

die Atomgruppe, aus welcher der Harnstoff entsteht, das Amid der Cyansäure (C^2N, NH^2) darstellt, welches sich mit zwei Atomen Wasser verbinden und dann entweder in der Form von Harnstoff austreten oder bei Gegenwart starker Basen in Cyansäure und Ammoniak zerfallen kann. Bei der Bildung der Uroxansäure würde der letztere Fall eingetreten seyn und die Cyansäure, vielleicht unter Umsetzung der Atome, sich mit den noch übrigen Elementen der Harnsäure verbunden haben.

Man darf erwarten, daß eine sorgfältige Vergleichung der Oxydationsproducte der Uroxansäure mit denen der Harnsäure dahin führen wird, auch über die Gruppierung der übrigen Atome in der letzteren Säure Aufschluß zu erhalten, und ich bedaure deshalb um so mehr, meine Untersuchung nicht schon jetzt in dieser Hinsicht vervollständigen zu können, da alle Versuche, die Uroxansäure auf kürzerem Wege hervorzubringen, bis jetzt erfolglos geblieben sind.

Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure durch die Hitze; von *E. Fremy* *).

Laurent und Gerhardt haben über die Destillationsproducte der Weinsäure und der Traubensäure eine Abhandlung**) veröffentlicht, welche der von mir vor mehreren Jahren bekannt gemachten Untersuchung ***) über diesen Gegenstand

*) Ann. de chim. et de phys., 3 série, XXXI, 329.

**) Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim., 1848, 1
(diese Annalen LXX, 348) u. 97. D. R.

***) Diese Annalen XXIX, 142. D. R.

widerspricht. Die wohlbekannte Geschicklichkeit der genannten Chemiker, die unbestreitbare Wichtigkeit, welche sich an alle auf die Sättigungserscheinungen bezügliche Fragen knüpft, und endlich die neuerdings erfolgte Dazwischenkunft eines berühmten Physikers *) in eine rein chemische Discussion legten mir die Pflicht auf, von Neuem mit Sorgfalt den Werth der mir gemachten Einwendungen zu prüfen. Nachdem ich alle von Laurent und Gerhardt beschriebenen Versuche wiederholt und meine erste Untersuchung einer vollständigen Revision unterworfen habe, hat sich bei mir die Ueberzeugung festgestellt, dafs die Kritik dieser Chemiker ungegründet ist, und ich will sie jetzt widerlegen, gestützt auf positive Thatsachen.

Die Abhandlung von Laurent und Gerhardt besteht aus einem theoretischen und einem experimentalen Theile. Der theoretische Theil ist dazu bestimmt, die Ansichten zu unterstützen, welche diese Chemiker in die Wissenschaft einführen wollen, und welche dahin führen, eine Säure als einem Salze ähnlich anzusehen, die wasserfreien Säuren als unfähig, sich mit Basen zu verbinden, zu betrachten; Ansichten endlich, welche, wenn sie angenommen würden, zum Resultate hätten, dafs die Sättigungserscheinungen alle Wichtigkeit verlieren.

Hinsichtlich aller dieser Punkte der chemischen Theorie bin ich in vollkommenem Widerspruch mit Laurent und Gerhardt, und ich betrachte, mit der Mehrzahl der Chemiker, die wasserfreien Säuren als wahre Säuren; außerdem scheint mir die Sättigungserscheinung, welche man mehr oder weniger vollständig bei dem Zusammenbringen einer Säure mit einer Basis beobachtet, einen fundamentalen Unterschied zwischen einem Säurehydrat und einem Salze festzustellen, und diefs wird mich stets abhalten, nach der Ansicht von Laurent und Gerhardt

*) Biot's (diese Annalen LXXVI, 190).

die Schwefelsäure und das schwefelsaure Kali in eine und dieselbe Gruppe zusammenzustellen.

Ich habe übrigens nicht die Absicht, hier mit Laurent und Gerhardt eine theorethische Discussion über die Constitution der Salze zu führen, sondern ich will eine positive Frage behandeln, welche die Erfahrung lösen kann, und die in meinen Augen einen hohen Grad von Interesse besitzt.

Diese Frage ist die folgende : Müssen die Modificationen, welche die Weinsäure und die Traubensäure bei der Erwärmung auf 170° erleiden, nach Laurent's und Gerhardt's Behauptung einem bloßen Uebergang in einen isomeren Zustand zugeschrieben werden, oder aber beruhen sie auf dem allmäligen Entweichen des Hydratwassers dieser Säuren, wie ich dieses in meiner früheren Abhandlung behauptet hatte ?

Mit einem Wort : soll der Einfluss des Wassers auf die Sättigungscapacität der unorganischen Säuren, welcher von allen Chemikern anerkannt ist und durch welchen Graham so glücklich die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure erklären konnte, für die organischen Säuren nicht von Geltung seyn, wie dieß Laurent und Gerhardt wollen ? Die Frage verdient mit Sorgfalt untersucht zu werden, namentlich zu einer Zeit, wo Alles hinstrebt zu beweisen, daß es nicht zwei verschiedene Chemien giebt, und daß die in der unorganischen Chemie beobachteten Thatsachen sich für die organische Chemie wieder ergeben.

Wenn Laurent und Gerhardt beweisen, daß die Modificationen der Weinsäure und der Traubensäure nicht auf Verlust an Wasser, sondern auf einem Uebergang in isomere Zustände beruhen, so müssen nach meiner Ansicht diese Chemiker offenbar auch Graham's schöne Arbeit wieder aufnehmen, darthun, daß die Beobachtungen des letztern ungenau sind, und die frühern Ansichten über die Isomerie der Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure wieder herstellen.

Was mich betrifft, muß ich — ohne den Einfluß der Wärme auf gewisse isomere Modificationen zu bezweifeln, welche von Chevreul mit so vieler Sorgfalt untersucht worden sind — sagen, daß alle Beobachtungen, welche ich in den letzten Jahren über die Säurehydrate und die wasserfreien Säuren angestellt habe, mir nur die Richtigkeit der Graham'schen Ansichten bewiesen haben, und den Einfluß, welchen das Wasser auf die Eigenschaften der Säuren und ihre Sättigungscapacität ausübt.

Ich will beweisen, daß diese Ansichten sich in befriedigender Weise auch auf die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure anwenden lassen.

Da Laurent und Gerhardt den von mir entdeckten Säuren neue Namen geben zu müssen glaubten, ist es bei dem Lesen ihrer Abhandlung schwierig, die Versuche, welche ihnen eigenthümlich sind, genau zu bemessen. Ich muß deswegen hier an die Thatsachen erinnern, welche ich in meiner ersten Abhandlung über die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure angegeben hatte, und dann untersuchen, ob die von Laurent und Gerhardt mir gemachten Einwendungen die Thatsachen selbst und etwaige Unrichtigkeiten in meinen Beobachtungen betreffen, oder nur die Auslegung derselben.

Laurent und Gerhardt haben mehrmals auf eine Notiz von Braconnot hingewiesen, die ich in meiner ersten Abhandlung citirt habe, und in welcher dieser berühmte Chemiker die Veränderung kennen lehrte, welche die Weinsäure durch die Hitze erleidet. Damit ich auf diesen Punkt nicht mehr zurückzukommen brauche, will ich hier einen Auszug aus dieser Notiz mittheilen, wie er sich in dem Lehrbuch der Chemie von Dumas findet: „Die Weinsäure wird durch die Wärme verändert, und bildet dann mit Kalk ein lösliches Salz, während das weinsaure Salz dieser Basis fast unlöslich ist; aber die veränderte Weinsäure geht wieder in ihren ursprünglichen Zustand über, wenn man sie mit einer starken Basis verbindet.“ Ich citire diese

Stelle, weil sie den Inhalt der Braconnot'schen Untersuchung genau angiebt.

Man wufste also, schon vor meiner Abhandlung über die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure, dafs die Weinsäure nach ihrer Veränderung durch Wärme mit Kalk ein lösliches Salz giebt, und dann wieder in ihren frühern Zustand übergehen kann.

