade etwas zu erwärmen, um geringe Mengen Chloräthyl zu verjagen, dann wurde die Flüssigkeit mit wenig kohlensaurem Natron und Wasser versetzt, und darauf 6 — 8 Mal mit reinem Wasser ausgewaschen, erwärmt, über Chlorcalcium getrocknet, und dann rectificirt; bei der Destillation ward derjenige Theil des Destillats für sich aufgefangen, der bei 214° überging. — Aus den Waschwassern läßt sich durch Destillation noch etwas Aether, und dann auch die unzersetzte Bernsteinsäure abscheiden.

Der reine Aether hat die von d'Arcet angegebenen Eigenschaften; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $= C_4 H_2 O_3$, $C_4 H_3 O$.

	berechnet in 100		gefunden	
C ₄	611,48	— 55,64	55,39	— 55,72
H ₂	87,36	— 7,95	7,99	— 8,16
O ₃	400,00	— 36,41	36,62	— 36,12
	1098,84	100,00	100,00	100,00.

0,292 Aether gaben nämlich 0,586 CO₂ und 0,210 HO

0,264 „ „ „ 0,532 „ „ 0,194 „

d'Arcet fand das spec. Gewicht des Aetherdampfes $= 6,22$; ich fand es $= 6,30$; beide Versuche stimmen mit der Rechnung, nach welcher das spec. Gewicht $= 6,05$ ist, wenn $C_4 H_2 O_3$, $C_4 H_3 O$ sich zu 2 Volum Dampf verdichtet haben.

$$\begin{array}{r}
 8 \text{ Vol C} = 6,7423 \\
 14 \text{ Vol H} = 0,9632 \\
 4 \text{ Vol O} = 4,4116 \\
 \hline
 12,1171 \\
 \hline
 2 = 6,058
 \end{array}$$

Bei meinem Versuch fand ich nämlich das Gewicht des Ballons mit trockner Luft $= 44,634$ bei $18,05$ u. $333''',3$.

Ballon mit Dampf $= 45,312$ Gr. bei 254° u. $333''',3$.

Inhalt des Ballons $= 225$ Cub. Cent.

Demnach wiegt 1 Litre Dampf = 8,2063 Grm.

Ich habe vorhin erwähnt, daß Bernsteinäther durch Bleioxyd zersetzt wird; folgendes sind meine Versuche darüber. Ich brachte bernsteinsaures Aethyloxyd *) von dessen Reinheit ich durch eine besonders defshalb vorgenommene Analyse überzeugt seyn konnte, mit frisch geglühtem wasserfreiem Bleioxyd zusammen. Das Bleioxyd war längere Zeit geglüht, ward dann nach dem Erkalten gewogen, darauf wurde es noch eine halbe Stunde geglüht, wie die Wägung zeigte, hatte es hiebei sein Gewicht nicht verändert, durfte also wohl als wasserfrei angenommen werden. Bringt man von diesem Bleioxyd zum Bernsteinäther, so löst sich Bleioxyd auf, die klare Flüssigkeit enthält 6 — 10 pC. Bleioxyd; ob vielleicht in Verbindung mit dem Bernsteinäther selbst? eine solche Verbindung zu isoliren ist mir nicht gelungen; erhitzt man die klare, bleihaltige Flüssigkeit, so sieht man bald eine Trübung eintreten, die immer zunimmt, und es setzt sich ein weißes Bleisalz ab; die Flüssigkeit fängt jetzt schon bei 100° an zu sieden, der Siedpunkt steigt allmählig aber fortwährend, wobei die Flüssigkeit stets im starken Sieden bleibt; der Siedpunkt steigt endlich bis auf 214°; unterbricht man jetzt die Destillation, digerirt den Rückstand wiederholt mit Bleioxyd, so sieht man beim Erwärmen der Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder alle angegebenen Erscheinungen eintreten, ein Niederschlagen eines Bleisalzes, Beginnen des Siedens bei 100° u. s. w.

Die unterhalb des Siedepunkts des reinen Bernsteinäthers

*) 0,272 Aether gab 0,546 CO₂ u. 0,196 H₂O
oder in 100 Th.:

C	55,30
H	8,00
O	36,50
	<hr/>
	100,00.

übergegangenen Producte wurden der Elementaranalyse unterworfen; die bei verschiedenen Operationen übergegangenen Producte hatten eine ähnliche Zusammensetzung, insofern sie stets weniger Kohlenstoff, aber mehr Wasserstoff enthielten, als der Bernsteinäther.

1.	0,323	Substanz	gab	0,608	CO ₂	und	0,273	H ₂ O.
2.	0,350	„	„	0,690	„	„	0,274	„
3.	0,331	„	„	0,657	„	„	0,273	„
4.	0,301	„	„	0,601	„	„	0,251	„
5.	0,314	„	„	0,617	„	„	0,265	„
6.	0,308	„	„	0,600	„	„	0,234	„
7.	0,3095	„	„	0,601	„	„	0,231	„
8.	0,2845	„	„	0,549	„	„	0,225	„
9.	0,3155	„	„	0,610	„	„	0,253	„

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C 51,75	— 54,5	— 54,58	— 54,90	— 54,03	— 53,56	— 53,39	— 53,05	— 53,16
H 9,39	— 8,7	— 9,16	— 9,27	— 9,37	— 8,44	— 8,29	— 8,78	— 8,90

