die interessante Frage über die Identität oder Verschiedenheit der beiden Substanzen zu entscheiden.

Chemische Untersuchung einiger bernsteinsäuren Salze, und über die Constitution der Bernsteinsäure;

von *O. Doepping.*

Ueber die Constitution der Bernsteinsäure herrschte bis jetzt ein gewisser Grad von Unsicherheit, da es unentschieden geblieben war, ob diese Säure zu den einbasischen oder mehrbasischen gerechnet werden müsse. Auf Veranlassung des Herrn Professor Liebig habe ich es versucht, in dem Folgenden, durch die Untersuchung einer Reihe von bernsteinsäuren Salzen, diesen Gegenstand zur Entscheidung zu bringen.

Aus den frühern Untersuchungen ber bernsteinsäuren Salze, zu deren Kenntnifs vereinzelte Beiträge von Wenzel, Richter, Bucholz, John, Klaproth, Eckeberg, Gehlen, Moser, Trommsdorf, Berzelius und mehreren andern Chemikern geliefert worden sind, geht hervor, dafs diese Säure zu den einbasischen, d. h. zu denen gerechnet werden müsse, deren Hydratwasser einfach durch ein Aequivalent Basis, welches ein Aequivalent Sauerstoff enthält, ersetzt wird. Durch die von Fehling gemachte Beobachtung jedoch, dafs das basische Bleisalz, welches auf zwei Aequivalente wasserfreier Bernsteinsäure drei Aequivalente Bleioxyd enthält und durch die Formel $(\text{Pb O})_2 \overline{\text{S}_2}$ ausgedrückt wird, bei einer Temperatur von 220° ein Aequivalent Wasser verliere, schien es wahrscheinlich, dafs die Bernsteinsäure bei einer genauern Untersuchung der Klasse der mehrbasischen Säuren zugezählt werden müsse.

Da die von Fehling gemachte Beobachtung allein nicht genügt, die Constitution einer Säure in jener Beziehung festzustellen, da es insbesondere die Fähigkeit der Säuren ist, Doppelsalze mit verschiedenen Basen *), und saure mit den alkalischen Erden und Silberoxyd zu bilden, welche das Hauptmoment jener Klassification ausmachen, so habe ich die Eigenschaften der Bernsteinsäure auch in dieser Beziehung näher studirt und erlaube mir im Folgenden die gewonnenen Resultate über diesen Gegenstand, da sie eine etwas genauere Kenntniss über denselben verbreiten, mitzutheilen. Zuvor will ich jedoch einige Angaben über die Art und Beschaffenheit der Bernsteinsäure, mit der ich meine Untersuchung ausgeführt habe, so wie über die Art der Reinigung derselben, folgen lassen.

Die Säure, deren ich mich zur Darstellung der Salze bedient habe, war in der Officin des Herrn Apotheker Röhr in Berlin aus Bernstein dargestellt worden. Das Präparat, so wie ich es erhielt, war von brauner Farbe und noch stark mit empyreumatischen Producten verunreinigt. Bevor die Säure zur Darstellung von Salzen verwendet werden konnte, mußte sie einer Reinigung unterworfen werden und zu diesem Zweck habe ich verschiedene Methoden befolgt, die alle zur Reinigung der Säure vorgeschlagen worden sind, von denen aber nur eine auf eine schnelle und vollständige Weise zum Ziel führt.

Ein Theil der Säure wurde in Wasser gelöst und ein Strom von Chlorgas anhaltend durch die Flüssigkeit geleitet, und das mit Chlor gesättigte Fluidum noch 24 Stunden in einem bedeckten Gefäße stehen gelassen. Die Flüssigkeit war nach dem Filtriren beinahe farblos, und besaß nach dem Austreiben des

*) Mit Ausnahme derjenigen Gruppe von Salzen, welche Halhydratwasser enthält, welches letztere durch ein Aequivalent eines Alkalisalzes ersetzt werden kann.

Chlorgases einen schwach moschusartigen Geruch. Nach dem Abdampfen schloß die Säure in schwach gelblich gefärbten Krystallen an, die weder durch wiederholtes Umkrystallisiren, noch durch wiederholtes Behandeln mit Chlor, vollständig von diesem letzten Antheil färbenden Principis sich befreien ließen. Auf die Constitution der Bernsteinsäure übt das Chlor, man mag dasselbe noch so lange in der Wärme oder in der Kälte auf dieselbe einwirken lassen, keinen Einfluß.

Ein anderer Theil roher, in Wasser gelöster Säure, wurde mit frisch geglühter und groblich pulverisirter Holzkohle behandelt. Nach dem Digeriren, fleißigen Umschütteln und Filtriren erhielt ich eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die noch den eigenthümlichen Geruch des Bernsteinöls besaß und nach dem Krystallisiren eine Säure von schwach gelber Farbe lieferte. Auch durch wiederholte Behandlung mit frisch geglühter Kohle konnten diese letzten, der Säure anhaftenden Antheile von Oel und färbender Materie nicht entfernt werden. Dabei nimmt die Kohle eine große Menge Säure in sich auf, die ihr nur durch vielfach wiederholtes Auswaschen entzogen werden kann, wenn man keinen Verlust erleiden will.

Ein dritter Theil der Säure wurde ungefähr mit seinem vierfachen Gewicht mäßig concentrirter Salpetersäure, so wie dieselbe als „einfaches Scheidewasser“ im Handel vorkommt, bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit in dieser Temperatur erhalten. Am zweckmäßigsten nimmt man diese Operation in einer Retorte mit Vorlage vor, da beim Sieden der Flüssigkeit mit der Salpetersäure zugleich etwas Bernsteinsäure entweicht, die verloren geht, wenn die Dämpfe nicht condensirt werden. Hat man das Sieden der Flüssigkeit ungefähr eine halbe Stunde lang unterhalten, so sind Oel und Farbestoff, welche der rohen Bernsteinsäure anhängen, zerstört, und nach dem Erkalten des in eine Porzellanschale entleerten Retorten- und Vorlage-Inhalts, scheidet sich die Bernsteinsäure in vollkommen weißen und

geruchlosen Krystallen ab. Man erhält durch die erste Krystallisation fast die ganze Menge der Säure wieder, da die Bernsteinsäure nur wenig in Salpetersäure löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Bernsteinsäure frei von Salpetersäure, welche ihr ziemlich fest adhäriert. Die Säure ist dann vollkommen rein, weder mit Salpetersäure, noch mit Producten verunreinigt, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Bernsteinöl entstehen. Sie stellt im reinen Zustande vollkommen farblose, prismatische Krystalle dar, die auf einem Platinblech erhitzt sich ohne allen Rückstand verflüchtigen lassen, und in welchen, in Wasser gelöst, weder durch schwefelsaures Eisenoxydul, noch durch metallisches Kupfer, Salpetersäure nachgewiesen werden kann. Die krystallisirte, lufttrockene Säure verändert sich an der Luft nicht, bei 200° verliert sie eine geringe Menge hygroskopischen Wassers und besteht dann aus 1 Aequivalent wasserfreier Bernsteinsäure und 1 Aequivalent Wasser, welches durch Basen vertreten werden kann. Ihre Formel ist demnach: $C_4 H_2 O_3 + H O$, und das Atomgewicht derselben wasserfreien Kohlenstoff zu 75,85 angenommen = 628,35.

Eben so wenig wie durch Chlor, erleidet die Bernsteinsäure durch Salpetersäure, selbst wenn diese im concentrirten Zustand und in der Wärme darauf einwirkt, eine Veränderung. Nur eine schwache Entwicklung von salpetriger Säure beobachtet man, so lange die Einwirkung der Salpetersäure auf das der rohen Bernsteinsäure anhängende Oel dauert; ist dieses zerstört, so hört alle Gasentwicklung auf. Schon die Menge der Bernsteinsäure, welche sich wieder aus der Salpetersäure ausscheidet, so wie die Beobachtung von Bromeis, daß die Bernsteinsäure eines der letzten Producte der Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme auf Talg- und Margarinsäure ist, lassen mit Sicherheit annehmen, daß dieselbe ohne bemerkenswerthen Verlust durch Salpetersäure gereinigt werden kann. Oxalsäure, welches eines der am häufigsten auftretenden Oxidationsproducte organischer Materien

mittelst Salpetersäure ist, läßt sich in der salpetersauren Lösung der Bernsteinsäure nicht nachweisen.

Die Reinigung der rohen Bernsteinsäure durch Salpetersäure wurde schon von Marceau angegeben und von Lecanu und Serbat als die beste Methode empfohlen, welchen Rang sie wegen ihrer leichten Anwendbarkeit und Wohlfeilheit vor allen andern einnimmt, denn dieselbe Salpetersäure, welche zu einer Entfärbung verwendet werden, ist auch noch zu einer dritten und vierten Reinigung brauchbar und wird zweckmäfsig zu diesem Behuf aufbewahrt.

Da durch die zuerst angeführten Reinigungsmethoden kein vollkommen reines Präparat zu erzielen war, wurde auch die auf jenem Weg nur halb gereinigte Säure auf die zuletzt beschriebene Weise einer vollständigen Reinigung unterworfen, ehe sie zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Salze angewendet wurde.