Ich habe folgende Thatsachen den schon bekannten hinzugefügt :

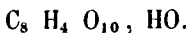
Ich erkannte, dafs die Weinsäure bei der Erwärmung auf 170° allmählig Wasser verliert und drei Säuren bildet, welche ich in der folgenden Weise characterisirt habe :

Die erste Säure, welche ich *Tartralsäure* genannt habe, ist anderthalb-basisch; ihre Formel ist



Sie nimmt 1½ Aequivalente Basis auf, um neutrale Salze zu bilden; sie ist unkrystallisirbar und bildet mit Kalk ein in Wasser leicht lösliches Salz, während der weinsaure Kalk unlöslich ist.

Die zweite Säure, welche ich *Tartrelsäure* genannt habe, ist einbasisch; ihre Formel ist



Sie nimmt 1 Aequivalent Basis auf, um neutrale Salze zu bilden; sie ist unkrystallisirbar, und giebt mit Kalk ein zähes und in Wasser gänzlich unlösliches Salz.

Die dritte Säure endlich ist *wasserfreie Weinsäure*, $C_8 H_4 O_{10}$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und kann in Berührung mit dieser Flüssigkeit sich allmählig damit verbinden, und durch die Zwischenzustände von Tartrelsäure und Tartralsäure hindurchgehen, um zuletzt wieder gewöhnliche Weinsäure, $C_8 H_4 O_{10}$, 2 HO, zu bilden.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der Wärme auf die Traubensäure hatte ich gefunden, dafs die Veränderungen der-

selben ganz und gar denjenigen entsprechen, welche ich hinsichtlich der Weinsäure beschrieben hatte.

Ich hatte also durch diese Untersuchung gezeigt, daß die Weinsäure wie die Traubensäure, ehe sie brenzliche Producte giebt, jede drei Säuren hervorbringt, welche von den ursprünglichen Säuren im Hydratwasser, in den allgemeinen Eigenschaften, in der Sättigungscapacität verschieden sind, und welche, bei Gegenwart von Wasser oder Basen, wieder die Säuren hervorbringen können, aus welchen sie entstanden sind.

Das sind die neuen Thatsachen, welche in meiner Abhandlung über die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure enthalten sind.

Wenn man sich nun zur neuen Arbeit von Laurent und Gerhardt wendet, so erkennt man leicht, daß meine hauptsächlichsten Beobachtungen durch die dieser Chemiker vollkommen bestätigt sind; daß die von ihnen unter neuen Namen untersuchten Körper die von mir früher entdeckten sind, und daß die Eigenschaften, welche zur Feststellung ihrer Existenz und zu der Trennung derselben von einander dienen, die von mir selbst dazu angewendeten sind.

So ist der Körper, welchen sie unter dem Namen der *Isoweinsäure* untersuchen, die von mir als *Tartralsäure* bezeichnete Säure; die Säure, welche sie *Isotarttridsäure* nennen, ist diejenige, welche ich als *Tarttralsäure* bezeichnete.

Die unterscheidende Eigenschaft, welche ich zur Trennung dieser Säuren von einander angab und welche in der ungleichen Löslichkeit ihrer Kalksalze in Wasser besteht, ist gleichermassen diejenige, welche Laurent und Gerhardt anwendeten, um die Isoweinsäure und die Isotarttridsäure zu characterisiren; die Existenz der wasserfreien Weinsäure ist gleichermassen von Laurent und Gerhardt constatirt worden.

Endlich haben sich diese Chemiker vergewissert, daß die Traubensäure sich unter dem Einfluß der Wärme wie die Wein-

säure verändert, wie ich dies in meiner ersten Abhandlung angegeben hatte.

Man sieht also, daß die von mir beschriebenen Versuche und die von mir beobachteten neuen Thatsachen in der bestimmtesten Weise durch Laurent und Gerhardt bestätigt worden sind.

Nachdem dieser Hauptpunkt festgestellt ist, verliert die Discussion begreiflicher Weise einen großen Theil ihrer Wichtigkeit, denn es handelt sich nun gewissermaßen nur noch um die Auslegung von Erscheinungen, deren Existenz nicht bezweifelt wird. Auf diese Frage will ich eingehen, zuerst aber die mir durch Laurent und Gerhardt gemachten Einwürfe hervorheben.

1) Diese Chemiker nehmen an, daß die Tartralsäure (Iso-weinsäure) isomer mit der Weinsäure sey, und daß sich somit die Weinsäure ohne Wasser zu verlieren in Tartralsäure verwandeln könne; außerdem, anstatt die Tartralsäure als andert-halbbasisch zu betrachten, nehmen sie an, sie sey einbasisch, und geben den Salzen derselben im Allgemeinen die Formel



2) Laurent und Gerhardt betrachten die Tartreلسäure (Isotartreلسäure) als isomer mit der wasserfreien Weinsäure $\text{C}_8 \text{ H}_4 \text{ O}_{10}$, aber anstatt die neutralen tartreلسauren Salze durch die Formel $\text{MO, C}_8 \text{ H}_4 \text{ O}_{10}$ auszudrücken, geben sie denselben im Allgemeinen die Formel $\text{MO, C}_8 \text{ H}_3 \text{ O}_9$. Die von Laurent und Gerhardt für die tartreلسauren Salze vorgeschlagene Formel enthält also 1 Aequivalent Wasser weniger als die von mir gegebene.

Dieses sind, glaube ich, die hauptsächlichsten Einwürfe, welche mir von Laurent und Gerhardt gemacht sind; ich will, auf neue Versuche gestützt, versuchen sie zu widerlegen, und um den Gegenstand vollständiger zu behandeln, werde ich

nacheinander die Tartralsäure, die Tartrelsäure und die wasserfreie Weinsäure untersuchen.

Tartralsäure.

Laurent und Gerhardt nehmen an, daß die Weinsäure ohne Wasser zu verlieren und somit ohne Aenderung des Gewichts sich in Tartralsäure umwandeln kann, während nach meiner Ansicht diese Umwandlung immer mit einem Verlust an Wasser verbunden ist, welcher einem halben Aequivalent entspricht.

Um ihre Ansicht zu unterstützen, sagen Laurent und Gerhardt zuerst, und ich citire hier ihre Worte, daß es ein unerhörter Fall in der organischen Chemie sey, in dem Hydratwasser die bestimmende Ursache der Sättigungscapacität der Säure zu sehen. Nach Laurent und Gerhardt ist die That- sache also richtig für die unorganische Chemie, und unrichtig für die organische Chemie; für jene Chemiker giebt es also zwei verschiedene Chemien.

Diese Chemiker berufen sich außerdem in ihrer Abhandlung auf Versuche, welche zu beweisen scheinen, daß die Weinsäure sich ohne Gewichtsveränderung in Tartralsäure umwandelt, und daß die Tartralsäure sich zu Basen wie eine einbasische Säure verhält.

Da meine Versuche mit denen von Laurent und Gerhardt in keiner Weise übereinstimmen, werde ich sie hier etwas ausführlicher beschreiben.

15 Gramm vorher bei 100° getrocknete und sehr fein gepulverte Weinsäure brachte ich in ein Gay-Lussac'sches Oelbad; ich steigerte die Temperatur allmählig, und wog von Zeit zu Zeit die Weinsäure, um den durch die Wärme verursachten Gewichtsverlust zu bestimmen. Ich fand so, daß die Weinsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 100 bis 150° Nichts an Gewicht verliert, daß sie aber bei 160 bis 170° zu schmelzen anfängt. Wenn

man die Säure in diesem Zeitpunkt, selbst wenn ein Theil derselben noch nicht geschmolzen ist, auf die Wage bringt, so findet man einen erheblichen Gewichtsverlust, welcher mit der Zeit zunimmt, wenn man die Temperatur bei 170° constant erhält. Dieser Versuch ergab bei mehrmaliger Wiederholung immer dieselben Resultate; er beweist, daß die Weinsäure selbst im Oelbad nicht geschmolzen werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren.