Die analysirten Flüssigkeiten sind meistens Producte verschiedener Destillation, Producte, welche zwischen 100° und 210° überdestillirten; ich habe öfters die Analysen desselben Products wiederholt, um mich zu überzeugen, dafs die Verbrennung richtige Resultate geliefert hatte; überdiess war nicht daran zu denken, dafs die Flüssigkeit reiner Bernsteinäther war, die Differenzen sind zu bedeutend, als dafs sie Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden könnten. Die verschiedenen unter 200° erhaltenen Destillationsproducte des Bernsteinäthers mit Bleioxyd wurden zusammengebracht und für sich behutsam destillirt, so dafs man das bei verschiedenen Temperaturen Uebergehende gesondert auffangen konnte. Es ging zuerst bei 100° ein dünnflüssiges Liquidum über, welches einen deutlichen, aber schwachen Geruch nach Bernsteinäther zeigte, beim Erwärmen aber einen deutlichen und unverkennbaren Geruch nach Alkohol entwickelte; diese Flüssigkeit war in jedem Verhältnifs, mit Wasser sowohl, wie

mit Aether mengbar, und es konnte also kein Zweifel darüber seyn, daß dieselbe Alkohol enthielt. Nachdem diese an Alkohol reiche Flüssigkeit übergegangen war, kam eine andere Flüssigkeit, die beim Erwärmen noch einen schwächern Geruch nach Alkohol zeigte, sich wohl mit Aether oder Alkohol, aber nicht mit Wasser mengen liefs. Diese Flüssigkeit zeigte dieselbe Zusammensetzung, wie die ursprünglich angewandte. Von 100° bis 200° stieg nun die Temperatur ziemlich rasch, so daß man Flüssigkeiten, welche innerhalb bedeutender Temperaturdifferenzen übergingen, zusammen auffangen mußte, da überhaupt die Menge der ganzen Flüssigkeit nicht sehr bedeutend war. Etwas über 200° blieb die Temperatur eine kurze Zeit mehr stationär, als früher, und ich konnte hier wenigstens einige Analysen von dieser Flüssigkeit erhalten.

1. 0,3205 gab 0,580 CO₂ und 0,244 H O
2. 0,400 „ 0,305 „ „ 0,703 „
3. Das Product einer dritten Destillation gab von 0,387 Flüssigkeit 0,682 CO₂ und 0,294 H O.

Dieß giebt in 100:

	I.	II.	III.
C	49,75	— 48,59	— 48,72
H	8,45	— 8,47	— 8,44
O	41,80	— 42,94	— 42,84
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Flüssigkeit enthält, in Beziehung zum Bernsteinäther, einen Ueberschuß von Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar im Gewichtsverhältniß von 1 : 8, also zu gleichen Aequivalenten wie im Wasser. Nimmt man auf 4 (C₄ H₂ O₃, C₄ H₃ O) 5 H O, so hat man C₃₂ H₃₂ O₁₁, oder in 100 Theilen:

C	49,33
H	8,30
O	42,37
	<hr/> 100,00.

Man sieht, der Zusammensetzung nach kann dieß Destillat ein Gemenge von Bernsteinäther und Wasser seyn; ob es dieß wirklich ist, mußte sein Verhalten zu Chlorcalcium zeigen; in die noch übrige Flüssigkeit ward etwas Chlorcalcium gebracht, und einige Tage damit in Berührung gelassen.

0,264 von dem mit Chlorcalcium behandelten Aether gab 0,527 CO_2 und 0,194 H_2O .

Dieß giebt in 100:

$$\begin{array}{r} \text{C } 55,2 \\ \text{H } 8,1 \\ \text{O } 36,7 \\ \hline 100,0. \end{array}$$

Der reine Bernsteinäther enthält in 100: C 55,6

H 7,9.

Hiernach kann es wohl nicht bezweifelt werden, daß die Destillationsproducte des *wasserfreien* Bernsteinäthers über *wasserfreies* Bleioxyd, Alkohol und etwas Wasser enthielten; und hiermit stimmen auch die Analysen der verschiedenen Destillate, obgleich sie untereinander etwas abweichen, überein, alle lassen sich ansehen, als Gemenge von Bernsteinäther mit Alkohol und meistens etwas Wasser.

z. B. $4 (\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}) + 2 \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2 + 3 \text{HO}$ giebt in 100: C 51,87

H 9,10.

$2 (\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3, \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}) + \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$ giebt in 100: C 55,02

H 8,98.

$5 (\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_4) + 3 (\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2) + \text{HO}$ enthält in 100: 54,09 C

9,17 H.

$7 (\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_4) + \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2 + 2 \text{HO}$ enthält in 100: 53,9 C

8,3 H.

$4 (\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_4) + \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2 + \text{HO}$ giebt in 100: 53,5 C

8,6 H.

Diese Rechnungen sollen nur zeigen, daß die erhaltenen Destillationsproducte ihrer Zusammensetzung nach Gemenge von Alkohol, Aether und Wasser seyn können.

Zersetzungsproduct des Bernsteinäthers.

Bringt man mittelst Chlorcalcium vollkommen getrocknetes bernsteinsaures Aethyloxyd mit Kalium oder Natrium in Berührung, so wird das Metall oxydirt, die Aethylverbindung zersetzt. Diese Zersetzung geht mit Kalium bei gewöhnlicher Temperatur leichter vor sich, als mit Natrium, die Einwirkung beginnt augenblicklich, es entwickelt sich ein brennbares Gas, welches sich wie Wasserstoff verhält. Durch gelinde Erwärmung wird die Einwirkung verstärkt und sehr beschleunigt; die Masse erwärmt sich von selbst sehr stark, und man muß sich deshalb hüten, im Anfang weiter als bis zu 30° bis 40° erhitzen; bei der lebhaften Reaction zeigt sich noch ein eigenthümlicher, stechender Geruch; bei zu lebhafter gegenseitiger Einwirkung wird die Masse leicht aus dem Glase geschleudert.

Hat man hinlänglich Kalium zugesetzt, so wird die Masse beim Erkalten steif und zähe, und die Farbe der Masse ist braun; diese Farbe rührt, wie mir scheint, von secundären Zersetzungsproducten her, doch habe ich das Braunwerden der Masse nie ganz vermeiden können. — Setzt man der Masse Wasser zu, und erwärmt dann rasch bis zum Sieden, so erhält man eine in der Wärme klare, gelbe Flüssigkeit, auf welcher eine ölartige, hellgelbe Schichte schwimmt; doch scheint es mir wesentlich, nicht zu lange die Wärme einwirken zu lassen. Die Flüssigkeit gesteht nun beim Erkalten zu einer weichen, breiartigen Masse; durch ein Filtrum trennt man die Flüssigkeit von einer gelben, krystallinischen Masse und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Die Flüssigkeit ist stark gelb, reagirt alkalisch, und enthält bernsteinsaures Kali. Der auf dem Filter zurückgebliebene, schwach-gelbliche Rückstand, wird durch mehrmaliges

UmkrySTALLISIREN aus kochendem Alkohol gereinigt. Die krystallinische Masse ist jetzt weifs, mit einem schwachen Stich in's Gelbliche, zeigt einen schönen Atlasglanz, und ist sehr voluminös.