Ehe ich zu der Beschreibung und Zusammensetzung der einzelnen Salze übergehe, will ich einige Bemerkungen über die Gruppen der dargestellten Salze und ihre allgemeinen Eigenschaften voranschicken:

Die Alkalien bilden mit der Bernsteinsäure neutrale und saure Salze, von denen beide in Wasser und wässrigem Weingeist leicht löslich sind. Sie ertragen bis auf die Ammoniaksalze eine ziemlich hohe Temperatur (bis gegen 230–240°) ohne zersetzt zu werden, und besitzen die merkwürdige Eigenschaft, welche sie, soweit jetzt die Beobachtungen reichen, mit keinen andern Verbindungen organischer Säuren mit Alkalien theilen, Kalium- und Ammoniumplatinchlorid in nicht unbedeutenden Mengen zu lösen, so dafs selbst aus einer weingeistigen Lösung der Kali- und Ammoniaksalze der Bernsteinsäure keine vollständige Fällung der Basen durch Platinchlorid bewirkt werden kann. — Auch eine weingeistige Lösung der Bernsteinsäure vermag Ammoniumplatinchlorid in solcher Menge aufzunehmen,

dafs die Flüssigkeit eine gelbe Farbe davon annimmt. — Unter sich gehen die bernsteinsäuren Alkalien keine Verbindungen zu Doppelsalzen ein.

Die alkalischen Erden gehen mit der Bernsteinsäure nur neutrale Verbindungen ein, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich sind. Saure Salze der alkalischen Erden, so wie Doppelsalze von ihnen mit den bernsteinsäuren Alkalien existiren nicht. Die Bittererde, welche den Uebergang von den alkalischen Erden zu den sogenannten eigentlichen Erden bildet, bildet mit Bernsteinsäure und Kali ein Doppelsalz. Die Oxide der Magnesiagruppe geben mit Bernsteinsäure Salze, denen das Halhydratwasser fehlt.

Mit den Oxyden der sogenannten schweren Metalle scheint die Bernsteinsäure nur neutrale und basische Verbindungen in bestimmten und constanten Verhältnissen einzugehen, wenigstens tragen die bis jetzt für saure Salze gehaltenen nicht den Charakter einer chemischen Verbindung. Die Salze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil nicht. Alle vertragen ohne zersetzt zu werden, wie auch die Salze der alkalischen Erden, eine Temperatur bis 200°, manche derselben bis 230° und 240°.

Beschreibung und Analyse der einzelnen untersuchten Salze.

a) Neutrales bernsteinsaures Kali.

Wird eine Auflösung von Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Salzlauge zur Krystallisation gebracht, so erhält man, wenn die Lauge die gehörige Concentration besitzt, das bernsteinsaure Kali in meistentheils undeutlich ausgebildeten Krystallen, deren Form nicht bestimmbar ist.

*) S bedeutet ein Aequivalent wasserfreier Säure, wie es durch die Formel $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$ ausgedrückt wird; $\text{H} = 12, 48$.

An der Luft zerfließt das Salz, ist löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, verliert bei 100° alles Wasser, so da es bis auf 200° erhitzt keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Schmilzt stärker erhitzt ruhig, ohne zu verdunsten, indem es sich zersetzt.

- 1) 0,288 des lufttrocknen Salzes verloren bis auf 100° erwärmt, 0,045 Wasser,
- 2) 0,333 verloren bei derselben Temperatur 0,056,
- 3) 0,503 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach Abzug der unverbrannten Kohle 0,356 kohlensaures Kali.

Hieraus berechnet sich nach 3, das Atomgewicht des Salzes zu 1224,13; der Wassergehalt des Salzes beträgt, das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu Grunde gelegt, nach 1) 225; nach 2) 246,32, was zwei Aequivalenten entspricht.

Das Salz besteht demnach aus:

			In 100 Theilen:	
			gef.	berechn.
1 Aequivalent Kali	=	589,92	40,39	40,87
1 " Bernsteins.	=	628,35	43,41	43,54
2 " Wasser	=	221,96	16,20	15,59
			100,00	100,00

b) *Saures bernsteinsaures Kali.*

Sättigt man eine bestimmte Gewichtsmenge Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali und fügt der neutralen Salzlauge noch einmal so viel Säure zu, als zur Sättigung des Basis verwendet worden, so erhält man nach dem Abdampfen der Flüssigkeit regelmäßige Krystalle, welche durchsichtige, sechsseitige Säulen des ein- und eingliedrigen Systems darstellen, an der Luft nach und nach trübe werden, indem sie an der Oberfläche verwittern, sich in Weingeist und Wasser leicht lösen, feuchtes

Lackmuspapier roth färben und, bei 100° getrocknet, alles Krystallwasser abgeben. Das Salz kann bis zu 230° ohne Zersetzung erhitzt werden, stärker erhitzt schmilzt es, indem es sich unter Verflüchtigung eines Theils von Bernsteinsäure zersetzt.

- 1) 0,591 des lufttrockenen *) Salzes verloren bei 100° 0,105 Wass.
- 2) 0,447 auf gleiche Weise getrocknet 0,080. Bis auf 200° erhitzt, gab das Salz kein Wasser mehr ab.
- 3) 0,438 des bei letzterer Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und nach Abzug der unverbrannten Kohle 0,194 kohlen saures Kali.
- 4) 0,581 gaben auf gleiche Weise behandelt, 0,255 kohlen s. Kali.

Das Atomgewicht des wasserfreien Salzes nach dem Resultat 3, ist = 1974,12; nach 4, 1960,58. Der Wassergehalt des Salzes ergibt sich, auf das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes (1959,10) bezogen nach 1) zu 423,30, nach 2) zu 427,10. Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Kali	= 589,92	24,46	24,49
2 „ Bersteins.	= 1256,70	57,47	56,84
5 „ Wasser	= 562,40	18,07	18,67
		2409,02	100,00 100,00

a. *Neutrales bernsteinsaures Natron.*

Man erhält es leicht krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhomboidischen Säulen, wenn Bernsteinsäure in Wasser gelöst,

*) Allen in Wasser löslichen Salzen, welche ich mit dem Prädicat „lufttrocken“ bezeichne, ist diese Beschaffenheit dadurch ertheilt worden, dass sie so oft zwischen weißem Druckpapier mit Hülfe der hydraulischen Presse gepresst wurden, bis sie keine Feuchtigkeit mehr an das Papier abgaben; den im Wasser unlöslichen durch Trocknen zwischen Druckpapier an der Luft.

mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lauge bei gelinder Wärme verdunstet wird. Es verliert sein Krystallwasser nicht leicht an der Luft, und hält sich deshalb lange unverändert, ist leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, reagirt wie das neutrale bernsteinsaure Kali gegen feuchtes Lackmuspapier neutral, verliert bei 100° seinen Krystallwassergehalt vollständig.

- 1) 1,955 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,783 Wass.
- 2) 1,417 bei derselben Temperatur 0,566; bis auf 200° erhitzt gab das bei 100° getrocknete Salz kein Wasser mehr ab.
- 3) 0,494 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und nach Abzug der unverbrannten Kohle 0,321 kohlensaures Natron.
- 4) 1,167 gaben auf gleiche Weise behandelt 0,759 kohlensaures Natron.
- 5) 0,661 gaben 0,431 kohlefreies, kohlensaures Natron.

Das aus 3 berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist = 1026,98; aus 4, = 1026,06; aus 5, = 1023,46. Der Wassergehalt des krystallisirten Salzes ist, das Atomgewicht des wasserfreien der Rechnung nach zu 1019,25 angenommen nach 1) = 680,92; nach 2) = 678,52.

Die Zusammensetzung des Salzes würde demnach folgende seyn:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Natron	= 390,90	22,92	23,08
1 „ Bernsteins.	= 628,35	37,23	37,09
6 „ Wasser	= 674,88	39,85	39,83
		1694,13	100,00 100,00.

b. Saures bernsteinsaures Natron.

Wird erhalten, wenn man von zwei gleichen Theilen Bernsteinsäure den einen in Wasser gelöst mit kohlensaurem Natron

neutralisirt, zu der Auflösung den andern Theil der Säure hinzugiebt und die Salzlauge bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet. Das Salz schloßst in deutlichen, sechseitigen, zusammengedrückten Krystallsäulen des ein- und eingliedrigen Systems an, reagirt auf feuchtes Lackmuspapier gebracht sauer, löst sich leicht in wässrigem Weingeist und Wasser, verwittert nur langsam an der Luft, verliert bei 100° sein Krystallwasser vollständig, und verhält sich in höherer Temperatur wie das saure bernsteinsaurc Kali.

- 1) 1,172 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,330 Wass.
- 2) 1,584 bei derselben Temperatur 0,443 Wasser.
- 3) 0,542 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und Abzug der unverbrannt zurückgebliebenen Kohle 0,247 kohlensaures Natron.
- 4) 0,578 auf gleiche Weise 0,219 kohlensaures Natron.

Nach 3, ergiebt sich das Atomgewicht des vom Krystallwasser befreiten Salzes zu 1751,43; nach 4, zu 1761,39. Das Atomgewicht des sauren Salzes, welches auf ein Aeq. Natron ein Aeq. wasserfreie und ein Aeq. wasserhaltige Säure enthält ist = 1700,08. Auf letzteres berechnet erhielt man nach 1, 690,53; nach 2, 683,52 Wasser.