Ich habe mich außerdem vergewissert, daß die Menge der gebildeten Tartralsäure dem Gewichtsverlust proportional ist, welchen die Weinsäure erlitten hat. Bei der Sättigung von Weinsäure, welche nur während der zum Schmelzen gerade nöthigen Zeit in dem Oelbad gelassen war, mittelst Kreide erhielt ich eine Flüssigkeit, welche nur Spuren von tartralsaurem Kalk enthielt. Bei Wiederholung dieser Operation mit Weinsäure, welche während längerer Zeit einer Temperatur von 170° ausgesetzt gewesen war, wurde die Menge von gebildetem tartralsaurem Kalk um so größer gefunden, ein je größerer Gewichtsverlust durch die Wage angezeigt wurde.

Es ist mir unmöglich, diesen Versuch, welchen alle Chemiker leicht wiederholen können, mit der Theorie von Laurent und Gerhardt in Einklang zu bringen.

Um zu beweisen, daß die Bildung der Tartralsäure nicht auf einem Wasserverluste beruhe, beschreiben Laurent und Gerhardt einen Versuch, welchem sie eine gewisse Wichtigkeit beizulegen scheinen. Sie wogen 60 Gramm Weinsäure ab, welche sie dann mit 3 Gramm Wasser mengten; sie brachten das Gemenge in einen Kolben und erhielten es während einer Stunde im Schmelzen, wobei sie von Zeit zu Zeit Wasser zusetzten, so daß das Gewicht der Substanz immer über 60 Gramm blieb. Nach dieser Operation enthielt die Masse eine gewisse Quantität Tartralsäure. Dieser Versuch scheint ihnen in be-

stimmt Weise darzuthun, daß die Bildung der Tartralsäure auf einer Molecularumlagerung und nicht auf Entwässerung beruhe.

Ich glaube, daß Laurent und Gerhardt sich hinsichtlich der Bedeutung ihres Versuches sehr irren. Wissen sie nicht wie ich, daß die Chemie zahlreiche Beispiele bietet, daß Entwässerung mitten im Wasser unter dem Einfluß der Wärme vor sich gehen kann? Scheidet sich nicht das schwefelsaure Natron im wasserfreien Zustande aus einer Auflösung aus, welche auf 33° erhitzt ist? Die Hydrate des Kupferoxyds, des Zinnoxiduls, des Antimonoxyds u. a. werden gleichfalls entwässert; wenn man das sie suspendirt enthaltende Wasser zum Sieden erhitzt. Uebrigens kann man die von Laurent und Gerhardt beobachtete Thatsache sehr einfach erklären, ohne zu den Beispielen seine Zuflucht zu nehmen, wo Entwässerung in dem Wasser selbst eintritt. Wenn sie 3 Gramm Wasser zu 60 Gramm Weinsäure setzten, so benetzten sie nur einen kleinen Theil der Säure; wenn sie dann erhitzten, so wurden die nicht benetzten Krystalle theilweise entwässert, unter Bildung von Tartralsäure.

Alle Chemiker haben Gelegenheit gehabt, ähnliche Thatsachen zu beobachten. Erhitzt man z. B. rasch gepulverten Zucker, welcher selbst mit $\frac{1}{20}$ Wasser benetzt ist, so färbt sich häufig ein Theil schon, ehe die ganze Masse auch nur geschmolzen ist.

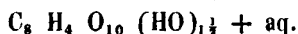
Ich habe den Versuch von Laurent und Gerhardt wiederholt, und erkannt, daß man bei vorsichtigem Erhitzen feuchter Weinsäure keine Spur Tartralsäure erhält, daß man aber im Gegentheil, wenn man feuchte Weinsäure über bloßem Feuer erhitzt, nicht nur Tartralsäure, sondern auch Tartrelsäure und wasserfreie Weinsäure bilden kann, ehe die ganze angewendete Menge Säure geschmolzen ist. Die Chemiker, welche die Einwirkung der Wärme auf die organischen Säuren untersuchten, wissen, daß die verschiedenen Modificationen sich bei einander

so nahe liegenden Temperaturen bilden, dafs es schwierig ist, nicht mehrere Modificationen auf einmal hervorzubringen.

Ich werde in derselben Weise die Einwürfe von Laurent und Gerhardt widerlegen, welche auf den folgenden Versuch gestützt sind. Diese Chemiker nehmen 20 Gramm Weinsäure, welche sie mit 2 oder 3 Tropfen Wasser benetzen; sie erhalten das Ganze während einer gewissen Zeit im Schmelzen und erhitzen, bis das Gewicht des Rückstands wiederum etwa 20 Gramm beträgt; sie finden in diesem Rückstande Tartralsäure. Die letztere Säure betrachten sie deshalb als isomer mit der Weinsäure.

Ich erwiedere diesen Chemikern, dafs die in diesem Versuche zugesetzten 2 oder 3 Tropfen Wasser unzureichend waren, um die 20 Gramm Weinsäure gleichförmig zu benetzen, und dafs sich das Gemenge bei 170° wie gewöhnliche Weinsäure verhielt. Laurent und Gerhardt mußten bei ihrem Versuche selbst eine Bildung saurer Dämpfe wahrnehmen, welche sich bemerklich machte, ehe der Rückstand auf das ursprüngliche Gewicht von 20 Gramm zurückgekommen war. Diefs beweist, dafs die Wägungen bei Versuchen dieser Art keine Wichtigkeit haben.

Den 20 Gramm wiegenden Rückstand betrachte ich somit als Tartralsäure, welche mehr als $1\frac{1}{2}$ Aequivalente Krystallisationswasser enthält, was ich in folgender Weise darstelle :



Da die Tartralsäure zerfliefslich ist, begreift sich leicht, dafs sie selbst bei sehr erhöhter Temperatur Wasser zurückhalten kann.

Um meine Ansichten zusammenzufassen, behaupte ich : 1) dafs die Weinsäure nicht ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden kann; 2) dafs selbst bei der Annahme einer Schmelzung ohne Gewichtsverlust eine theilweise Entwässerung der Weinsäure angenommen werden könnte, welche die Wage nicht

anzeigt, weil ein Theil der Masse das Wasser zurückhält, welches ein anderer Theil verloren hat.

Um übrigens meiner Beweisführung den letzten Grad von Sicherheit zu geben, blieb mir noch übrig, mittelst der Elementaranalyse zu beweisen, dafs die Tartralsäure weniger Wasser enthält als die Weinsäure. Die Schwierigkeiten, welche mit der Analyse einer Säure verknüpft sind, die durch Wasser verändert und deshalb damit nicht gereinigt und die wegen ihrer Zerfließlichkeit nicht mit Kupferoxyd gemengt werden kann, hatten mich in meiner ersten Untersuchung verhindert, die Analyse dieser Säure im isolirten Zustande zu versuchen. Da die Einwürfe, welche ich hier beantworte, dieser Analyse ein wahrhaftes Interesse verleihen, mußte ich sie mit einer gewissen Genauigkeit auszuführen suchen.

Um möglichst reine Tartralsäure zu bereiten, erhitze ich Weinsäure im Oelbad auf 170° und beendigte die Operation erst nachdem ich erkannt hatte, dafs einerseits die Weinsäure großentheils in Tartralsäure umgewandelt war, welche mit Kalk ein in Wasser lösliches Salz bildet, und dafs andererseits sich noch keine Tartrelsäure gebildet hatte, welche an dem Niederschlage kenntlich ist, den sie in einer Lösung von essigsäurem Kalk hervorbringt. Bei dieser Darstellung hütete ich mich wohl, das von Laurent und Gerhardt gegebene Beispiel nachzunehmen und anzunehmen, die Weinsäure sey in Tartralsäure umgewandelt, wenn der Wasserverlust einem halben Äquivalent Wasser entspricht; denn ich wufste, dafs das Wasser bei seinem Entweichen brenzliche Säuren und Kohlensäure mit sich fortführt, und dafs mithin der von der Weinsäure erlittene Gewichtsverlust nicht hinreicht, die Zusammensetzung des Rückstandes zu bestimmen.