Die Mengo dieses Products wechselte, und besonders bei Anwendung von Natrium, wo eine stärkere Wärme angewendet werden mufste, erhielt ich nur sehr wenig davon, und ich glaube, dafs es hier durch das überschüssige Alkali zersetzt wurde.

Mit Kalium erhielt ich von 100 Theilen Bernsteinäther zwischen 5 und 10 Theile des krystallinischen Products.

Dieser Körper enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, er schmilzt bei 133°, und sublimirt vollständig bei 206°.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,396 Substanz gab 0,806 CO_2 und 0,224 H_2O

0,239 „ „ 0,488 „ „ 0,133 „

0,326 „ „ 0,667 „ „ 0,191 „

Auf 100 berechnet erhält man:

I.	II.	III.
C 56,28	— 56,45	— 56,57
H 6,28	— 6,18	— 6,50
O 37,44	— 37,37	— 36,93
100,00	100,00	100,00.

Der einfachste Ausdruck nach Atomen ist dafür $= \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3$.

Berechnet hiernach, hatte man erhalten sollen:

	in 100:
C_6	458,61 — 56,72
H_4	49,92 — 6,17
O_3	300,00 — 37,11
	808,53 100,00.

In seinen Eigenschaften zeigt diese Verbindung sich analog den Aethyloxydverbindungen, sie löst sich nicht oder kaum im Wasser; Alkohol löst sie leicht, besonders in der Wärme, kalte Aether löst sie in jedem Verhältnifs.

Durch Erhitzen mit Alkalien wird dieses Product zersetzt, es

entweicht Alkohol, welcher leicht durch den Geruch zu erkennen ist, und man erhält eine gelbe Lösung, ähnlich derjenigen, welche man im Anfange erhielt, als man die durch Einwirkung des Kaliums auf Bernsteinäther entstandene Masse mit Wasser behandelt hatte. Diese Lösung enthielt bernsteinsaures Kali. Beim Behandeln desselben mit Schwefelsäure und Alkohol und Abdampfen der Lösung, bildeten sich gelblich gefärbte Krystalle, welche alle Eigenschaften der Bernsteinsäure zeigten, besonders auch den auffallenden und charakteristischen Geruch beim Verdampfen auf Platinblech. Um allen Zweifel zu heben, machte ich eine Elementaranalyse der ungereinigten Krystalle, denn sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, war die Quantität zu unbedeutend.

0,249 der Krystalle gab 0,370 CO_2 und 0,119 H_2O .

Das ist in 100:

C	41,09
H	5,31
N	53,60
<hr/>	
	100,00.

Die Bernsteinsäure enthält in 100: C 41,14

H 5,03.

Hiernach kann also kein Zweifel seyn, daß sich Bernsteinsäure gebildet hat aus $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_5$; ihre Bildung durch Aufnahme von Wasser ist einfach, denn

Die wahrscheinliche Formel des krystallisirten Products ist daher wohl: $\text{C}_8 \text{H}_9 \text{O}_8 + \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}$, d. i. $= \text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{O}_8 = 2 (\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_4)$.

Wegen Mangel an dem nöthigen Material konnte ich mir bis jetzt nicht mehr von diesem Producte darstellen, ich behalte mir vor, die Untersuchung dieses Körpers diesen Winter wieder aufzunehmen, und hoffe sie dann bald zu beendigen.

Mit Ammoniak bildet dieses Product einen hochgelben, in Nadeln krystallisirenden Körper.

Bernsteinsaures Methyloxyd.

Diese Verbindung erhielt ich auf gleiche Weise, wie die Aethyloxydverbindung, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine heisse Lösung von Bernsteinsäure in Holzgeist.

Bei der mittleren Temperatur eines geheizten Zimmers im Winter war diese Verbindung fest und krystallisirt, bei 20° schmilzt sie, und erstarrt dann etwas unter 16°; sie ist in Wasser kaum löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, sie siedet bei 198°. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 20° = 1,1179.

Die Zusammensetzung der Verbindung = $C_4 H_2 O_3 + C_2 H_3 O$.

	in 100:
C, 458,61	— 49,79
H, 62,40	— 6,77
O, 400,00	— 43,44
921,01	100,00.

1. 0,373 Substanz gab 0,666 $C O_2$ und 0,233 $H O$
2. 0,426 „ „ 0,7555 „ „ 0,264 „
3. 0,4345 „ „ 0,778 „ „ 0,264 „

Bei der Destillation ging der letzte Theil der Flüssigkeit bei 200° über: diese Flüssigkeit ward besonders analysirt, sie gab von:

4. 0,338 Substanz 0,602 $C O_2$ und 0,217 $H O$.

Dies macht nun in 100:

I.	II.	III.	IV.
C 49,38	— 49,00	— 49,51	— 49,24
H 6,94	— 6,88	— 6,75	— 7,13
O 43,68	— 44,12	— 43,74	— 43,63
100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei der specifischen Gewichtsbestimmung des Dampfs vom bernsteinsäuren Methyloxyd fand man dasselbe = 5,24; berechnet man $C_4 H_2 O_3 + C_2 H_3 O$ zu 2 Volumina, so erhält man es zu 5,077.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Nämlich} & 6 \text{ Vol C} & 5,056 \\
 & 10 \text{ „ H} & 0,688 \\
 & 4 \text{ „ O} & 4,410 \\
 \hline
 & & 10,154 \\
 \hline
 & 2 & = 5,077.
 \end{array}$$

Bei dem Versuch wog der Ballon mit Luft 34,502.

Thermometer 18°,5. Barometer 333''',3

Ballon mit Dampf 35,057 bei 241° und 333''',3.

Gewicht eines Liter Dampf bei 0° und 28'' = 6,821 Grm.

Succinamid.

$C_4 H_2 O_2, NH_2$.

d'Arcet gab diesen Namen einer andern Verbindung, da er diesen Körper nicht kannte.