Das Salz besteht sonach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Natron	= 390,90	15,89	16,06
2 „ Bernsteins.	= 1256,70	51,43	51,61
7 „ Wasser	= 787,36	32,68	32,33
		100,00	100,00

a. Neutrales bernsteinsaures Ammoniak.

Ueber die Existenz eines neutralen bernsteinsaurcn Ammoniaks in fester Gestalt ist man bis jetzt in Ungewissheit gewesen.

Berzelius führt in seinem Lehrbuch der Chemie an, daß das Salz, welches man nach dem Abdampfen der neutralen Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak erhält, ein saures sei. Ich erhielt durch Uebersättigen der Bernsteinsäure mit starker, kaustischer Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen der Salzlauge über Aetzkalk unter einer Glocke, ein in durchsichtigen, sechsseitigen Prismen krystallisirtes Salz, welches eine schwach saure Reaction besaß, an der Luft beständig Ammoniak verlor, leicht löslich in Weingeist und Wasser war, nicht verwitterte und im lufttrocknen Zustand bei der Analyse folgende Resultate gab:

- 1) 0,606 gaben durch Verbrennen mit Kupferoxyd 0,661 Kohlensäure und 0,417 Wasser.
- 2) 0,542 gaben 0,625 Kohlensäure und 0,383 Wasser.

Der Stickstoff konnte den früher angegebenen Gründen gemäß, nicht in der Form von Ammoniumplatinchlorid bestimmt werden. Durch die qualitative Methode der Bestimmung des Stickstoffs erhielt ich nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd das relative Verhältniß des Stickgases zur Kohlensäure wie 1:3,70; der Rechnung nach sollte es sich wie 1:4 verhalten.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen.	
		gef. *)	berechn.
4 Aeq. Kohlenstoff	= 303,40	31,71	31,76
6 „ Wasserstoff	= 74,87	7,85	7,83
1 „ Stickstoff	= 177,03	18,50	18,54
4 „ Sauerstoff	= 400,00	41,94	41,87
		955,30	100,00 100,00.

Nach der Analyse 1, wurde der Kohlenstoff noch etwas geringer gefunden. Ich glaube daher, daß sich hieraus mit Sicherheit schließen läßt, daß das Salz kein saures bernsteinsaures Ammoniak gewesen ist, da in dem sauern Salz der

*) Nach Analyse 2.

Kohlenstoff um circa 4 Procent höher gefunden wurde, und der Stickstoff dem Volumen nach gröfser ausfiel, als er der Theorie nach im neutralen Salze hätte gefunden werden sollen. Es scheint mir nicht möglich, dafs sich eine solche Differenz auf Fehler in der Beobachtung schieben läfst.

b. Saures bernsteinsaures Ammoniak.

Man erhält es, wenn die Auflösung des neutralen Salzes in der Wärme verdunstet wird, oder wenn man eine bestimmte Menge Bernsteinsäure mit Ammoniak neutralisirt, eine, der zur Neutralisation der Basis angewendeten, gleiche Menge Säure zur Lösung giebt und zur Krystallisation verdunstet. Das Salz krystallisirt, wie die übrigen sauren Salze der Alkalien, leicht in durchsichtigen, deutlich ausgebildeten, sechsseitigen Prismen des ein- und eingliedrigen Systems, an denen die zwei gegenüberstehenden Flächen, welche die Mikrodiagonale schneiden, gröfser als die übrigen sind. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, von saurer Reaction, an der Luft unveränderlich; bei 100° verlieren die Krystalle kaum einige Procente an Gewicht, über 140° erhitzt verdampft das Salz indem es zum Theil zersetzt wird.

0,467 des lufttrocknen Salzes gaben 0,607 Kohlensäure und 0,283 Wasser.

Der Stickstoff wurde nicht direct bestimmt, da man wegen der Uebereinstimmung des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit dem berechneten, nicht über die Zusammensetzung des Salzes in Zweifel seyn kann.

Das Salz besteht aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
8 Aeq. Kohlenstoff	= 606,80	35,54	35,77
9 " Wasserstoff	= 112,32	6,73	6,64
1 " Stickstoff	= 177,03		10,44
8 " Sauerstoff	= 800,00		47,15
<hr/>		<hr/>	<hr/>
1696,15			100,00.

Ein krystallisirbares Doppelsalz, welches Kali und Natron in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen enthält, vermag die Bernsteinsäure nicht zu bilden. Neutralisirt man eine gewogene Menge Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali, setzt dieser neutralen Salzlauge eine der angewendeten Säure gleiche Gewichtsmenge zu und neutralisirt diese mit kohlensaurem Natron, so erhält man, wenn die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht worden ist, eine Salzmasse von undeutlichen Formen, die von der Mutterlauge getrennt und bei 100° getrocknet, wo sie ihren sämmtlichen Wassergehalt verlor, nach dem Glühen in kohlensaures Salz verwandelt und mit Salzsäure übersättigt wurde. Mit Platinchlorid bestimmte ich das Kali nach der in Rose's Handbuch der analytischen Chemie angegebenen Weise und erhielt so auf 100 Theile des Salzes 24,93 — 25,57 Natron auf 11,23 — 11,97 Kali.

Noch weniger Kali erhielt ich aus der zweiten Krystallisation des Salzes; sie bestand fast allein aus bernsteinsaurem Natron. Der Rechnung nach sollte das Salz auf 26,30 pCt. Kali, 17,44 Natron enthalten. — Ob ein Doppelsalz, welches aus Natron und Ammoniak in bestimmten Proportionen besteht, existirt, wurde nicht untersucht, da die Existenz eines solchen kein Beweisgrund für den Charakter einer mehrbasischen Säure ist, indem entschieden einbasische Säuren, wie die Schwefelsäure z. B. mit Ammoniak und Natron Doppelsalze bilden können.

Bernsteinsaurer Baryt.

In einer concentrirten Lösung von Chlorbarium bringt bernsteinsaures Natron sogleich einen weissen, krystallinisch-pulverigen Niederschlag hervor, der sich schnell absetzt und gut auswaschen läßt. Ist die Lösung des Barytsalzes verdünnt, so beginnt die Bildung des Niederschlags durch das bernsteinsaure Alkali erst nach einiger Zeit, schneller jedoch wenn die Flüs-

sigkeit erhitzt wird, oder wenn man ein wenig Flüssigkeit, in der bernsteinsaurer Baryt suspendirt ist, hinzusetzt. Das Salz reagirt gegen Lackmuspapier neutral, ist sowohl in Wasser als auch in einer Lösung von Bernsteinsäure und Kali sehr schwer löslich, leichter in heisser Essigsäure, leicht in verdünnter Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Weingeist und Ammoniak. Bis zu 200° erhitzt, verliert das lufttrockene Salz nur wenige Milligramme, ohne selbst eine Veränderung in seiner Constitution zu erfahren.

- 1) 1,070 des bei der erwähnten Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure 0,982 schwefelsauren Baryt.
- 2) 0,741 gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,683 schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet, trägt das Salz nach 1) das Atomgewicht 1580,76, nach 2) 1581,95. Das berechnete Atomgewicht des Salzes ist = 1585,23.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Baryt	= 956,88	60,42	60,36
1 „ Bernsteins.	= 628,35	39,51	39,64
		<hr/>	
		1585,23	100,00 100,00.

Ein saures bernsteinsaures Barytsalz existirt nicht. Wenn man eine Lösung von saurem bernsteinsauren Natrium mit Chlorbarium versetzt, so erhält man in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen und Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches weißes Pulver ab, das nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung und Eigenschaften des neutralen Salzes hat. Dasselbe Salz erhielt ich, als ich eine Lösung von essigsaurem Baryt mit einem Ueberschuss von Bernsteinsäure versetzte, da kein Niederschlag entstand, die Flüssigkeit zur

Trockne verdunstet, und den Rückstand zur Entfernung der freien Bernsteinsäure mit Weingeist extrahirt hatte.

Bernsteinsaurer Strontian.

Der bernsteinsaurer Strontian wurde wie das Barytsalz dargestellt. Wie jenes stellt der bernsteinsaurer Strontian ein weißes Pulver dar, welches schwer in Wasser, leichter in Essigsäure löslich ist, sich auch gegen die übrigen Reagentien wie das Barytsalz verhält, und wie dieses ein wasserfreies Salz bildet. Bei 200° getrocknet gaben:

- 1) 0,504 des bernsteinsäuren Strontian mit Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt 0,449 schwefelsäuren Strontian.
- 2) 0,667 auf gleiche Weise 0,592 schwefelsäuren Strontian.

Es ergibt sich hieraus das Atomgewicht des Salzes nach

1) zu 1289,20; nach 2) zu 1291,72. Das berechnete Atomgewicht dieses Salzes ist = 1275,64.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Strontian	= 647,29	50,21	50,74
1 " Bernsteins.	= 628,35	49,79	49,26
		1275,64	100,00 100,00.

Ein saures bernsteinsäures Strontiansalz darzustellen habe ich mich, wie bei dem Barytsalz, vergeblich bemüht. Das Salz, welches ich auf den bei dem Barytsalz angegebenen Wegen erhielt, theilte mit dem neutralen Strontiansalz gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung.

Bernsteinsaurer Kalk.