Um die Tartralsäure vor Feuchtigkeit geschützt zu wägen, brachte ich sie in 3 bis 4 kleine Röhren aus Blei, welche während der Wägung an beiden Enden verschlossen waren, und

welche in das Verbrennungsrohr gebracht während der Analyse schmolzen und dem Kupferoxyd eine kleine, leicht zu verbrennende Menge organischer Substanz darboten. Diese Methode, welche ich für die Analyse aller zerfließlichen Substanzen empfehle, giebt sehr genaue Resultate, wenn man die Vorsicht anwendet, die organische Substanz in mehrere kleine Röhren zu vertheilen und bei der Aufertigung dieser Röhren Blei in sehr dünnen Blättern anzuwenden.

0,397 Tartralsäure gaben 0,122 Wasser und 0,485 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
8 C	33,0	33,3
5½ H	3,7	3,4
11½ O	63,3	63,3
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Diese Analyse beweist, daß die Weinsäure bei ihrer Umwandlung in Tartralsäure nicht lediglich in eine isomere Modification übergeht, sondern daß sie dabei ½ Äquivalent Wasser verliert. Nach der Hypothese von Laurent und Gerhardt müßte die Tartralsäure dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die krystallisirte Weinsäure.

Nachdem ich mittelst der Wage und der Elementaranalyse dargethan habe, daß die Umwandlung der Weinsäure in Tartralsäure allerdings auf einem Verlust an Wasser beruht, muß ich noch darauf aufmerksam machen, daß die Eigenschaften der Tartralsäure in der bestimmtesten Weise die Beziehung bestätigen, welche meiner Ansicht nach zwischen der Zusammensetzung der Weinsäure und der der Tartralsäure besteht.

In der That, wenn das Wasser nicht die Ursache der beobachteten Umwandlungen wäre, könnte die Tartralsäure selbst in genau verschlossenen Röhren wieder zu krystallisirter Weinsäure werden, wie dieses oft an Substanzen beobachtet wird, welche durch Einwirkung der Wärme in einen isomeren Zustand

übergegangen sind; so z. B. wird der geschmolzene Zucker wieder zu undurchsichtigem und krystallinischem Zucker, so wird der braune zähe Schwefel mit der Zeit zu gelbem hartem Schwefel, so die durchsichtige arsenige Säure allmählig zu undurchsichtiger Säure u. a.

Ich habe im Gegentheil Tartralsäure und tartralsäure Salze in verschlossenen Röhren ohne Zersetzung aufbewahrt. Aber wenn man die Tartralsäure oder eine andere der bei Veränderung der Weinsäure entstehenden Säuren, die wasserfreie Weinsäure z. B., mit Wasser in Berührung bringt, nimmt sie allmählig Wasser auf; nach einigen Tagen ist die wasserfreie Weinsäure in Wasser löslich geworden, und reproducirt zuerst die Tartrelsäure, dann die Tartralsäure und zuletzt die krystallisirte Weinsäure. Wenn man sieht, daß die Weinsäure durch Wasserverlust Veränderung erleidet und nur unter Einfluß des Wassers wieder in ihren früheren Zustand übergeht, scheint es mir schwierig zu seyn, den Einfluß des Wassers auf die Veränderungen dieser Säure zu läugnen.

Ich muß endlich noch bemerken, daß die Temperaturumstände, welche die Umwandlungen der Weinsäure bedingen, einen neuen Beweis für die Argumentation abgeben, welche ich der Theorie von Laurent und Gerhardt entgegensetze. Ich habe mich in mehreren Versuchen vergewissert, daß alle Veränderungen der Weinsäure und der Traubensäure bei 170° vor sich gehen, welche Temperatur der Schmelzpunkt dieser Säuren ist. Ich brachte in ein Oelbad 30 Gramm krystallisirte Weinsäure; das Oelbad wurde während 8 Stunden auf 170° erhalten; es bildete sich zuerst Tartralsäure, dann Tartrelsäure und endlich wasserfreie Weinsäure. Diese Umwandlung trat ganz vollständig ein, denn bei der Behandlung der Masse mit kaltem Wasser blieb die wasserfreie Weinsäure unlöslich zurück und in der Flüssigkeit fand ich nur Spuren von Tartrelsäure.

Wenn man eine Entwässerungserscheinung annimmt, begreift man leicht, daß alle Veränderungsproducte der Weinsäure sich nach einander bei derselben Temperatur bilden, während dessen nach der Hypothese von Laurent und Gerhardt anzunehmen wäre, daß eine Reihe von Umsetzungen zu isomeren Modificationen bei einer und derselben Temperatur eintrete. Man weiß aber im Gegentheil, daß ein Körper durch die Einwirkung der Wärme nur dann solche Veränderungen zu mehreren isomeren Modificationen erleidet, wenn die Wärme allmählig steigt; so ist der Schwefel bei 110° gelb und flüssig und wird bei 260° braun und zähe. Die Uebergänge in isomere Modificationen, welche sich bei gewissen Oxyden zeigen, treten gleichfalls nur bei sehr verschiedenen Temperaturen ein.

Die vorhergehenden Versuche und Betrachtungen scheinen mir also darzuthun, daß die Tartralsäure nicht lediglich durch Wärme modificirte Weinsäure ist, sondern im Gegentheil entwässerte Weinsäure. Ich werde jetzt die Einwürfe von Laurent und Gerhardt untersuchen, welche sich auf die Sättigungscapacität dieser Säure beziehen.

Ich hatte in meiner ersten Abhandlung bewiesen, daß die Tartralsäure von der Weinsäure in allen Eigenschaften verschieden sey, und daß sie außerdem die sonderbare Eigenschaft besitze, weniger Basis zu sättigen, als die Weinsäure, um neutrale Salze zu bilden.

Es liegt mir daran, hier festzustellen, daß diese Thatsache, welche mir wichtig zu seyn scheint, durch Laurent und Gerhardt nicht bestritten worden ist; nur, statt mit mir die Tartralsäure als anderthalbbasisch zu betrachten, nehmen diese Chemiker an, diese Säure sey einbasisch, und statt also die neutralen tartralsäuren Salze durch die Formel $(\text{MO})_{1\frac{1}{2}}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10}$ auszudrücken, gaben sie ihnen die Formel MO , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10}$, welche die der gewöhnlichen sauren weinsäuren Salze ist.

Die neuerdings von mir angestellten Analysen der tartralsäuren Salze bestätigen die Formel, welche ich in meiner früheren Abhandlung aufgestellt hatte, und sie stimmen nicht überein mit der von Laurent und Gerhardt. Als die Ursache hiervon betrachte ich die Unreinheit der von diesen Chemikern analysirten Salze. Ich werde zuerst die Methode beschreiben, welche ich zur Darstellung reiner tartralsaurer Salze anwendete, und ich werde dann meine Gründe auseinandersetzen, weshalb ich glaube, daß die von Laurent und Gerhardt untersuchten tartralsäuren Salze nicht rein waren.

Um die Zusammensetzung der neutralen tartralsäuren Salze zu ermitteln, habe ich diese Salze nach mehreren Methoden dargestellt und dann der Analyse unterworfen. Der tartralsäure Kalk wurde erhalten durch Schmelzen der Weinsäure bei 170° und Unterbrechung der Schmelzung in zwei sehr verschiedenen Zeitpunkten, 1) wenn nur ein Theil der Weinsäure in Tartralsäure umgewandelt war, und 2) wenn die Weinsäure vollständig in Tartralsäure umgewandelt war und selbst wenn die Tartrelsäure bereits sich zu bilden begann. Die beiden Säuren wurden in kaltem Wasser gelöst und mit Kreide gesättigt; die filtrirte Flüssigkeit wurde mittelst einiger Tropfen Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde dann zuerst im luftleeren Raume, dann im Oelbad bei 120° getrocknet. Laurent und Gerhardt glauben, daß dieses Verfahren ein reines Salz nicht geben könne; ich bin im Gegentheil der Ansicht, daß es den tartralsäuren Kalk vollkommen rein giebt, und was hierfür spricht, ist, daß dieses Salz unter sehr abgeänderten Umständen dargestellt immer dieselbe Zusammensetzung ergeben hat.