Diese Verbindung erhielt ich durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Bernsteinäther; beim öfterem Umschütteln bildete sich bald ein weißer Bodensatz, dessen Quantität in einigen Tagen noch zunahm. d'Arcet hatte schon die Bildung dieses Körpers bemerkt, ihn aber für eine dem Oxamethan entsprechende Verbindung gehalten. — Der auf die erwähnte Weise erhaltene Niederschlag ward mit Alkohol ausgewaschen, um allen Bernsteinäther zu entfernen, dann in kochendem Wasser gelöst, woraus er beim Erkalten in großer Menge krystallisirt, in Nadeln, welche beim Erwärmen bis 100° kein Wasser mehr verlieren. Diese Krystalle lösen sich in 9 Theilen Wasser von 100° (genauer in 8,9); aber nur in 220 Theilen von 15°. In absolutem Alkohol ist das Succinamid so gut wie unlöslich, leichter löst es sich in wasserhaltigem; in Aether ist es unlöslich

Die Analyse gab:

0,293 Subst. gab 0,442 CO_2 und 0,184 H_2O
 0,276 „ „ 0,416 „ „ 0,175 „
 0,423 „ „ 80,5 C. C. Stickgas bei 0° u. 336“.

Bei einer qualitativen Bestimmung des Stickstoffgases war 1323 Volumina CO_2 auf 338 Volumina N gefunden, dießes Verhältniß ist genau genug = $\text{CO}_2 : \text{N} = 4 : 1$.

Hiernach ist die einfachste Formel für dieses Amid = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2, \text{NH}_2$.

	berechnet in 100 Th.	gefunden
C_4	305,74 — 41,72 —	41,71 — 41,67
H_4	49,92 — 6,81 —	6,97 — 7,04
O_2	200,00 — 27,31 —	27,20 — 27,16
N	177,04 — 24,16 —	24,12 — 24,13
	<hr/> 732,70 100,00	<hr/> 100,00 100,00.

Die Bildung dieses Körpers aus Bernsteinäther und Ammoniak ist vollkommen analog der Bildung des Oxamids und Oxaläther. Erhitzt man das Succinamid rasch bis 300° , so schmilzt es, färbt sich hierbei wenig braun; unterbricht man das Erhitzen, sobald die Masse geschmolzen ist, so zeigt sich beim Auflösen in Wasser, daß die rückständige Masse das unveränderte Succinamid enthält. Erhitzt man das Succinamid langsam bis gegen 200° , hält es dann einige Zeit bei dieser Temperatur, so beginnt schnell die Entwicklung von Ammoniak in großer Menge; läßt man später allmählig die Temperatur steigen, so sublimirt endlich eine weiße Masse über und wenig Kohle bleibt in der Retorte. Das Sublimat ist Bisuccinamid, welches zuweilen ein wenig sauer reagirt. Es ward aufgelöst und krystallisirt, und war jetzt vollkommen rein.

1,235 der Krystalle verloren 0,178 Wasser.

0,275 der getrockneten Krystalle gaben 0,481 CO_2 und 0,129 H_2O .

gefunden	das Bisuccinamid enthält nach der Rechnung
C 48,36	C 48,88
H 5,21	H 4,99.

Das Succinamid enthält genau die Bestandtheile von Bisuccinamid und Ammoniak, und dies erklärt die Zerlegung desselben in der Wärme:

Bisuccinamid.

Diese Verbindung hat bekanntlich d'Arcet entdeckt, er stellte sie dar durch Erhitzen von wasserfreier Bernsteinsäure $C_4 H_2 O_3$, in trockenem Ammoniakgas. Die Formel, welche er annimmt $= C_4 H_{3\frac{1}{2}} O_2 + N\frac{1}{2} H$, müssen wir wohl verdoppeln, um keine halben Aequivalente zu haben.

Das Bisuccinamid schmilzt bei 210°.

Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nun nicht nöthig, wie d'Arcet es angiebt, das Ammoniakgas zu trocknen; erhitzt man Bernsteinsäure bis 180° und leitet Ammoniakgas in die geschmolzene Säure, so erhält man durch Umkrystallisiren des Sublimats auch dies Amid. Am einfachsten stellt man es aber dar, wenn man eine Lösung der Bernsteinsäure mit Ammoniak neutralisirt, die Masse zur Trockne abdampft und dann sublimirt, Ammoniak und Wasser gehen zuerst fort, es sublimirt Bisuccinamid und wenig Bernsteinsäure, durch Umkrystallisiren entfernt man die letztere.

0,690 der Krystalle verloren schon weit unter 100° = 0,110 Wasser.

0,3685 der getrockneten Krystalle gab 0,690 CO_2 u. 0,186 H_2O .

0,371 der getrockneten Krystalle gab 0,659 CO_2 u. 0,178 H_2O .

0,416 der getrockn. Krystalle gab 48 Stickgas bei 0° u. 336°.

Berechnet $C_8 H_3 O_4, NH_2$

	in 100	gefunden
C_8	611,48 — 48,88	49,10 — 48,84
H_3	62,40 — 4,99	5,30 — 5,33
O_4	400,00 — 31,98	30,98 — 31,21
N	177,04 — 14,15	14,62 — 14,62
	1250,92	100,00
	100,00	100,00

Die Krystalle enthalten dann 2 Aeq. Krystallwasser. Die Bildung des Bisuccinamids aus saurem bernsteinsaurem Ammoniak erklärt sich durch Ausscheidung von Wasser.

Aus den Elementen der Säure muß hier also Wasser abgeschieden seyn, während ein Theil Wasser aus dem Wasserstoff des Ammoniaks und dem Sauerstoff der Säure gebildet ward. Hinsichtlich der Entstehung nähert sich das Bissuccinamid der Oxaminsäure von Balard, diese entsteht aus dem sauren oxalsauren Ammoniak, und ihre Entstehung unterscheidet sich von der des Succinamids nur dadurch, daß hierbei kein Wasser aus den Elementen der Säure abgeschieden wird.

$C_4 H_3 O_6 N$ ist Balard's Oxaminsäure; diese Säure verbindet sich mit Basen, solche Verbindungen sind von dem Bisuccinamid noch nicht bekannt. Ich stellte nun verschiedenartige Versuche an, um solche Verbindungen hervorzubringen. In der wässerigen concentrirten Lösung des Bisuccinamids brachten die verschiedenen Metallsalze keinen Niederschlag hervor, nur Silberlösung bewirkte bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak eine schwache Trübung.