Wird eine nicht allzu concentrirte Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von neutralem bernsteinsäuren Natron versetzt,

so bemerkt man keine Veränderung in der Flüssigkeit, nach längerem Stehen scheiden sich aber undeutlich spiefsige Krystalle ab, die eine neutrale Reaction gegen Lackmuspapier besitzen, sich in Wasser und Essigsäure, jedoch nicht leicht, lösen, reichlich von einer Lösung von Bernsteinsäure, besonders in der Wärme, aufgenommen werden, sich mit Leichtigkeit in verdünnter Salpeter- und Salzsäure lösen und unlöslich in Weingeist sind. Das mit Wasser abgewaschene Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

Im luftrocknen Zustand verliert das Salz sein Krystallwasser, wenn es auf 100° erhitzt wird, bis auf eine geringe, bei weitem nicht einem Aequivalent gleichkommende Menge; vollständig bei 120°—130°, so daß dasselbe bis auf 200° erhitzt dann nicht mehr an Gewicht abnimmt.

- 1) 0,684 des luftrocknen Salzes verloren bis auf 200° erhitzt 0,184 Wasser.
- 2) 1,821 bei derselben Temperatur 0,472 Wasser.
- 3) 0,753 des wasserfreien Salzes gaben durch Befeuchten mit Schwefelsäure und nach dem Erhitzen 0,660 schwefelsaure Kalkerde.
- 4) 0,854 auf dieselbe Weise 0,750 schwefelsauren Kalk.

Nach 3) ergibt sich das Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu 978,09; nach 4) zu 976,13. Das Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes der Rechnung nach zu 986,70 angenommen, verbinden sich mit dieser Gewichtsmenge nach 1) 345,28; nach 2) 363,13 Wasser.

Das Salz besteht also aus:

		in 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Kalkerde	= 356,02	26,74	26,93
1 " Bernsteins.	= 628,35	47,18	47,53
3 " Wasser	= 337,44	26,08	25,54
		<hr/>	
		1321,81	100,00 100,00.

Wie schon erwähnt, löst sich der neutrale bernsteinsäure Kalk in einer Lösung von Bernsteinsäure bei Anwendung von Wärme leicht auf. Dieses Verhalten benutzte ich um die Darstellung eines sauren bernsteinsäuren Kalksalzes zu versuchen und verdunstete eine Portion einer auf diese Weise bereiteten bernsteinsäuren Kalklösung bis zum Krystallisationspunkte. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Flüssigkeit eine große Menge glänzender, durchsichtiger, deutlich ausgebildeter Krystalle des drei- und einaxigen Krystallisationssystems, deren Form ein Prisma ist, welches mit Octaederfläche, und mikrodiagonalen Seitenflächen geschlossen ist, ausgeschieden, die eine saure Reaction besaßen, sich in Wasser, wiewohl etwas schwer lösten, etwas löslich in Weingeist waren, von demselben an der Oberfläche getrübt wurden, und an der Luft unveränderlich blieben.

Vor der Analyse wurde das Salz gepulvert mit Weingeist digerirt, dieses wiederholt bis derselbe nichts mehr von dem Salz aufnahm. Aus dem bei 200° getrockneten Rückstand erhielt ich:

- 1) auf 0,295 mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,255 schwefelsäuren Kalk.
- 2) auf 0,377 0,327 schwefelsäuren Kalk.

Hieraus ergibt sich nach 1) das Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu 991,65; nach 2) 997,60. Das Atomgewicht des neutralen Salzes ist, wie aus der vorigen Analyse hervorgeht = 986,79.

Das aus diesen Resultaten gefundene Atomgewicht stimmt mit dem des neutralen Salzes so sehr überein, daß man über die Identität beider Salze nicht im Zweifel seyn kann. Wird das gepulverte, saure Kalksalz bis gegen 150° erhitzt, so wird es ebenfalls zersetzt, indem ein Theil der Säure dampfförmig entweicht, was bei dem sauren Kali- und Natronsalz, selbst bei einer Temperatur von 200°, nicht stattfindet. Da nun die che-

mische Anziehung zwischen Bernsteinsäure und neutralem bernsteinsaurem Kalk so gering ist, daß die Verbindung sowohl durch Weingeist, als auch durch eine Temperatur, bei welcher die reine Säure schon Dampfform annimmt, getrennt werden kann, so ist man nicht berechtigt, die Existenz eines sauren Kalksalzes, als constante Verbindung gelten zu lassen.

Mit der bernsteinsäuren Salzen der Alkalien vermögen die bernsteinsäuren Salze der alkalischen Erden keine Doppelsalze zu geben.

Löst man frisch gefällten kohlensauren Kalk in saurem bernsteinsaurem Natron auf und verdunstet die Lösung, so scheidet sich bernsteinsaurer Kalk ab, dessen Krystalle die Form des neutralen bernsteinsauren Kalkes besitzen, dem bernsteinsauren Natron durch Waschen mit Wasser und Weingeist entzogen werden kann. In der Mutterlauge findet man den größten Theil des bernsteinsauren Natrons wieder. Ebenso verhielt sich das saure bernsteinsäure Kali gegen bernsteinsauren Kalk.

Frisch gefällter kohlensaurer Baryt oder Strontian, mit einer Lösung von saurem bernsteinsaurem Kali oder Natron erwärmt, werden zum Theil zersetzt, ohne sich jedoch zu lösen. Man hat nur geringe Mengen von den Salzen der alkalischen Erden in Auflösung, was sich leicht durch kohlensaure und schwefelsaure Alkalien nachweisen läßt. Bringt man Barytwasser zu einer Lösung von saurem bernsteinsaurem Kali oder Natron, so entstehen, wenn die Lösungen der Salze concentrirt sind, Niederschläge, die nichts Anderes als bernsteinsaurer Baryt sind. In verdünnten Lösungen der Salze entstehen diese Niederschläge erst beim Verdunsten der Flüssigkeit.

a. Neutrale-bernsteinsäure Bittererde.

In einer selbst sehr concentrirten Lösung von Bittererdesalzen bringt bernsteinsaures Natron keinen Niederschlag hervor.

Kohlensaure Magnesia löst sich in einer heißen Lösung von Bernsteinsäure leicht auf, nach der Neutralisation der Säure und dem Verdunsten der Salzlauge bei gelinder Wärme zur Krystallisation, schieft die bernsteinsäure Bittererde langsam in prismatischen Krystallen an, deren Gestalt ich jedoch nicht näher angeben kann, da die Flächen und Kanten der Krystalle durch die rauhe, äußere Beschaffenheit ganz unbestimmbar waren. An der Luft verändert sich das Salz nicht, es ist leicht löslich in Wasser, neutral gegen Pflanzenfarben, unlöslich in Weingeist. Ammoniak fällt aus der Lösung ein basisches, im Wasser unlösliches Salz.

Das lufttrockne Salz verliert bei 100° seinen Wassergehalt nicht vollständig, eine geringe Menge des letzteren wird erst daraus entfernt, wenn man die Temperatur bis 130° steigert, allein der über 100° entweichende Antheil des Wassers reicht bei weitem nicht hin, um auf das Atomgewicht des wasserfreien Salzes berechnet, einem Aequivalent Wasser zu entsprechen und kann daher nicht als Halhydratwasser angesehen werden. Bis auf 200° erhitzt verliert dann das Salz kein Wasser mehr.

- 1) 0,395 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen, mit dem so lange angehalten wurde, bis aller Kohlenstoff verbrannt war, 0,115 Bittererde.
- 2) 0,569 gaben auf gleiche Weise behandelt 0,166 Bittererde.
- 3) 0,688 des lufttrocknen Salzes verloren bis 130° erhitzt, 0,298 Wasser.
- 4) 1,065 auf gleiche Weise 0,456 Wasser.
- 5) 0,543 ebenfalls bei 130° getrocknet, 0,230 Wasser.

Es ergibt sich hiernach das Atomgewicht des wasserfreien Salzes nach 1) zu 887,40; nach 2) zu 885,50. Legt man das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes = 886,70 zu Grunde, so verbinden sich damit nach 3) 678,43; nach 4) 665,47; nach 5) 653,12 Krystallwasser.

Die Zusammensetzung des Salzes würde mithin folgende seyn:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Bittererde	= 258,35	16,35	16,53
1 " Bernsteins.	= 628,35	40,45	40,20
6 " Wasser	= 674,88	43,20	43,27
		1561,58	100,00 100,00.

b. Basisch bernsteinsäure Bittererde.

Wie oben erwähnt, erzeugt Ammoniak in einer Lösung von neutraler bernsteinsaurer Bittererde einen weissen Niederschlag von pulveriger Beschaffenheit, der unlöslich in Wasser und Weingeist ist, sich in Essigsäure nicht löst, nach dem Auswaschen frei von Ammoniak ist, und von folgender Zusammensetzung befunden wurde, nachdem er vorher bis 100° und 200° erhitzt worden war, bei welcher ersterer Temperatur er nur wenig an Gewicht verlor:

- 1) 0,250 das bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,137 reine, von Kohle freie, Bittererde.
- 2) 0,254 des bei derselben Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,139 reine Bittererde.
- 3) 0,278 des bei 100° getrockneten Salzes verloren bis auf 200° erhitzt, 0,030 Wasser.
- 4) 0,318 auf dieselbe Weise ausgetrocknet, 0,034 Wasser. Die Temperatur bis zu 230° gesteigert, vermochte nicht eine weitere Gewichtsabnahme des Salzes zu verursachen.