Das von Laurent und Gerhardt zur Darstellung von tartralsäurem Kalk angewendete Verfahren scheint mir im Gegentheil vollkommen fehlerhaft zu seyn; es besteht darin, tartrelsaures Ammoniak durch Einwirkung eines Ueberschusses von Ammoniak in tartralsäures zu verwandeln, und der Flüssigkeit

essigsäuren Kalk und dann Alkohol zuzusetzen; es wird eine *zähe Masse* ausgeschieden, die wiederholt mit Alkohol gewaschen wird und welche Laurent und Gerhardt als reinen tartralsäuren Kalk betrachten.

Ich bin überzeugt, daß alle Chemiker mit mir die Unmöglichkeit erkennen werden, unter diesen Umständen ein reines Salz darzustellen. Bei Zusatz von Alkohol zu einer sehr zusammengesetzten Flüssigkeit, welche tartrelsaures Ammoniak, tartralsäures Ammoniak, überschüssiges Ammoniak, Spuren von tartrelsaurem Kalk, tartralsäuren Kalk und überschüssigen essigsäuren Kalk enthält — wie soll man annehmen dürfen, daß der zähe Niederschlag, der sich in einer solchen Flüssigkeit bildet, nicht eine kleine Menge der aufgelöst gewesenen Substanzen enthält?

Doch ist es die Analyse dieses Salzes, auf welche sich Laurent und Gerhardt stützen, um die allgemeine Formel der tartralsäuren Salze abzuändern.

Die von mir angewendete Methode zur Darstellung des tartralsäuren Kalkes ist, wie ich glaube, frei von allen Mängeln, welche man der von Laurent und Gerhardt gebrauchten vorwerfen kann. In der That erhalte ich durch Sättigung von Tartralsäure mit kohlensaurem Kalk eine Flüssigkeit, welche nur tartralsäuren Kalk enthält, weil der weinsäure und der tartrelsaure Kalk unlöslich in Wasser sind; auch bewirkt der Zusatz von Alkohol die Bildung eines Niederschlags, welcher nicht ausgewaschen zu werden braucht und also der zersetzenden Einwirkung von Waschflüssigkeit nicht ausgesetzt wird, und dessen Reinheit durch die vollkommene Beständigkeit seiner Zusammensetzung verbürgt wird.

Laurent und Gerhardt glauben, daß der so dargestellte tartralsäure Kalk immer eine gewisse Menge eines neuen Salzes enthalte, welches sie als *metaweinsäuren Kalk* bezeichnen. Ich habe mich vergewissert, daß der auf die beschriebene Weise

erhaltene tartralsäure Kalk nur unerhebliche Mengen von weinsäurem und metaweinsäurem Kalk und irgend welchen andern unlöslichen Salzen enthält, und daß man ihn jedenfalls reinigen kann, indem man ihn in kaltem Wasser löst, wo der weinsäure Kalk ungelöst zurückbleibt, und die Flüssigkeit wiederum mit Alkohol fällt.

Ich glaube somit, daß das von mir angewendete Verfahren das einzige ist, welches reinen tartralsäuren Kalk geben kann, während der zähe Niederschlag von Laurent und Gerhardt eine gewisse Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Substanzen beigemischt oder chemisch verbunden enthalten muß. Die Analyse dieses Salzes mußte ihnen somit weniger Kalk ergeben, als in dem reinen Salze enthalten ist.

Bei der Analyse der verschiedenen tartralsäuren Salze erhielt ich folgende Resultate :

Tartralsaurer Kalk.

0,861 Salz gaben 0,205 Kalk = 23,8 pC.

0,559 „ „ 0,132 „ = 23,6 „

Die Formel $(\text{CaO})_{1\frac{1}{2}}$, $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$ verlangt 24,1 pC. Kalk.

Tartralsäures Bleioxyd.

I. 0,705 Salz gaben 0,388 Bleioxyd = 55 pC. Das Salz war dargestellt worden durch Lösen von tartralsäurem Kalk in kaltem Wasser, Zersetzen mit Oxalsäure, Niederschlagen der Tartralsäure mit einfach-essigsäurem Bleioxyd und Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser.

II. 0,556 Salz gaben 0,313 Bleioxyd = 56,3 pC. Das Salz war nach der Methode von Laurent und Gerhardt dargestellt worden, welche darin besteht, tartralsäures Ammoniak durch einen Ueberschuß von Ammoniak in tartralsäures zu verwandeln, und die Flüssigkeit mit einfach-essigsäurem Bleioxyd zu fällen.

III. 0,624 Salz gaben 0,345 Bleioxyd = 55,2 pC. Das Salz war nach der vorübergehenden Methode dargestellt worden.

Die Formel $(\text{PbO})_{1\frac{1}{2}}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$ verlangt 55,9 pC. Bleioxyd.

Man sieht, daß alle diese Analysen für die Tartralsäure die Formel bestätigen, welche ich in meiner ersten Abhandlung dafür gegeben hatte, und daß sie beweisen, daß diese Säure allerdings anderthalb-basisch ist.

Tartrelsäure.

Laurent und Gerhardt haben mit mir die Existenz einer Säure angenommen, welche sich zwischen die Tartralsäure und die wasserfreie Weinsäure einreicht. Sie haben die Richtigkeit des Kennzeichens bestätigt, welches ich für die Unterscheidung der Tartralsäure und der Tartrelsäure angab, und welches bekanntlich darin besteht, essigsauren Kalk den Lösungen dieser Säuren zuzusetzen. Die Tartralsäure bildet hierbei keinen Niederschlag, weil der tartralsäure Kalk sehr löslich ist, während die Tartrelsäure einen zähen und in Wasser unlöslichen Niederschlag bildet.

Die Einwürfe von Laurent und Gerhardt beziehen sich also nur auf die Zusammensetzung der tartrelsauren Salze; statt dieselben durch die Formel $\text{MO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$ auszudrücken, gaben sie ihnen die Formel $\text{MO}, \text{C}_8 \text{H}_3 \text{O}_9$. Also hätte nach diesen Chemikern das Tartrelsäurehydrat die Formel $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$, und wäre folglich isomer mit der wasserfreien Weinsäure, während die tartrelsauren Salze von den sauren und wasserfreien weinsauren Salzen um 1 Äquivalent Wasser verschieden wären.

Ehe ich die Einwürfe beantworte, welche sich auf die Tartrelsäure beziehen, muß ich hervorheben, daß Laurent und Gerhardt — nachdem sie zuerst erklärten, daß das Wasser ohne Einfluß auf die Sättigungscapazität der organischen Säuren sey, und daß die Veränderungen der Weinsäure, welche ich als Entwässerungserscheinungen betrachte, nur Uebergänge in

isomere Zustände seyen — doch mit mir annehmen, die Tartrelsäure enthalte weniger Wasser als die Weinsäure, und sättige auch weniger Basis als die letztere Säure. Laurent und Gerhardt gestehen mir somit hier den wichtigsten Punkt der Discussion zu, daß nämlich die Weinsäure beim Erhitzen entwässert wird und daß die Sättigungscapacität in dem Maße abnimmt als Wasser austritt.

Die Behauptungen von Laurent und Gerhardt, welche sich auf die Tartrelsäure beziehen, beruhen auf folgenden zwei Beobachtungen :

- 1) die Tartrelsäure verwandle sich unter dem Einfluß der Wärme ohne Gewichtsänderung in wasserfreie Weinsäure;
- 2) der gefundene Gehalt an Basis in einem tartrelsauren Salze stimme besser mit der Formel $\text{MO}, \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_6$ als mit der von mir angenommenen Formel $\text{MO}, \text{C}_6 \text{H}_4 \text{O}_{10}$.

Es wird mir leicht seyn, Laurent und Gerhardt in beiden Punkten zu widerlegen.

Ich wollte zuerst den ersten Versuch dieser Chemiker wiederholen und untersuchen, ob wirklich die Tartrelsäure sich ohne Gewichtsverlust vollständig in wasserfreie Weinsäure verwandle. Ich erhitzte Tartrelsäure in einem Bade auf 170° , um die Veränderung hervorzubringen, welche die Säure in Wasser unlöslich machen soll. Weit entfernt zu finden, daß diese Veränderung ohne Gewichtsverlust vor sich gehe, fand ich im Gegentheil bei wiederholten Wägungen einen sehr bemerkbaren Gewichtsverlust, welcher nicht allein auf der Entwicklung von Wasser beruht, sondern auch auf der Bildung saurer Dämpfe, die ich mittelst Reagenspapier nachwies.