Die wässerige Lösung des Bisuccinamids löst das Bleioxyd in großer Menge auf, schon beim Digeriren, noch leichter beim Aufkochen; hierbei entwickelt sich keine Spur Ammoniak,

wenn man das Kochen nicht zu lange fortsetzt, was unnöthig ist, da das Blei sich schnell löst; dampft man die Lösung in der Wärme ein, so entwickelt sich bald etwas Ammoniak, und es scheiden sich weisse Flitterchen, wahrscheinlich von bernsteinsaurem Bleioxyd, ab. Beim Abdampfen unter der Luftpumpe bildet sich eine sehr zähe Masse, welche nur langsam vollkommen austrocknet, ohne die geringste Tendenz zur Krystallisation zu zeigen. Die trockne Masse schmilzt unter 100° zu einer klaren Masse, ohne an Gewicht dabei zu verlieren; sie zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit an, und löst sich vollkommen leicht in Wasser auf; Alkohol fällt die Lösung, es bildet sich eine zähe klare Masse, eine concentrirte Lösung von Bisuccinamid-Bleioxyd in Wasser.

Diese Bleioxydverbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,648 Substanz gab 0,507 SO_3 , PbO
2. 0,4885 „ „ 0,385 „ „
3. 0,480 „ „ 0,27715 PbO
1. 0,718 „ „ 0,485 CO_2 und 0,165 HO
2. 0,816 „ „ 0,554 „ „ 0,190 „
1. 0,729 „ „ 30,05 C. C. N von 0° u. 336° .

Hiernach berechnet sich in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	18,69	—	18,57
H	2,58	—	2,55
O	15,95	—	15,91
N	5,23	—	5,23
PbO	57,55	—	57,74 — 57,9.
	100,00		100,00.

Hiernach berechnet sich die Formel 3 Aeq. Bisuccinamid + 4 Aeq. Bleioxyd + 3 Aeq. Wasser 3 ($\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4 \text{N} + \text{HO}$) + 4 PbO.

		in 100
C ₁₄	1820,50	— 18,85
H ₁₈	224,63	— 2,32
O ₁₈	1500,00	— 15,56
N ₃	531,12	— 5,50
4 PbO	5578,00	— 57,77
	<hr/>	
	9654,25	100,00.

Um mich zu überzeugen, daß die Menge des von Bisuccinamid gelösten Bleioxyds constant bleibt, habe ich noch drei Quantitäten dieser Verbindung dargestellt, die Lösung zuerst im Wasserbade eingedampft, bis sich etwas Ammoniak entwickelte, darauf die Verbindung über Schwefelsäure im Vacuum vollkommen ausgetrocknet.

Ich erhielt von den drei verschiedenen Massen folgende Bleimengen:

1. 0,590 der Verbindung gab 0,332 Pb + PbO oder 0,347 PbO = 58,88 pC. Bleioxyd.
2. 0,518 Substanz gab 0,3054 Bleioxyd = 58,9 pC. PbO
3. 0,615 „ „ 0,3559 „ = 57,8 „ „

Der geringe Ueberschuß von Bleioxyd rührt hier von einer angefangenen Zersetzung der Masse her, denn es hatte sich eine Spur Ammoniak entwickelt, und die Masse löste sich nicht mehr ganz klar in Wasser auf.

Durch Kohlensäure wird die Verbindung schon zersetzt, es fällt kohlen-saures Blei nieder, doch kann nicht alles Bleioxyd auf diese Weise ausgefällt werden, ein Theil bleibt in der Lösung zurück.

Die durch Kohlensäure vollkommen gefällte Lösung, unter der Luftpumpe abgedampft, giebt eine weiße, porzellanartige, unter 100° schmelzbare Masse.

0,533 dieser Substanz gab 0,2058 Pb + PbO oder 0,214 PbO = 40,15 pC.

Hiernach wäre sie 3 (C₆ H₈ O₄ N + HO) + 2 PbO.

Auch Baryt scheint eine ähnliche Verbindung mit dem Bisuccinamid zu bilden, aus welcher durch Kohlensäure nur ein Theil des Baryts gefällt wird; die durch Kohlensäure vollkommen gefällte Lösung zeigte mit Schwefelsäure noch einen starken Gehalt an Baryt.

Von kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Blei werden durch ein mehrmaliges Aufkochen mit Bisuccinamid wenig gelöst, das Filtrat zeigte nur eine sehr schwache Reaction auf Baryt oder Blei; digerirt man aber das kohlensaure Bleioxyd mit der Lösung des Bisuccinamids längere Zeit auf dem Wasserbade, so löst Blei sich in reichlicher Menge auf, und es ist nicht zu bezweifeln, daß sich hier dieselbe Verbindung bildet, wie beim Behandeln der Lösung von Bisuccinamid-Bleioxyd mit Kohlensäure.

2. Die Constitution der Bernsteinsäure.

Nach den genauen Untersuchungen d'Arcet's hat man $C_4 H_2 O_3$ als den Ausdruck für 1 Aequivalent der wasserfreien Bernsteinsäure angenommen; die Bernsteinsäure ist hiernach eine einbasische Säure; hierbei zeigt sie nun das Eigenthümliche, daß sie sich in der wasserfreien Form, wie sie in ihren Verbindungen enthalten ist, auch im isolirten Zustande darstellen läßt, das basische Wasser läßt sich bei dieser Säure schon durch bloßes Erhitzen abscheiden, was bei den andern Säuren bekanntlich meistens nicht der Fall ist. Auch die Weinsäure bietet etwas Aehnliches dar, insofern bekanntlich durch Erhitzen das basische Wasser derselben auch eliminirt werden kann, aber Fremy hat später nachgewiesen, daß sich hierbei zwei von der Weinsäure durchaus verschiedene Säuren bilden, welche aber durch Aufnahme von Wasser wieder in Weinsäure zurückgehen können.

Die wie die Bernsteinsäure flüchtige Benzoësäure verhält sich verschieden, durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphor-

säure läßt sie sich nicht in wasserfreier Form $= C_4 H_4 O_3$ erhalten.