Nach den Resultaten 1 und 2 enthielt das Salz auf 1 Aeq. Bernsteinsäure 3 Aeq. Bittererde. Das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist demnach = 1403,40; und in dem bei 100° getrockneten Salz würden nach 1) 170,49; nach 2) 169,88 Wasser mit 1403,40 wasserfreiem Salz verbunden seyn, was 1½ Aeq. am nächsten käme.

Das Salz besteht demnach in ganzen Aequivalenten ausgedrückt aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
6 Aeq. Bittererde	= 1550,10	49,24	49,30
2 „ Bernsteins.	= 1256,70	39,93	39,97
3 „ Wasser	= 337,44	10,83	10,73
		100,00	100,00

Bernsteinsäure Bittererde mit bernsteinsaurem Kali.

Durch Neutralisation einer gewogenen Menge in Wasser gelöster Bernsteinsäure mit kohlensaurer Bittererde, Hinzufügen eines gleichen Gewichts der angewendeten Säure und Neutralisiren dieser mittelst kohlensaurem Kali, erhielt ich, nach dem Verdunsten der Lauge, zuerst in der Wärme und später durch freiwilliges Verdampfen an der Luft, ein in sehr regelmäfsig ausgebildeten, hexagonalen Doppelpyramiden krystallisirtes Salz, welches leicht löslich in Wasser, schwer in wässrigem Wein-geist, an der Luft unveränderlich war und eine neutrale Reaction gegen Pflanzenfarben besafs. Das durch Wärme von seinem Krystallwasser befreite Salz zieht, der Luft ausgesetzt, Feuchtigkeit an und zerfliefst.

- 1) 0,633 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen und Auswaschen des kohlensauren Kali's, 0,078 reine Bittererde.
- 2) 0,376 auf gleiche Weise behandelt 0,046 Bittererde.
- 3) 0,802 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,165 Wass.
- 4) 0,704, lufttrocken, bei derselben Temperatur 0,148 Wasser.

Aus 1) erhält man durch die Rechnung 2096,53 für das Atomgewicht des wasserfreien Salzes; aus 2) die Zahl 2111,20. Der Theorie nach ist das Mischungsgewicht des wasserfreien Doppelsalzes aus bernsteinsaurem Kali und bernsteinsaurer Bit-

374 *Doepfing, Untersuchung einiger bernsteins. Salze.*

wurde = 2404,97. Legt man letzteres der Berechnung des Wassergehaltes des Salzes zu Grunde, so verbinden sich damit 545,26 nach 3); nach 4) 560,31.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100- Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Kali	= 589,92	22,20	22,12
1 " Bittererde	= 258,35	9,72	9,68
2 " Bernsteins.	= 1256,70	47,31	47,12
5 " Wasser	= 562,40	20,77	21,08
		2467,37	100,00 100,00.

Dieses Salz scheint sich jedoch nicht unter allen Umständen zu erzeugen; aus einer Lauge, die auf dieselbe Weise als die oben beschriebene bereitet worden war, erhielt ich statt der pyramidalen Krystalle, eine undeutlich krystallinische Salzmasse; die bei weitem mehr Bittererde, nach der Analyse, gab, als das beschriebene pyramidale Salz, so daß sich aus den erhaltenen Resultaten keine Zusammensetzung des Salzes in einfachen Verhältnissen ableiten liefs.

Bernsteinsäures Nickeloxyd.

Frisch gefälltes Nickeloxydhydrat in eine heifse Lösung von Bernsteinsäure getragen, löst sich darin mit Leichtigkeit auf; wird die blafsgrüne Lösung des Salzes unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich das Salz in kleinen warzenförmigen, grünen, undeutlichen Krystallen ab, die frei von Bernsteinsäure auf feuchtes Reagenspapier gebracht, dieses nicht verändern, unlöslich in Weingeist, löslich in Wasser, Essigsäure und Ammoniak sind.

Um das Salz von der adhären den Bernsteinsäure zu befreien, welche bei dessen Bereitung im Ueberschuß angewendet worden war, wurde es gepulvert mit Weingeist ausgewaschen.

Im lufttrocknen Zustand verlor das Salz bei 100° seinen Wassergehalt bis auf einen geringen Antheil, dieser letztere trat erst bei 130° vollständig aus, betrug jedoch, auf das Atomgewicht des wasserfreien Salzes bezogen, bei weitem nicht ein Aequivalent.

- 1) 0,533 des auf die erwähnte Weise mit Weingeist behandelten Salzes verloren, lufttrocken, bis 130° erhitzt, 0,150 Wass.
- 2) 0,667 bei derselben Temperatur 0,184 Wasser.
- 3) 0,549 " " " 0,124 "

Bis 200° erhitzt gab dann das Salz kein Wasser mehr ab;

- 4) 0,429 des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,181 Nickeloxyd.
- 5) 0,387 auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,164 Nickeloxyd.

Nach 4) ergiebt sich das Atomgewicht des wasserfreien Salzes zu 1115,59; nach 5) zu 1107,89. Das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist = 1098,03; hiermit würden sich verbinden nach 1) 434,29, nach 2) 419,18, nach 3) 414,13 Wasser.

Das Salz enthält somit:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Nickeloxyd =	469,68	30,38	30,34
1 " Bernsteins. =	628,35	40,54	40,59
4 " Wasser =	149,92	29,08	29,07
		1547,95	100,00
		100,00	100,00.

Bernsteinsaures Manganoxydul.

Kohlensaures Manganoxydul wird von einer heißen Lösung von Bernsteinsäure leicht unter Entweichung der Kohlensäure gelöst. Aus der schwach fleischroth gefärbten Flüssigkeit scheiden sich nach langsamen Verdunsten deutlich ausgebildete, glänzende Prismen des ein- und eingliedrigen Krystallsystems, die

eine amethystrothe Farbe besitzen. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, ist löslich in Wasser, reagirt, auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, neutral und bleibt an der Luft unveränderlich. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz seinen Wassergehalt so vollständig, dafs es bis auf 200° erhitzt nur noch einen unbedeutenden Gewichtsverlust erleidet.

- 1) 0,523 des bei 200° getrockneten Salzes gaben nach wiederholtem Glühen, bis keine Gewichtsdiffereuz mehr bemerkbar war, 0,235 Manganoxydul-Oxyd = 0,218 Manganoxydul. Hieraus ergibt sich das Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes zu 1070,00. Das berechnete Atomgewicht des wasserfreien Salzes ist = 1074,25.
- 2) 0,759 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,218 Wasser; auf das Atomgewicht des Salzes = 1074,25 bezogen, macht dieses 432,89 Wasser.

Das Salz besteht sonach aus:

	In 100 Theilen	
	gef.	berechn.
1 Aeq. Manganoxydul = 445,90	29,57	29,26
1 „ Bernsteinsäure = 628,25	41,72	41,82
4 „ Wasser = 449,92	28,71	28,92
	1524,07	100,00

Bernsteinsaures Zinkoxyd.

Trägt man in eine Lösung von Bernsteinsäure, welche man zum Sieden erhitzt hat, sehr langsam und in kleinen Mengen frisch gefälltes, kohlensaures Zinkoxydhydrat, so scheidet sich ein weißes, krystallinisches Pulver ab, welches das bernsteinsäure Zinkoxyd darstellt. Es ist erforderlich, dafs man stets einen Ueberschufs von Säure in der Flüssigkeit habe und mit dem Zufügen des kohlensauren Zinkoxydes nicht zu eilig sey, indem sonst oft der Niederschlag durch etwas unzersetzt koh-

lensaures Zinkoxyd verunreinigt wird. Das Salz ist schwer in Wasser und einer Lösung von Bernsteinsäure löslich, unlöslich in Weingeist, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure, Kali und Ammoniak, verändert feuchtes Lackmuspapier nicht.

Bei 100° verliert das Salz im lufttrocknen Zustand nur wenig, hygroskopisches, Wasser. Auch bis zu 200° erhitzt ist keine Gewichtsabnahme des Salzes bemerkbar.

1) 0,745 des bei letzterer Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,336 Zinkoxyd.

2) 1,058 gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,479 Zinkoxyd.

Nach 1) erhält man das Atomgewicht des Salzes zu 1113,78; nach 2) zu 1137,70. Das berechnete Atomgewicht des Salzes stellt sich zu 1131,48 heraus.

Die Zusammensetzung des Salzes ist sonach:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Zinkoxyd	= 503,23	44,67	44,78
1 " Bernsteins.	= 628,35	55,33	55,22
	1131,58	100,00	100,00.

Bernsteinsaures Kupferoxyd.

Wurde auf dieselbe Weise wie das bernsteinsaure Zinkoxyd dargestellt. Die Lösung eines Kupfersalzes wird durch bernsteinsaures Kali oder Natron nicht gefällt. Das bernsteinsaure Kupferoxyd stellt ein krystallinisches, blaugrünes Pulver dar, das sich schwer in Wasser und einer Lösung von Bernsteinsäure auflöst, so daß beide Flüssigkeiten durch dasselbe nur schwach grün gefärbt werden; leichter löst sich das Salz in Essigsäure, unlöslich ist es in Weingeist.

Das Salz enthält kein Krystallwasser; bei 100° verliert das

lufttrockne Salz nur wenige Procente und bis zu 200° erhitzt, nimmt der Gewichtsverlust desselben nicht mehr zu.

1) 0,572 des bei letzterer Temperatur getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,253 Kupferoxyd.