Ich bin geneigt zu glauben, daß, wenn Laurent und Gerhardt den bei der Umwandlung von Tartrelsäure in wasserfreie Weinsäure stattfindenden Gewichtsverlust nicht wahrnahmen, dieß deshalb geschah, weil sie den Einfluß der feuchten Luft auf die Tartrelsäure nicht vermeiden konnten, welche im

Augenblick der Wägung oder bei dem Zerkleinern der Säure bei Luftzutritt ihrer grossen Zerfließlichkeit wegen sogleich eine hinlänglich grose Menge Wasser anzieht, um den durch die Erwärmung erlittenen Gewichtsverlust zu compensiren.

Um übrigens hier auf verschiedene Stellen in der Abhandlung von Laurent und Gerhardt zu antworten, wo diese Chemiker gewisse Folgerungen aus den Gewichtsverlusten ziehen wollen, welche die Weinsäure bei dem Erwärmen erleidet, und wo sie beweisen wollen, dafs die durch die Wage angegebenen Verluste an Wasser nicht mit meinen Formeln in Uebereinstimmung stehen, mufs ich bemerken, dafs Laurent und Gerhardt in ihrer Abhandlung stets vergessen haben, dafs die Veränderungen der Weinsäure erst bei 170° vor sich gehen, das heifst bei einer Temperatur, wo man die Bildung flüchtiger brenzlicher Säuren nicht vermeiden kann und wo mithin der durch die Wage angegebene Gewichtsverlust nicht nur auf einer Ausscheidung von Wasser, sondern auch auf der Bildung der flüchtigen Substanzen beruht, welche, wie ich festgestellt habe, in demselben Zeitpunkt hervorgebracht werden, wo die Umwandlungen der Weinsäure vor sich gehen.

Man mufs also bei dieser Art von Untersuchungen auf den Gebrauch der Wage verzichten, um die Quantität des sich entwickelnden Wassers zu bestimmen, und sich lediglich an die Elementaranalyse halten. Aber selbst unter der Voraussetzung, Laurent's und Gerhardt's Beobachtung sey richtig und die Tartrelsäure könne sich wirklich bei 170° ohne Gewichtsverlust in wasserfreie Weinsäure $C_8 H_4 O_{10}$ verwandeln, scheint mir dieser Versuch in keiner Weise die von mir angestellten zu widerlegen; er würde einfach die Existenz der in Wasser löslichen wasserfreien Tartrelsäure $C_8 H_4 O_{10}$ beweisen und nicht die Unrichtigkeit der Formeln $HO, C_8 H_4 O_{10}$ und $MO, C_8 H_4 O_{10}$, welche nach Laurent und Gerhardt (? d. R.) die Zusam-

mensetzung der Tartrelsäure und der tartrelsauren Salze ausdrücken sollen.

Ich habe indessen einen Versuch angestellt, welchen ich ausführlicher beschreiben will, und der mir zu beweisen scheint, daß der in Wasser lösliche Körper, welcher sich vor der wasserfreien Weinsäure bildet, allerdings ein Säurehydrat ist, und daß er in seinen chemischen Eigenschaften von der wasserfreien Weinsäure abweicht.

Man weiß, daß ein Säurehydrat unter dem Einfluß von Ammoniakgas ein Ammoniaksalz bildet, während eine wasserfreie Säure bei Gegenwart dieses Gases entweder keine Veränderung erleidet, oder eine Amidsäure oder ein Amid bildet.

Ich bereitete absoluten Alkohol, welcher nach mehrmaliger Destillation über Aetzkalk keine Spur Wasser mehr enthält; ich löste in diesem wasserfreien Alkohol möglichst reine Tartrelsäure und unterwarf diese Lösung der Einwirkung von wohlgetrocknetem Ammoniakgas. Das Gas wurde sofort unter Wärmeentwicklung absorbiert; es bildete sich ein reichlicher zäher Niederschlag, welcher alle Kennzeichen von zweifach - tartrelsaurem Ammoniak hatte, und nicht die einer Amidverbindung. Dieses Salz war in Wasser vollständig löslich; mit Alkalien entwickelte es sogleich und selbst in der Kälte Ammoniak; seine Auflösung wurde durch Kalksalze gefällt und gab einen Niederschlag von tartrelsaurem Kalk, der an seiner Unlöslichkeit in Wasser und seiner Zähigkeit leicht zu erkennen war. Die Tartrelsäure verhielt sich somit in diesem Versuch wie ein der Weinsäure und der Tartralsäure vollkommen vergleichbares Säurehydrat; denn diese Säuren gaben nach dem Lösen in wasserfreiem Alkohol und nachheriger Behandlung mit Ammoniak saures weinsaures und saures tartralsaures Ammoniak.

Ich komme jetzt zu den Schlusfolgerungen, welche aus der Analyse der tartrelsauren Salze gezogen wurden.

Laurent und Gerhardt berufen sich in ihrer Abhandlung auf Analysen des tartrelsauren Kalks, Baryts, Strontians und Bleioxyds, welche alle die allgemeine Formel $MO, C_8 H_8 O_8$ bestätigen. Ich bedaure, daß diese Chemiker die Verfahrungsweisen zur Darstellung ihrer Salze nicht kennen gelehrt haben; sie begnügen sich mit der Angabe, daß sie Tartrelsäure zu Salzen von Kalk, Baryt und Bleioxyd gesetzt haben.

Aber wie wurde ihre Tartrelsäure im Zustande der Reinheit erhalten? Die ganze Schwierigkeit liegt hier. Was mich betrifft, muß ich es für unmöglich erklären, die tartrelsauren Salze von Baryt, Strontian und Bleioxyd rein darzustellen, und das einzige tartrelsaure Salz, welches man rein erhalten kann, ist der tartrelsaure Kalk.

Man bereitet in der That die Tartrelsäure durch Schmelzen der Weinsäure, welche zuerst in Tartralsäure übergeht; nun hält, selbst bei sehr langsam geleiteter Operation, die Tartrelsäure, welche man für rein zu halten geneigt seyn könnte, Spuren von Tartralsäure zurück. Bei der Bereitung eines zur Analyse bestimmten tartrelsauren Salzes ist es also unumgänglich nöthig, ein Salz zu wählen, dessen Basis mit der Tartralsäure ein lösliches und mit der Tartrelsäure ein unlösliches Salz bildet; sonst wird der Niederschlag stets ein Gemenge zweier Salze seyn. Da die tartralsäuren und tartrelsauren Salze von Strontian, Baryt und Bleioxyd in Wasser gleichmäfsig unlöslich sind, schlagen sie sich immer mit einander gemengt nieder; ich kann detswegen unmöglich annehmen, daß Laurent und Gerhardt diese Salze rein erhielten. Der tartrelsaure Kalk, welcher in Wasser unlöslich ist, während der tartralsäure löslich ist *), scheint mir das einzige Salz zu seyn, welches sich rein darstellen läßt.

*) Das Original hat, wörtlich übersetzt: „Der tartrelsaure Kalk, welcher in Wasser löslich ist, während der tartrelsaure unlöslich ist“ u. s. w.

Ich hatte die Darstellung des tartrelsauren Bleioxyds versucht, indem ich den tartrelsauren Kalk in der Kälte mittelst Oxalsäure zersetzte und dann die Flüssigkeit mit essigsäurem Bleioxyd fällte, aber ich erkannte, daß das Bleioxydsalz während des Auswaschens eine rasche Zersetzung erleidet, welche die Bestimmung des Gehalts des Salzes an Basis sehr veränderlich ausfallen läßt.

Die allgemeine Formel der tartrelsauren Salze konnte somit nur durch die Analyse des tartrelsauren Kalkes festgestellt werden.