Nach der Gesammtheit der von mir erhaltenen und der früher bekannten Thatsachen glaube ich die Folgerung ableiten zu können, daß d'Arcet's Säure $C_4 H_2 O_3$ noch Wasser enthält, und zwar $\frac{1}{2}$ Aequivalent, und daß die wasserfreie Bernsteinsäure, wie sie in ihren Verbindungen vorhanden ist, $C_4 H_2 O_3$ minus $\frac{1}{2} HO$ oder richtiger $2 C_4 H_2 O_3$ minus $HO = C_8 H_3 O_5$ ist, und diese Formel wird dann 1 Aeq. wasserfreie Säure ausdrücken.

Diese Ansicht möchte ich hauptsächlich aus der Zusammensetzung und dem Verhalten folgender Verbindungen ableiten:

- 1) der Bernsteinunterschwefelsäure und ihrer Salze;
- 2) des Bisuccinamids;
- 3) des basisch-bernsteinsäuren Bleioxyds;
- 4) des bernsteinsäuren Aethyloxyds.

In meiner Abhandlung über die Bernsteinunterschwefelsäure habe ich zu zeigen gesucht, daß nicht $C_4 H_2 O_3$, sondern $C_8 H_3 O_5$ das Radical der Säure sey, welches sich mit 2 Aeq. SO_2 unter Wasserbildung zu $C_8 H_2 O_5 + S_2 O_5$ vereinigt. Diese Ansicht schien mir die einfachste, danach ist die Bildung dieser Doppelsäure und ihr Verhalten analog der entsprechenden Benzoëunterschwefelsäure; diese Ansicht schien mir aber auch die einzige mit den erhaltenen Resultaten übereinstimmende zu seyn.

Bei Anführung meiner Arbeit über diese Doppelsäure nimmt Berzelius (22. Jahresbericht S. 250) es für wahrscheinlicher, daß die wasserfreie Säure $C_8 H_3 O_5 + 2 SO_2$ sey, und nicht $C_8 H_2 O_5 + S_2 O_5$, wie ich es annahm; abgesehen von der hier gleichgültigen Frage, ob Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure in der Verbindung sey, handelt es sich hierbei, in der empirischen Formel, um 1 Aeq. Wasser, welches nach Berzelius Ansicht mehr in den Verbindungen enthalten ist, als ich

annahm; Berzelius stützt seine Ansicht auf die Zusammensetzung des Bleisalzes, das mir bei 100° getrocknet im Mittel folgende procentische Zusammensetzung gab:

C 7,816

H 0,498

PbO 73,269.

Die berechnete Zusammensetzung, nach der von mir abgeleiteten Formel $C_4 H_2 O_3 + S_2 O_3, 4 PbO$, ist in 100:

C 8,027

H 0,328

PbO 73,233.

Der Kohlenstoff des Versuchs ist um 0,19 geringer, als die Rechnung es giebt, dagegen gab die Analyse einen Ueberschufs von 0,17 pC. Wasserstoff, beide Differenzen sind nicht gröfser, als die gewöhnlichen des Versuchs und der Berechnung, sie sind bei den meisten Analysen dieselben.

Berzelius leitet nun aus den von mir angegebenen Zahlen für das Bleisalz die Formel $C_4 H_2 O_3 + 2 SO_3, 4 PbO$ ab, diese Formel giebt für 100 Salz:

C 7,91

H 0,40

PbO 72,16.

Man sieht, in den beiden Berechnungen ist die Differenz des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs so gering, dafs die Beobachtungsfehler gröfser sind; durch Bestimmung des Kohlenstoffs oder des Wasserstoffs ist also kaum zu ermitteln, welche Formel die richtigere sey; dagegen differirt das Bleioxyd nach beiden Berechnungen um mehr als 1 pC.; ich erhielt nüt aber stets über 73 pC. Bleioxyd, und zwar nicht Einmal, sondern bei mehr als 10 Bleibestimmungen, wobei die Salze zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren; das Bleioxyd läfst sich aber hier als schwefelsaures Bleioxyd doch so genau bestimmen, dafs kein Beobachtungsfehler statuirt werden kann, welcher 1,5 pC. Ueber-

schafts giebt; ein Verlust wäre eher zu begreifen; eine Einnengung von neutralem essigsaurem, oder bernsteinsaurem Bleioxyd würde einen Verlust an Bleioxyd herbeigeführt haben, von einer Einnengung von basisch essigsaurem Bleioxyd kann aber wohl nicht die Rede hier seyn, da die Lösung des kaum neutralen Ammoniaksalzes mit *neutralem* essigsaurem Blei gefällt wurde. Aus diesem Grunde sehe ich auch dieß Salz mit 4 Aeq. PbO als das neutrale Salz an, während ich das aus der freien Säure durch essigsaures Bleioxyd gefällte Salz mit 3 Aeq. PbO als ein saures Salz annahm. Ich glaube deshalb, daß $C_6 H_3 O_3$ sich mit $2 SO_3$ unter Ausscheidung von HO zu $C_6 H_2 O_5$, $S_2 O_5$ verbindet, genau wie die Benzoësäure $C_{14} H_5 O_3$ unter gleichen Umständen $C_{14} H_4 O_3 + S_2 O_5$ bildet.

Die Zusammensetzung des Oxamids, des Benzamids u. a. m., ist eine solche, daß sie betrachtet werden können als wasserfreie Säure plus wasserfreiem Ammoniak $= NH_3$ minus HO, dieses aus dem Sauerstoffe der Säure und dem Wasserstoffe des Ammoniaks gebildet. Unter passenden Umständen schon bei 200° , zerlegen diese Amide sich mit Wasser in der Art, daß der Wasserstoff desselben das Ammoniak, der Sauerstoff aber die Säure restituiert.

Bildet sich nun das Bisuccinamid *) aus $2 C_4 H_3 O_3 = C_8 H_4 O_6$ (als der wasserfreien Säure) plus NH_3 , so entsteht $C_8 H_3 O_4 + NH_2$ und 2 Aeq. Wasser; eins, wie gewöhnlich aus dem Sauerstoff der Säure und dem Wasserstoff des Ammoniaks, das zweite Aeq. Wasser aber aus den Elementen der Säure selbst abgeschieden.