2) 0,532 gaben ebenso behandelt wie nach 1) 0,234 Kupferoxyd.

Es ergiebt sich hieraus nach 1) das Atomgewicht des Salzes zu 1120,76; nach 2) zu 1127,00; das berechnete Atomgewicht des Salzes ist = 1124,05.

Die Zusammensetzung des Salzes ist sonach:

	In 100 Theilen	
	gef.	berechn.
1 Aeq. Kupferoxyd =	495,70	
1 " Bernsteins. =	628,35	
	<hr/>	<hr/>
	1124,05	100,00 100,00.

Bernsteinsäure und Chromoxyd.

Die Lösung eines Chromoxydsalzes wird durch die eines bernsteinsäuren Alkalis nicht verändert. Frisch gefälltes Chromoxydhydrat löst sich nur in sehr geringer Menge in einer heißen Auflösung von Bernsteinsäure. Beim Abdampfen krystallisirt die Säure durch die geringe Menge des gelösten Chromoxydes grün gefärbt heraus, ohne damit eine chemische Verbindung eingegangen zu seyn. Eben so wenig erhielt ich eine constante Verbindung beider Körper (nämlich das Salz, welches Moser in dunkel violetten Octaedern erhalten haben will), als ich die Auflösung des Chromoxydes in Essigsäure mit Bernsteinsäure versetzte, die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstete, den Rückstand von neuem in Wasser löste und verdampfte. Ich erhielt wiederum grün gefärbte Krystalle, die bei circa 150° die Säure in Dampfform abgaben und nichts anderes waren, als eine durch Chromoxyd grün gefärbte Bernsteinsäure.

Eisenoxyd und Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure vermag mit dem Eisenoxyd mehrere

Verbindungen in (bestimmten?) Verhältnissen einzugehen, die alle, unseren jetzigen Ansichten über die Salze gemäß, zu den basischen gerechnet werden müssen. Weder ein neutrales, noch ein saures bernsteinsaures Eisenoxyd, wie ersteres von Bucholz angegeben und fast allgemein angenommen wird, und letzteres von Wenzel angeführt worden ist, existiren.

a) Aenderthalb basisch bernsteinsaures Eisenoxyd.

Versetzt man eine Lösung von säurefreiem Eisenchlorid mit wässrigem, bernsteinsaurem Natron, so erhält man einen gelatinösen, sehr voluminösen Niederschlag von rothbrauner (oder zimmtbrauner) Farbe, der sich sehr langsam aus der Flüssigkeit absondert, schwierig abfiltriren und beinahe oder vielmehr gar nicht vollständig mit Wasser auswaschen läßt, indem er sich auf dem Filtrum, besonders in dem untern Theil, zu einer festen, teigigen Masse zusammensetzt, die kein Wasser mehr durchläßt. Nicht viel besser gelingt das Auswaschen in dem Gefäße selbst, in welchem die Präcipitation vorgenommen worden ist, da sich der Niederschlag nur sehr schwierig absondert und wegen seiner voluminösen Beschaffenheit viel Flüssigkeit einschließt.

Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich, siedendes Wasser löst einen geringen Theil desselben auf, von Essigsäure wird er in der Kälte schwer, leicht in der Wärme gelöst, von verdünnten Mineralsäuren wird er leicht aufgenommen. Nach dem Trocknen stellt er leicht zerreibliche, dunkel rothbraune Stücke, zerrieben ein dunkelziegelrothes Pulver dar, welches sehr hartnäckig Wasser zurückhält, so daß es von demselben erst über 180° vollständig befreit werden kann, und sehr hygroskopisch ist.

Bei 200° getrocknet, welche Temperatur es sehr gut, ohne zersetzt zu werden, vertragen kann, erhielt ich:

1) aus 0,607 nach dem Glühen, bis der Rückstand keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, 0,265 Eisenoxyd.

2) aus 0,647 auf dieselbe Weise behandelt, 0,280 Eisenoxyd.

Für das Atomgewicht ergibt sich nach 1) die Zahl 2241,25; nach 2) 2260,68. Zieht man hiervon 1 Aeq. Eisenoxyd ab, so bleibt von 1) 1262,72, von 2) 12,82 als Rest. Diese Zahlen entsprechen der Summe von zwei Aequivalenten wasserfreier Bernsteinsäure = 1256,70 in dem Grade, daß man über die Zusammensetzung dieses Salzes nicht im Zweifel seyn kann; es besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Eisenoxyd =	978,43	43,47	43,78
2 „ Bernsteins. =	1256,70	56,53	56,22
	<hr/> 2235,13	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Verbindung ist, der Natur der Sache nach, dieselbe, welche man erhält wenn, bei analytischen Untersuchungen, das Eisenoxyd von dem Manganoxydul durch ein bernsteinsaures Alkali getrennt wird, die man fast allgemein für ein neutrales Salz gehalten, und von der behauptet worden, daß sie durch siedendes Wasser in ein basisches und ein saures Salz zerlegt werde, weshalb man zum Auswaschen des obigen Niederschlags bei quantitativen Bestimmungen des Eisens das kalte Wasser empfohlen findet. Es ist klar, daß, wenn beim Vermischen eines bernsteinsauran Alkalis mit Eisenchlorid die obige Verbindung entsteht und alles Alkali an Säure gebunden, was nicht anders denkbar ist, sich ein Aequivalent freier Säure in der Flüssigkeit befinden muß, in der die Salze aufgelöst waren. Es läßt sich ferner mit Gewißheit annehmen, daß dieses, vermöge des stärkern electro-negativen Verhaltens der Salzsäure zum Alkali, nur Bernsteinsäure seyn kann. Diese ist die Ursache, daß durch das Auswaschen mit heißem Wasser ein kleiner Theil des Niederschlags mit durch das Filtrum ge-

führt wird. Die freie Bernsteinsäure besitzt die Fähigkeit auflösend, wiewohl in geringem Grad, auf das bernsteinsäure Eisenoxyd zu wirken, besonders wenn man die Einwirkung durch Wärme unterstützt, daher die auflösende Kraft desselben auf das bernsteinsäure Eisenoxyd noch erhöht wird, wenn man die Flüssigkeit, in der der gelatinöse Niederschlag suspendirt ist, zum Sieden erhitzt. Die gelatinöse Beschaffenheit desselben vermehrt sich dadurch noch mehr, und beim Filtriren des einen durchscheinenden Brei darstellenden Fluidums, geht eine klare, aber schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit durch das Filtrum. Die Menge des aufgelösten bernsteinsäuren Eisenoxydes ist nichtsdestoweniger gering im Verhältniß zu dem auf dem Filtrum gebliebenen Rückstand, und nach dem Verdampfen des Filtrats im Wasserbade bleibt eine dunkel rothbraune Masse zurück, welche mit Weingeist ausgewaschen und bei 200° getrocknet auf 0,437 nach dem Glühen 0,192 Eisenoxyd hinterliefs. Dies beträgt auf das Atomgewicht des Eisenoxydes bezogen 2227,00, — und diese Verbindung hat somit dieselbe Zusammensetzung als der Rückstand auf dem Filtrum, dessen Analyse vorher angegeben ist. In dem Weingeist, mit welchem dieses Salz ausgewaschen worden, war freie Bernsteinsäure nachweisbar. Diese Beobachtungen und Resultate beweisen, daß man keinen Grund hat, die Erscheinung, welche man beim Auswaschen des bernsteinsäuren Eisenoxydes mit heißem Wasser wahrnimmt, einem Zerfallen desselben in ein saures und basisches Salz zuzuschreiben; um so weniger ist diese Annahme zu rechtfertigen, da, wie ich gleich anführen werde, der Niederschlag auch auf andere Weise bereitet, immer eine constante Zusammensetzung besitzt.

Trägt man den gelatinösen Niederschlag von bernsteinsäurem Eisenoxyd in eine siedend heiße Lösung von Bernsteinsäure, und läßt ihn längere Zeit unter Umschütteln damit in Berührung, so wird, da die Menge des Auflösungsmittels vergrößert ist,

auch eine größere Menge des Niederschlags gelöst; dampft man jedoch die Auflösung zur Krystallisation ab, so scheidet sich oft, selbst beim Verdunsten im Wasserbade, der größte Theil des aufgelösten Eisensalzes in Flocken wieder ab und man erhält nach der Krystallisation nichts anderes, als eine durch etwas bernsteinsaures Eisenoxyd gefärbte Bernsteinsäure, die mittelst Weingeist mit der größten Leichtigkeit von ersterem getrennt werden kann. — Dieses ist das saure bernsteinsäure, in Blättchen krystallisirende, Eisenoxydsatz Wenzel's.

Wird eine Lösung von Eisenchlorid mit einer Lösung von essigsäurem Natron vermischt und flüssiges bernsteinsaures Natron hinzugefügt, so erhält man einen blafs ziegelrothen, nicht gelatinösen Niederschlag, der sich gut absetzt und abfiltriren läßt. Versucht man es, denselben mit Wasser auszuwaschen, so nimmt er die gelatinöse, durchscheinende Beschaffenheit des vorigen an, ohne dafs sich dadurch, wie dieses aus den Resultaten der Analyse hervorging, seine chemische Zusammensetzung ändert. Wird der Niederschlag hingegen mit einem 60—70 pr. C. Weingeist ausgewaschen, so ändert sich die physikalische Beschaffenheit desselben nicht, er bleibt pulverig, setzt sich gut ab und läßt die Flüssigkeit ohne Schwierigkeit durch das Filtrum. Seine Zusammensetzung wurde mit den schon beschriebenen Niederschlägen ganz gleich befunden, ebenso seine chemischen Eigenschaften.