Um die Formeln der Tartrelsäure und der tartrelsauren Salze zu berichtigen, stützen sich Laurent und Gerhardt auf die Bestimmung des in dem tartrelsauren Kalk enthaltenen Kalkes; es läßt sich leicht beweisen, daß man aus dieser Bestimmung keine entscheidende Schlussfolgerung ziehen kann.

Nimmt man nämlich für den tartrelsauren Kalk die von mir vorgeschlagene Formel $\text{CaO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$ an, so berechnen sich nach dieser 17,5 pC. Kalk, während die von Laurent und Gerhardt vorgeschlagene Formel $\text{CaO}, \text{C}_8 \text{H}_3 \text{O}_9$ 18,5 pC. Kalk verlangt; man sieht, daß es sich hier um die Differenz von 1 pC. bei der Analyse eines Salzes handelt, das, wie der tartrelsaure Kalk, wenig beständig, syrupartig und unkrystallisierbar ist; ich glaube, daß es unmöglich ist, für eine so geringe Schwankung in der Analyse einzustehen.

Um die Formel der wasserfreien Tartrelsäure festzustellen und zu suchen, ob diese Säure in ihren Salzen durch $\text{C}_8 \text{H}_3 \text{O}_9$ oder durch $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$ auszudrücken ist, hielt ich es für nöthig, mich nicht mit der Bestimmung des Gehalts des Kalksalzes an Kalk zu begnügen, sondern das Salz auch mittelst Kupferoxyd zu analysiren.

Es zeigt sich hier eine Schwierigkeit, welche mich einige Zeit hindurch aufhielt. Die Chemiker wissen in der That, daß man bei organisch-chemischen Untersuchungen niemals ein Kalksalz analysirt, aus Furcht, daß man in der Verbrennungsröhre

ein Gemenge von Kalk und kohlensaurem Kalk erhalte, was die Bestimmung des Kohlenstoffs ungewiß seyn lassen könnte.

Da die Analyse des tartrelsauren Kalkes für die hier zu lösende Frage sehr wichtig war, mußte ich also aufsuchen, unter welchen Umständen die Analyse des Kalksalzes einer organischen Säure genaue Resultate geben kann. Meine Untersuchungen ergaben, daß der weinsäure Kalk, und somit auch der tartrelsaure Kalk, in folgender Weise genau analysirt werden können. Bevor das Salz in die Verbrennungsröhre gebracht wird, mischt man es mit einem großen Ueberschuß fein gepulverter Borsäure; diese beiden Substanzen werden dann mit feinem Kupferoxyd gemengt. Man erhält so direct alle Kohlensäure, welche durch Verbrennung des Kalksalzes gebildet wird; bei Beendigung der Analyse läßt man einen Strom von Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr hindurchstreichen, um die letzten Spuren von Kohle zu verbrennen.

Nach der Angabe der Art der Analyse will ich nun die einzelnen Zahlen von der Analyse des tartrelsauren Kalkes mittheilen :

1) 0,205 tartrelsaurer Kalk gaben 0,0357 Kalk = 17,4 pC

2) 0,451 " " " 0,077 " = 17 "

Ich habe mich vergewissert, daß der tartrelsaure Kalk nicht in dem Bade getrocknet werden darf, wenn er noch feucht ist, weil ihn das Wasser während des Trocknens zersetzt und zu tartralsaurem Kalk macht. Das Salz, dessen Analyse soeben mitgetheilt wurde, war deshalb einfach in dem leeren Raum während einiger Tage getrocknet worden. Die Formel $\text{CaO}, \text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}, \text{HO}$ verlangt 16,5 pC. Kalk.

Ich wollte die Quantität Wasser bestimmen, welche das vorhergehende Salz, nachdem es in dem leeren Raume getrocknet ist, bei dem Erwärmen auf 120° verliert. 0,847 vorher im leeren Raume getrockneter tartrelsaurer Kalk verloren bei 120° 0,043 oder 5 pC. Unter der Annahme, daß der tartrel-

saure Kalk CaO , $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$, HO 1 Aequivalent Wasser verliere, giebt die Rechnung einen Verlust von genau 5 pC. Man kann also annehmen, daß dem bei 120° getrockneten tartrelsauren Kalk die Formel CaO , $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_{10}$ zukomme.

Diese Resultate sind auch durch die Elementaranalyse des Kalksalzes bestätigt worden.

0,365 im luftleeren Raume getrockneter tartrelsaurer Kalk gaben 0,0575 Kalk; 0,443 Salz gaben 0,142 Wasser und 0,451 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
CaO	16,5	15,7
8 C	28,4	27,7
5 H	2,9	3,5
11 O	52,2	53,1
	100,0	100,0.

1) 0,640 bei 120° getrockneter tartrelsaurer Kalk gaben 0,137 Wasser, 0,713 Kohlensäure und 0,109 Kalk. — 2) 0,468 bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,108 Wasser, 0,526 Kohlensäure und 0,082 Kalk. — 3) 0,512 bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,580 Kohlensäure und 0,087 Kalk (die Wasserbestimmung ging verloren).

	berechnet	gefunden		
		1	2	3
CaO	17,5	17,0	17,5	16,9
8 C	30,0	30,3	30,6	30,8
4 H	2,5	2,3	2,5	—
10 O	50,0	50,4	49,4	—
	100,0	100,0	100,0.	

Die Analysen scheinen mir in hinlänglich bestimmter Weise für die tartrelsauren Salze die allgemeine Formel MO , $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ zu bestätigen, welche ich in meiner ersten Abhandlung angenommen hatte.

Wasserfreie Weinsäure.

Laurent und Gerhardt haben weder die Existenz noch die Zusammensetzung des unlöslichen Körpers bestritten, welcher sich bei dem Erhitzen der Weinsäure bildet und den ich als *wasserfreie Weinsäure* bezeichnet hatte. Da die wasserfreie Weinsäure in Wasser unlöslich und ihre Darstellung somit leicht ist, giebt sie auch wirklich bei der Analyse sehr scharfe Resultate.

Doch wollen Laurent und Gerhardt, indem sie ihre Ideen über wasserfreie Säuren auf diese Verbindungen anwenden, dieselbe nicht als eine Säure betrachten, und sie bezeichnen sie als *Weinsäure-Anhydrid*. Ich glaube, daß die Chemiker, welche die Ansichten Laurent's und Gerhardt's über die Constitution der Säuren und Salze nicht theilen, diesen allgemeinen Ausdruck *Anhydrid* verwerfen müssen, welcher nach diesen Letztern für alle diejenigen Substanzen anzuwenden wäre, welche wir als wasserfreie Säuren betrachten. Die Annahme des Ausdrucks *Anhydrid* schließt in der That das Zugeständniß ein, daß die wasserfreien Säuren die Eigenschaft verloren haben, sich mit Basen zu vereinigen; während ich es als unbestreitbar betrachte, daß die wasserfreien Säuren, deren Anzahl täglich wächst, von ihren Hydraten nicht getrennt werden dürfen, daß sie alle allgemeinen Eigenschaften der Säuren darbieten, daß sie sich mit Basen vereinigen und diese sättigen wie die Säurehydrate, und daß sie nach den Berthollet'schen Gesetzen die flüchtigern oder weniger löslichen Säuren aus ihren salzartigen Verbindungen austreiben.

Ich verwerfe also den Ausdruck *Anhydrid*, weil er darauf hinausgeht, die wasserfreien Säuren von ihren Hydraten zu trennen, und in zwei verschiedene Categorien Körper zu stellen, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften unter sich die größte Analogie zeigen.

Da Dumas und Piria bei ihren wichtigen Untersuchungen über die dem Brechweinstein analogen weinsäuren Doppelsalze *) dargethan haben, daß dieselben auf 180° erhitzt 2 Aequivalente Wasser verlieren und eine durch die Formel $C_8 H_4 O_8$ ausgedrückte Gruppe von Atomen in sich enthalten, so schien es mir wichtig zu untersuchen, ob der unlösliche, von mir als *wasserfreie Weinsäure* bezeichnete Körper $C_8 H_4 O_{10}$ nicht etwa das Hydrat einer Säure $C_8 H_2 O_8$ sey. Unter dieser Voraussetzung wäre die wahre wasserfreie Weinsäure $C_8 H_2 O_8$, und das weinsaure Bleioxyd und das weinsaure Silberoxyd, welche man jetzt als wasserfreie Salze betrachtet, enthielten noch 2 Aequivalente Wasser.