Wird dies Bisuccinamid mittelst Alkalien oder Säuren bei Gegenwart von Wasser zerlegt, so bildet sich wieder Bernsteinsäure (hiervon habe ich mich durch den Versuch überzeugt),

*) Jedenfalls müssen wir das Bissuccinamid mit $C_8 H_3 O_4$, NH_2 und nicht als $C_8 H^{1/2} O_4$, $N^{1/2} H$ bezeichnen, da wir doch keine halben Äquivalente N und H annehmen können.

wo $C_8 H_3 O_4$ dann Sauerstoff und die Elemente des Wassers wieder aufnimmt. Danach tritt nun das Bisuccinamid ganz aus der Reihe der übrigen Amide heraus.

Bildet sich dieses Amid wirklich aus $C_8 H_4 O_6$, wobei sich also die Elemente des Wassers aus der Säure abscheiden, so steht das Bisuccinamid zur Bernsteinsäure der Zusammensetzung nach in demselben Verhältnisse, wie das Fumaramid *) zur Aepfelsäure, aus der es mittelbar gebildet wird; aber das Fumaramid bildet bei der Zersetzung keine Aepfelsäure wieder, sondern Fumarsäure, es nimmt die Elemente des abgeschiedenen Wassers nicht wieder in das Radical auf. Es ist daher bei der Bernsteinsäure auch wahrscheinlicher, daß die Elemente des abgeschiedenen Wassers nicht zum Radical der Säure gehörten, sondern als abscheidbares Wasser vorhanden waren, wie auch z. B. das Wasser, welches bei 300° aus dem citrinsauren Natron fortgeht.

Dann ist also $C_8 H_3 O_5$ die wasserfreie Säure, welche sich bei der Bildung des Amids mit Ammoniak auf die gewöhnliche Weise zerlegt. $C_8 H_3 O_5$ und $NH_3 = C_8 H_3 O_4$, NH_2 und HO . Die Zerlegung dieses Amids mit Wasser ist auch dann wieder dieselbe, wie beim Oxamid u. a.

Die basisch-bernteinsäuren Bleioxydsalze enthalten wahrscheinlich auch nicht $C_8 H_2 O_5$, sondern nur $C_8 H_3 O_5$; doch ist es noch weniger, als beim bernsteinunterschwefelsäuren Bleioxyd, durch die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs nachzuweisen, ob die Formel $C_8 H_3 O_5$, $3 PbO$ oder $C_8 H_4 O_6$,

*) Hagen, diese Annalen Bd. XXXVIII. p. 255:

Die wasserfreie Aepfelsäure $= C_4 H_3 O_4$.

Fumaramid daraus $= C_4 H O_2$, NH_2 .

Die wasserfreie Bernsteinsäure $= C_4 H_4 O_5$ oder $C_4 H_4 O_6$.

Bisuccinamid $= C_4 H_3 O_4$, NH_2 .

3 PbO die richtigere sey, die Bleihestimmung giebt beim bernsteinsäuren Blei keinen so sichern Anhaltspunkt, wie beim bernsteinunterschwefelsäuren Blei, weil bei diesem basischen Salz die Einmischung eines andern basischen Salzes nicht unmöglich ist, und so haben Beweise aus diesem Salze abgeleitet, weniger Zuverlässigkeit.

Das bernsteinsäure Aethoxyd spricht nun hauptsächlich, und am directesten, meiner Meinung nach, für die Ansicht, daß in $C_4 H_2 O_3$ noch abscheidbares Wasser enthalten ist, ohne daß das Radikal der Säure dadurch verändert wird.

Bei Behandlung des Bernsteinäthers mit Bleioxyd bildet sich theils Alkohol, theils Wasser, welches als solches fortgeht; das Wasser kann sich wohl nicht aus den Elementen des Aethyloxyds $C_4 H_2 O$ abgeschieden haben, sondern es kann nur aus der Säure $C_4 H_2 O_3$ gebildet, oder vielmehr nur daraus abgeschieden seyn, denn es bilden sich keine weiteren Zersetzungsproducte, als nur das bernsteinsäure Bleioxyd, dessen Zusammensetzung weiter unten angegeben werden soll.

Nehmen wir $C_4 H_2 O_3$ statt $C_4 H_2 O$ für 1 Aeq. der wasserfreien Säure, so ist auch das Aequivalent des bernsteinsäuren Aethyloxyds, des Methyloxyds, und das der wasserfreien Säure d'Arcet's das doppelte; und man hat in 1 Aequivalent der angeführten Körper je 4 Volumina, das bei weitem am häufigsten sich zeigende Verhältniß zwischen Aequivalentenzahl und spec. Gewicht des Dampfes der Körper, während man nach der alten Aequivalentenzahl der Säure je 2 Volumina in einem Aeq. der Verbindung hatte.

Nach allen angeführten Gründen wäre demnach $C_4 H_2 O_3$ die wasserfreie Verbindung, die hypothetisch trockne Säure,

*) Cahours Compt. rend. Bd. XVII. p. 206 und diese Annalen Bd. XLVII S. 291 zieht auch aus dem Verhalten des Bernsteinäthers gegen Chlor den Schlufs, daß in dieser Verbindung noch Wasser enthalten sey.

welche sich aber nicht ohne Zerlegung isoliren läßt, wie dies bei den übrigen Säuren ja auch der Fall ist.

Die krystallisirte Säure $C_4 H_2 O_3 + HO$ wäre demnach $C_4 H_3 O_3 + 3 HO$, diese Säure enthielte demnach 3 Aeq. abscheidbares, durch Basen zu vertretendes Wasser, d. h. sie ist eine dreibasische Säure. In mancher Hinsicht schließt diese Säure sich freilich den mehrbasischen Säuren nicht an, besonders weil sich bis jetzt das dreibasische Silbersalz $= C_4 H_3 O_3 + 3 AgO$ nicht darstellen liefs, so wenig wie Doppelsalze, welche Kali und Natron enthalten; doch zeigt diese Säure sich auch vielfach verschieden von den einbasischen Säuren.

Ist nun die krystallisirte Säure eine dreibasische, so haben wir, wie bei der Citronensäure, Phosphorsäure etc. 3 Reihen Salze zu erwarten, nämlich

wobei M ein Metall bezeichnet.

Die meisten der untersuchten Verbindungen gehören nur der zweiten Reihe an.