1) 0,764 des bei 200° getrockneten Niederschlags gaben nach dem Glühen 0,336 Eisenoxyd.

2) 0,619 gaben auf gleiche Weise behandelt 0,270 Eisenoxyd.

Aus dem Resultat 1) erhält man das Atomgewicht des Salzes zu 2224,74; aus dem zweiten zu 2243,08.

b. 27fach basisch? bernsteinsaures Eisenoxyd.

Durch Uebergießen des frisch gefällten, gelatinösen, andert-

halb basischen bernsteinsäuren Eisenoxydes mit einem Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit, verliert dasselbe seine gelatinöse Beschaffenheit zum grofsen Theil, die Farbe wird dunkler, und nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit, Auswaschen des Rückstandes, Trocknen desselben, erhält man eine schwarzbraune, leicht zerreibliche Masse, welche auf 200° erhitzt, nach dem Glühen auf 0,363, 0,357 Eisenoxyd hinterliefs.

Berechnet man hieraus das Atomgewicht des Salzes, so erhält man die Zahl 1049,89; nach Abzug des Eisenoxydes bleibt als Rest 71,46, welches nahe $\frac{1}{2}$ Aequivalent Bernsteinsäure entsprechen würde. In ganzen Aequivalenten ausgedrückt, besteht diese Verbindung demnach aus:

$$\begin{array}{rcl} 9 \text{ Aeq. Eisenoxyd} & = & 8805,87 \\ 1 \text{ " Bernsteins.} & = & 678,35 \\ \hline & & 9434,22. \end{array}$$

Behandelt man das frisch gefällte, anderthalb basische bernsteinsäure Eisenoxyd heifs mit Ammoniak, so wird ihm noch mehr als auf die vorige Weise, jedoch keineswegs der ganze Gehalt an Bernsteinsäure entzogen. Ich erhielt auf diese Weise eine der vorigen im Ansehen, nach dem Trocknen, ähnliche Masse, von der. bei 200° getrocknet, 0,559, nach dem Glühen 0,536 Eisenoxyd gaben. Es ergiebt sich hieraus das Atomgewicht dieser Verbindung zu 1020,46; nach Abzug von 978,43 = 1 Aeq. Eisenoxyd bleibt als Rest 42,03, was nahe $\frac{1}{2}$ Aeq. Bernsteinsäure entsprechen würde.

Ob diese zwei letztern Verbindungen der Bernsteinsäure mit Eisenoxyd wirklich constante Verbindungen in unveränderlichen Verhältnissen darstellen, wage ich nicht zu behaupten. Unter den bis jetzt bekannten Thatsachen über die Zusammensetzung der Salze finden sich keine derartige auffallende Verhältnisse zwischen Basis und Säure vor.

Bernsteinsäures Silberoxyd.

In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt freie Bernsteinsäure keinen Niederschlag hervor, durch bernsteinsaures Natron entsteht sogleich ein weißer, pulveriger, nicht krystallinischer Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzt und gut auswaschen läßt, er ist sehr schwer in Wasser und Essigsäure löslich, leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Weingeist. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur sehr wenig an Gewicht, bei 150° fängt es an seine weiße Farbe zu verlieren, indem es eine grünlich-graue annimmt, die in dem Verhältniß dunkler wird, als die Temperatur steigt; dabei ist der Gewichtsverlust, den das Salz erleidet, nicht bedeutend.

- 1) 0,865 des bei 200° getrockneten Niederschlags gaben nach dem Glühen 0,563 metallisches Silber, welches frei von beigemengter Kohle war.
- 2) 0,857 des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen nach dem Glühen 0,552 reines, metallisches Silber.
- 3) 1,215 bei 100° getrocknet hinterließen nach dem Glühen 0,783 reines, metallisches Silber.

Aus dem Resultat 1) erhält man das Atomgewicht des Silbersalzes zu 2076,62; aus 2) zu 2098,48; aus 3) zu 2097,35. Das der Rechnung entsprechende ist = 2079,95.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Silberoxyd =	1451,60	69,91	69,79
1 " Bernsteins. =	628,35	30,09	30,21
		2079,95	100,00 100,00.

Bleioxyd und Bernsteinsäure.

Mit dem Bleioxyd geht die Bernsteinsäure ebenfalls mehrere

Verbindungen ein, von denen ich zwei basische und das neutrale Salz erhalten habe; ein saures Salz, wie dieses Wenzel durch Auflösung des neutralen Salzes in überschüssiger Bernsteinsäure erhalten haben will, existirt nicht. Es lösen sich nur sehr geringe Mengen des neutralen Salzes in Bernsteinsäure, sowohl in der Kälte als Wärme, auf und nach dem Verdunsten der Lösung schießt eine durch Bleioxyd verunreinigte Säure an, aus der das neutrale bernsteinsäure Bleioxyd durch Weingeist wieder abgeschieden werden kann.

a. Neutrales bernsteinsaures Bleioxyd.

Setzt man zu einer Lösung von Bleizucker eine Auflösung von Bernsteinsäure, so scheidet sich neutrales bernsteinsaures Bleioxyd als ein weißes Pulver ab. Denselben Niederschlag erhält man durch Vermischen eines im Wasser gelösten Bleisalzes mit der Lösung eines bernsteinsäuren Alkalis, oder auch wenn Bleiessig mit wässriger Bernsteinsäure vermischt wird. Nimmt man die Präcipitation in heißen Flüssigkeiten vor, so fällt der Niederschlag meist krystallinisch aus.

Das neutrale bernsteinsäure Bleioxyd löst sich nur in sehr geringer Menge in Wasser und Essigsäure auf, leicht in verdünnter Salpetersäure und Kalilauge, wird durch Ammoniak in ein basisches Salz verwandelt, ist unlöslich in Weingeist. Bei 100° getrocknet, verliert das lufttrockne, krystallinische Salz kaum einige Procente Wasser; der Gewichtsverlust nimmt nicht zu, wenn das Salz bis 230° erhitzt wird, über dieser Temperatur fängt es an, seine weiße Farbe zu verlieren. Das Salz ist mithin als wasserfrei anzusehen.

- 1) 0,962 des bei obiger Temperatur getrockneten Salzes lieferten durch Erhitzen mit Schwefelsäure 0,904 schwefelsaures Bleioxyd.
- 2) 0,996 auf dieselbe Weise behandelt, 0,842 schwefelsaures Bleioxyd.

Hieraus ergibt sich nach 1) das Atomgewicht des Salzes zu 2017,36; nach 2) zu 2017,30; der Werth des berechneten Atomgewichts ist = 2022,85.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
1 Aeq. Bleioxyd	= 1394,50	69,12	68,94
1 „ Bernstein.	= 628,35	30,88	31,06
	2022,85	100,00	100,00.

b. Anderthalb basisch bernsteinsaures Bleioxyd.

Setzt man, wie ich eben erwähnte, eine Lösung von Bernsteinensäure zu Bleiessig, so entsteht, wenn die Fällung in der Wärme vorgenommen wird, ein krystallinischer Niederschlag, der genau wie das neutrale bernsteinsaure Bleioxyd zusammengesetzt ist. Ganz anders aber verhält es sich, wenn man zu dem Bleiessig eine Lösung von saurem bernsteinsaurem Natron fügt. Mischt man die beiden Flüssigkeiten warm, so entsteht ein Niederschlag, der eine pflasterartige, weiche Consistenz besitzt, sich an den Boden und die Wände des Gefäßes anlegt, in warmem Wasser wie ein Pflaster kneten läßt, in kaltem hart und spröde wird, und überhaupt mit einem Bleipflaster die größte Aehnlichkeit besitzt. Längere Zeit mit der Luft in Berührung läßt sich die Masse in Stücke brechen und bei 100° trocknen, ohne zusammen zu backen; in diesem Zustand läßt sich die Masse zu Pulver zerreiben. Ammoniak entzieht dem gepulverten Salz in der Wärme Säure und verwandelt es in eine noch basischere Verbindung, von Kali wird es gelöst, von Essigsäure beim Kochen in neutrales Salz verwandelt unter Entziehung von Bleioxyd; Wasser und Weingeist lösen nichts davon auf.

- 1) 1,459 des gepulverten Salzes, so lange im Wasserbade bis auf 100° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar

war, gaben mit Schwefelsäure erhitzt 1,514 schwefelsaures Bleioxyd.

2) 1,343 des bei 130° getrockneten Salzes gaben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure 1,404 schwefelsaures Bleioxyd.

3) 1,563 bei derselben Temperatur getrocknet, auf gleiche Weise mit Schwefelsäure behandelt, gaben 1,637 schwefelsaures Bleioxyd.

Wird das bei 130° getrocknete Salz noch längere Zeit im Oelbade bis auf 220°—230° erhitzt, so entweicht noch eine gewisse Menge Wassers, dasselbe verliert dann aber seine weiße Farbe und nimmt allmählig eine dunklere an. Diesen Punkt habe ich als einen Uebergang zu einer Zersetzung des Salzes angesehen.