Bezeichnen wir $C_4 H_3 O_3$ durch $\overline{S}$, das basische Wasser durch HO , das bei 100° entweichende Wasser durch aqua, das erst bei höherer Temperatur entweichende durch Aqua, so haben die früher angeführten Verbindungen folgende Zusammensetzung.

Wird die krystallisirte Säure $\overline{\text{S}}, 3 \text{ HO}$ bis 140° erwärmt, so verliert sie HO , es bildet sich die sublimirte Säure $\equiv \overline{\text{S}}, 2 \text{ HO}$; bei hoher Temperatur geht noch mehr Wasser fort, und

es bildet sich die wasserfreie Säure $\overline{S}$, HO, wir haben hier also drei Säuren:

welche der Bildung und der Zusammensetzung nach sich analog den drei Phosphorsäuren verhalten.

Diese drei Bernsteinsäuren zeigen unter sich manche Verschiedenheiten in ihrem Verhalten, woraus wohl zu schliessen ist, dafs beim Entweichen des Wassers, wenn gleich das Radical nicht zersetzt wird, doch in der Constitution der Säure eine Veränderung vor sich gegangen seyn mag, wie sie unter gleichen Umständen bei der Phosphorsäure und bei der Weinsäure eintritt.

Die krystallisirte Säure schmilzt bei 180° , siedet bei 235°

„ sublimirte „ „ „ 160° „ „ 242°

„ sog. wasserfr. „ „ „ 145° „ „ 250°

Man sieht, die weniger Wasser enthaltenden Säuren haben einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die krystallisirte. Hauptsächlich war nun aber zu untersuchen, ob die der Pyro- und der Metaphosphorsäure entsprechenden Bernsteinsäuren auch eigenthümliche Salze bilden können, welche sich zu den gewöhnlichen bernsteinsäuren Salzen verhalten, wie die pyrophosphorsäuren zu den phosphorsäuren. Doch scheinen die genannten Säuren bei Berührung mit Wasser sich schnell in gewöhnliche Bernsteinsäure umzuändern, ähnlich wie die Tartral- und Tartrelsäure unter gleichen Umständen Weinsäure bilden.

Ein zweibasisches Bleisalz $\overline{S}$, 2 PbO scheint sich aus dem Bleioxyd gelöst haltenden Aether beim Erhitzen abzuschneiden. Der trocken etwas grau gefärbte Rückstand aus der Retorte gab bei der Analyse von:

1,062 Salz 0,569 CO_2 und 0,112 H O

0,359 „ 0,2415 Bleioxyd

0,467 „ 0,3279 „

in 100 Theilen

C 14,81

H 1,16

O 13,98

Pb O 70,05

100,00.

Hier ist der $C:H = 8 : 3,75$, da nun aber alle Versuchsfehler das relative Verhältniß des Wasserstoffs nur vermehren, so kann man wohl die Formel $C_8 H_3 O_3 + 2 PbO$ annehmen, mit welcher auch der Bleigehalt genau übereinstimmt.

S, 2 Pb O	in 100
C ₈ 611,48	— 15,52
H ₃ 37,44	— 0,95
O ₃ 500,00	— 12,71
2 Pb O 2789,00	— 70,82
<hr/>	
3937,92	100,00.

$C_8 H_4 O_6, 2 PbO$ giebt in 100: C 15,09

H 1,23

Pb O 68,85.

Die einbasische Säure $\overline{S}$, HO habe ich nur in einer Verbindung gefunden, in dem Zersetzungsproducte des Bernsteinäthers durch Kalium $= \overline{S}, AeO$.

Das Bisuccinamid wäre auch als ein Zersetzungsproduct *dieser* Säure zu betrachten.

$C_8 H_3 O_3$ und $NH_3 = C_8 H_3 O_4, NH_2$ plus HO.

Das aus dem Bernsteinäther erhaltene Succinamid ist die einzige Verbindung, deren Zusammensetzung einfacher ist, wenn die wasserfreie Bernsteinsäure $= C_4 H_2 O_3$ angenommen wird, diese Verbindung ist dann $= C_4 H_2 O_2 + 2 NH_2$; verdoppeln wir diese Formel $C_8 H_4 O_4 N_2$, so können wir es ansehen als $C_8 H_3 O_4, NH_2 + NH_3$, d. i. als eine Verbindung von Bisuccinamid plus Ammoniak und diese Formel drückt genau die Zerlegungsart dieses Amids bei höherer Temperatur aus. Hierfür

spricht auch das Verhalten des Succinamids gegen Platinchlorid; versetzt man eine kochende Lösung von Succinamid mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Erkalten oder beim Eindampfen bei gelinder Wärme eine in gelben Octaedern krystallisirte Verbindung, von der größten Aehnlichkeit mit Platinsalmiak, dessen Zusammensetzung sie auch hat; das Salz enthält keinen Kohlenstoff, 40 pC. Platin, und 2,0 Wasserstoff. Bisuccinamid mit Platinchlorid auf dieselbe Weise wie Succinamid behandelt, giebt eine klare Lösung, welche selbst beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz klar bleibt, sich klar in Wasser löst, beim Zusatz von Alkohol aber eine sehr geringe Spur Platinsalmiak fallen läßt, deren Menge höchst unbedeutend ist in Vergleich mit der aus Succinamid gebildeten. 1 Grm. Succinamid gab ziemlich genau 2 Grm. Platinsalmiak, was mit der Annahme übereinstimmt, daß 1 Aeq. Ammoniak = NH_3 in $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_4 \text{N}_2$ enthalten sey.

Ueber die flüchtigen Säuren der Butter; von *Joseph Ud. Lerch.*

Die fetten Säuren sind in neuerer Zeit der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen geworden, jede derselben hat in gewisser Beziehuag abweichende Resultate von den früheren gegeben. Die flüchtigen Säuren der Butter sind von Chevreul entdeckt und beschrieben worden und seither sind von andern Chemikern einige Analysen der Butter, vorzüglich der Buttersäure bekannt gemacht worden, welche auch von denen Chevreul's differirten. Die Zusammensetzung der Capron- und Caprinsäure insbesondere ist immer noch zweifelhaft geblieben. Die neuen Ansichten, welche wir durch Liebig gewonnen über die Rolle, welche die Fette im Organismus spielen, machten eine genaue