0,879 eines Theils des bei 130° getrockneten Salzes, verloren auf 230° so lange erhitzt, bis die Farbveränderung des Salzes eintrat, 0,010 Wasser.

Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich nach 1) das Atomgewicht des Salzes zu 1826,84; nach 2) zu 1813,34; nach 3) zu 1810,14. — In ganzen Aequivalenten ausgedrückt nach 1) zu 5480,52; nach 2) zu 5440,12; nach 3) zu 5430,42. — Der Werth des berechneten Atomgewichtes würde seyn = 5440,20.

Da nun die Gröfse $5440,20 = 3 \text{ Aeq. Bleioxyd} (= 4183,5) + 2 \text{ Aeq. Bernsteinsäure} (= 1256,70)$ ist, so müßten, da 0,879 des bei 130° getrockneten Niederschlags auf 230° erhitzt 0,010 Wasser verloren, jene (nämlich 5440,20) bei dieser Temperatur 61,89 abgeben, was erst einem halben Aequivalent Wasser entspricht. Es wäre möglich, daß durch anhaltendes Erhitzen des Salzes bis auf 230°—240° noch die andere Hälfte und mehr Wasser ausgetrieben werden könnte, allein die Schwierigkeit, mit welcher dieses geschieht, die auffallende Veränderung, welche mit dem Bleisalz selbst vorgeht, sprechen dafür, daß dieses Wasser als Zersetzungsproduct aus dem Salz abgeschieden wird.

Die Zusammensetzung des Salzes wird demnach seyn:

		In 100 Theilen:	
		gef.	berechn.
3 Aeq. Bleioxyd	= 4183,50	76,97	76,90
2 " Bernsteins	= 1256,70	23,03	23,10
		<hr/>	
		5440,20	100,00 100,00.

c. Dreifach basisch bernsteinsaures Bleioxyd.

Behandelt man neutrales bernsteinsaures Bleioxyd mit einem Ueberschufs von Ammoniakflüssigkeit, so wird ihm Bernsteinsäure entzogen, es bleibt ein weißes Pulver zurück, welches leicht löslich in Kali und verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Wasser und Weingeist ist, und durch Erhitzen mit Essigsäure, wie durch Entziehen von Bleioxyd, in neutrales bernsteinsaures Bleioxyd verwandelt wird.

Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur wenig Wasser, bis 200° erhitzt, findet keine Gewichtsabnahme mehr statt.

- 1) 1,233 des bei 200° getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure erhitzt 1,470 schwefelsaures Bleioxyd.
- 2) 0,661, auf dieselbe Weise behandelt, 0,776 schwefelsaures Bleioxyd.

Nach 1) ergibt sich das Atomgewicht des Salzes, auf ganze Aequivalente bezogen, zu 4848,85; nach 2) zu 4851,3.

Das Salz besteht demnach aus:

		In 100 Theilen	
		gef.	berechn.
3 Aeq. Bleioxyd	= 4183,50	86,88	86,94
1 " Bernsteins.	= 628,35	13,72	13,06
		<hr/>	
		4811,85	100,00 100,00.

Quecksilberoxydul und Bernsteinsäure.

Durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Queck-

silberoxydul mit bernsteinsaurer Natronlösung erhält man ein weißes, sich schnell absetzenden Niederschlag, der sich nicht in einem Ueberschuß von Bernsteinsäure löst, unlöslich in Wasser und Weingeist ist, leicht aber von verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird. Nach der Analyse ergab sich, daß es ein Gemenge von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul und bernsteinsauere Quecksilberoxydul war. Bucholz und Gehlen hielten diesen Niederschlag für reines bernsteinsauere Quecksilberoxydul.

Quecksilberoxyd und Bernsteinsäure.

Gmelin und Berzelius führen in ihren Lehrbüchern an, daß die Verbindung von Quecksilberoxyd mit Bernsteinsäure ein weißes, in Wasser schwierig lösliches Salz sey, ohne aber die Bereitung desselben weiter anzugeben. Nach den folgenden Methoden gelang es mir nicht, das Salz rein zu erhalten.

Bernsteinsäure bringt in einer Lösung von Quecksilberchlorid keine Veränderung hervor. Frisch gefälltes Quecksilberoxydhydrat wird durch anhaltendes Kochen mit Bernsteinsäurelösung zum Theil in ein weißes Pulver verwandelt, das nach der Analyse mehr Oxyd enthält, als einem Aequivalent Bernsteinsäure entsprechen sollte, um damit ein neutrales Salz zu bilden; in der Flüssigkeit bleibt eine geringe Menge des Quecksilberoxydes gelöst. — Versetzt man eine Sublimatlösung mit bernsteinsauere Natron, so erhält man, selbst nach dem Verdunsten eines Theils der Flüssigkeit, keinen Niederschlag, läßt man die Salzlauge stehen, so scheidet sich, bei dem gehörigen Concentrationsgrad, ein Salz in feinen, seidenartig glänzenden Nadeln aus, welches Chlor, Bernsteinsäure Quecksilberoxydul und Natron enthält und wahrscheinlich ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und bernsteinsauere Natron ist.

Löst man Quecksilberoxyd bei gelinder Wärme in Essigsäure auf, versetzt die Lösung mit Bernsteinsäure, verdunstet die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne, um die Essig-

säure auszutreiben, und zieht den Rückstand, um die überschüssig zugesetzte Bernsteinsäure zu entfernen. mit Weingeist aus, so erhält man als Rückstand ein weißes Pulver, welches sich nur sehr schwer in Wasser löst, frei von Essigsäure ist und bei der Behandlung mit Salzsäure ein weißes Pulver hinterläßt, welches aus Quecksilberchlorür besteht.

Antimonoxyd und Bernsteinsäure.

Mit Antimonoxyd scheint die Bernsteinsäure keine Verbindung in bestimmten Proportionen einzugehen. Brechweinsteinlösung bleibt durch Bernsteinsäure, so wie durch eine Lösung von bernsteinsaurem Natron ohne Veränderung; aus Antimonchlorür wird durch letzteres ein basisches Salz gefällt, welches noch Chlor enthält. Die Angabe von Berzelius, daß Antimonoxyd in Bernsteinsäure löslich sei, habe ich nicht bestätigt gefunden, indem frisch gefälltes Antimonoxyd in meinen Versuchen sowohl von einer Lösung von Bernsteinsäure, als auch von saurem bernsteinsaurem Kali, in der Kälte und Wärme, nur in sehr geringer Menge aufgelöst wurden.

Es geht aus diesen, bei der Untersuchung der einzelnen Salze gewonnenen Thatsachen hervor, daß keine derselben für die mehrbasische Natur der Bernsteinsäure spricht, und wir nicht berechtigt sind, die Bernsteinsäure aus der Klasse der einbasischen Säuren herauszunehmen und sie in eine andere Gruppe zu versetzen. Fehling, auf die im Anfang dieser Abhandlung erwähnte Beobachtung gestützt, daß das anderthalb basische bernsteinsäure Bleioxyd (welches bei 130° getrocknet, erst durch die Formel $(\text{Pb O})_3 \bar{\text{S}}$ ausgedrückt werden kann) bei 220° getrocknet noch 1 Aequivalent Wasser verliert, so daß eine Verbindung nach folgender Formel entstehe:

eine Verbindung also, die man sich auf die Weise entstanden denken soll, daß aus zwei Aequivalenten Säure = $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_3$

die mit den drei Aeq. Bleioxyd verbunden sind, noch ein Aeq. Wasser ausgetreten ist, sucht deshalb der Bernsteinsäure einen Platz unter den mehrbasischen Säuren anzuweisen.

Bei der Analyse dieses Salzes habe ich die Temperaturen angegeben, bei welchen es seinen Wassergehalt abgibt, um wasserfrei, d. h. nach der Formel $(\text{Pb O})_3 \bar{\text{S}}_2$ zusammengesetzt zu seyn, und erwähnt, daß es von dem Zeitpunkte an, wo es diese Zusammensetzung besitzt, so lange bis auf 230° erhitzt bis es seine weiße Farbe verloren hat, noch bei weitem nicht ein Aequivalent Wasser, wie Fehling will, verliert. Fehlings Beobachtung scheint daher auf irgend einen Irrthum basirt zu seyn; — gesetzt aber auch, es sey dieses nicht der Fall, so hat derselbe noch nicht bewiesen, daß das Aequivalent Wasser, welches nach ihm bei 220° aus dem Salz entweicht, wirklich Educt und nicht Product einer Zersetzung des Salzes ist, welches letztere weit wahrscheinlicher scheint, da, wie ich schon angegeben habe, die Farbe des Salzes in dem Verhältniß dunkler wird, wie das Gewicht desselben abnimmt.

Außerdem reicht ein einzelner Umstand, eine einzige Erscheinung und Beobachtung nicht hin, die Constitution einer Säure zu begründen, wir haben alle die Principien ins Auge zu fassen, auf welche diese Theorie von ihrem Begründer gestützt ist, wenn wir uns vor Irrthümern so viel als möglich sicher stellen wollen.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Kohlensäure- und Bernsteinsäure-Aether; von *M. Cahours*.

(Compt. rend. 1843. p. 206.)

Ettling hat gezeigt, daß man durch die Zersetzung des
Kleesäure-Aethers mittelst Kalium in der Wärme einen in