Um diese Frage zu lösen, untersuchte ich zuerst, ob einige weinsaure Salze, und namentlich das weinsaure Bleioxyd, nicht eine gewisse Menge Wasser verlieren, wenn man sie gegen 200° erhitzt.

Ich brachte etwa 30 Gramm vollkommen reines weinsaures Bleioxyd in eine Retorte; die Retorte wurde in ein Oelbad gesetzt, dessen Temperatur während fünf Stunden bei etwa 200° erhalten wurde. Bei dieser Operation entwickelte sich keine Spur von Wasser, und das Bleioxydsalz behielt seine gewöhnliche Zusammensetzung $(PbO)_2, C_8 H_4 O_{10}$. Wollte man also die wasserfreie Weinsäure durch die Formel $C_8 H_2 H_8$ ausdrücken, so müßte man annehmen, daß das Bleioxydsalz selbst bei 200° 2 Aequivalente Wasser zurückhalte, was ohne Beispiel in der Chemie ist.

Ich glaubte, daß die Einwirkung des Ammoniakgases einiges Licht auf die wahre Constitution der Verbindung $C_8 H_4 O_{10}$ werfen könne. Man hat in der That gesehen, daß durch Auflösen der Weinsäure, Tartralsäure und Tartrelsäure, welche Hydrate sind, in wasserfreiem Alkohol und Behandeln der Lösung mit Ammo-

*) Diese Annalen XLIV, 66.

niakgas ich unmittelbar Ammoniaksalze erhielt. Wenn nun die Verbindung $C_8 H_4 O_{10}$ nur ein Säurehydrat wäre, so müßte sie, wie die vorhergehenden Verbindungen, unter der Einwirkung von Ammoniakgas ein Ammoniaksalz bilden.

Ich suspendirte also wasserfreie Weinsäure in absolutem Alkohol, und liefs durch die Flüssigkeit Ammoniakgas im Ueberschuß streichen. Die wasserfreie Weinsäure wurde außerdem während mehrerer Tage in dem mit Ammoniakgas gesättigten wasserfreien Alkohol gelassen; nach dieser Zeit wurde die Substanz, welche noch suspendirt war, durch Filtration getrennt und getrocknet; ich fand, dafs die wasserfreie Weinsäure selbst nach so langem Verweilen in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol keine Veränderung erlitten hatte. Dieser Versuch scheint mir ziemlich beweisend zu seyn, und darzuthun, dafs die Verbindung $C_8 H_4 O_{10}$ allerdings eine wasserfreie Säure ist, weil sie nur bei Gegenwart von Wasser ein Ammoniaksalz bildet.

Uebrigens verhält sich auch in andern Beziehungen die wasserfreie Weinsäure wie eine wasserfreie Säure. So bildet sie in Berührung mit Basen keine Salze, die mit Säuren einen Niederschlag geben, wie es doch ihrer Unlöslichkeit wegen der Fall seyn müßte, wenn sie sich als Ganzes mit den Basen verbinde. Je nach der Menge der angewendeten Basis bildet sich ein tartrelsaures, tartralsaures oder weinsaures Salz. Laurent hat außerdem bewiesen, dafs bei mäfsigem Erhitzen der wasserfreien Weinsäure in einem Strom von Ammoniakgas man eine Amidsäure erhält, und dafs sie in dieser Beziehung sich wie eine der wasserfreien Säuren verhält, welche von mehrbasischen Säuren sich ableiten.

Da diese Abhandlung nur zum Zweck hat, den mir von Laurent und Gerhardt gemachten Einwürfen zu antworten und die Richtigkeit der Resultate zu beweisen, welche ich in

meiner ersten Abhandlung über die Säuren, die in ihren allgemeinen Eigenschaften und ihrem Wassergehalt von der Weinsäure verschieden sind und durch Aufnahme von Wasser wieder zu letzteren werden können, angab, so habe ich mich hier nicht mit der Metaweinsäure zu beschäftigen, welche nach Laurent und Gerhardt sich durch die einfache Schmelzung der Weinsäure bildet und mit derselben isomer seyn soll.

Ich denke indessen nächstens das Studium dieser Säure wieder aufzunehmen, weil es meiner Ansicht nach unmöglich ist, die Weinsäure bei 170° zu schmelzen, ohne dafs ein Gewichtsverlust einträte und eine gewisse Menge von Tartralsäure sich bildete, deren Gegenwart vielleicht die Unterschiede erklären könnte, welche man zwischen der krystallisirten und der geschmolzenen Weinsäure gefunden hat.

Schlussfolgerungen.

Die in dieser Abhandlung angegebenen Thatsachen erlauben mir folgende Schlussfolgerungen zu ziehen :

1) Meine früheren Untersuchungen über die Producte der Erhitzung der Weinsäure und der Traubensäure werden durch die in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Versuche vollkommen bestätigt. Ich habe in der That festgestellt, dafs die Weinsäure und die Traubensäure, ehe sie brenzliche Producte liefern, jede drei Säuren bildet, welche unter sich durch ihren Gehalt an Hydratwasser, ihre allgemeinen Eigenschaften und ihre Sättigungscapacität verschieden sind, wie ich diess vorher angegeben hatte. Ich habe auferdem gezeigt, dafs, mit Ausnahme der Metaweinsäure, die von Laurent und Gerhardt unter neuen Namen untersuchten Säuren dieselben sind, welche ich entdeckt hatte, und dafs die zu ihrer Erkennung und Trennung von einander dienenden Eigenschaften dieselben sind, welche ich angewendet hatte.

2) Die Bildung der Tartralsäure, welche nach Laurent und Gerhardt auf dem Uebergang in einen isomeren Zustand beruhen soll, muß einem Austreten von Wasser zugeschrieben werden. Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche beweisen in der That, daß die bei 170° vor sich gehende Bildung von Tartralsäure stets von einem leicht nachweisbaren Wasserverlust begleitet ist, und daß die Menge der gebildeten Tartralsäure der Entwässerung der Weinsäure proportional ist.

3) Das von Laurent und Gerhardt angewendete Verfahren, tartralsäure Salze darzustellen, welches in dem Zusatz von Alkohol zu einer 4 bis 5 verschiedene Substanzen in Auflösung enthaltenden Flüssigkeit besteht, kann nur unreine Producte geben, deren Analyse mithin keine Sicherheit bietet.

4) Gestützt auf die Bestimmung der Menge der in tartrelsauren Salzen enthaltenen Menge Basis hatten Laurent und Gerhardt vorgeschlagen, von der allgemeinen Formel dieser Salze 1 Aequivalent Wasser abzuziehen; ich habe erkannt, daß diese Frage nicht durch die Bestimmung der Sättigungscapacität entschieden werden könne, und daß die Elementaranalyse der tartrelsauren Salze die in meiner ersten Abhandlung für dieselben gegebene Formel bestätigt.

5) Die wasserfreie Weinsäure und Tartrelsäure sind nicht isomer, wie dieß Laurent und Gerhardt behaupten, sondern ihre Formeln sind wirklich um 1 Aequivalent Wasser verschieden, und es ist mir unmöglich gewesen, die Umwandlung der Tartrelsäure in wasserfreie Weinsäure ohne Gewichtsverlust zu bewerkstelligen, von welcher Laurent und Gerhardt in ihrer Abhandlung sprechen. Ich fand immer bei 170° , das heißt bei der Temperatur, bei welcher die Umwandlung vor sich geht, nicht nur eine Entwicklung von Wasser, sondern auch eine Bildung saurer Dämpfe, wodurch das Gewicht des Rückstandes verschieden ausfällt. Es scheint mir demnach bewiesen, daß der Ansicht von Laurent und Gerhardt entgegen man aus

den Gewichtsverlusten, welche die Weinsäure bei 170° erleidet, keine Folgerungen ziehen kann, 1) weil ein Austreten von Wasser stattfinden kann, ohne dafs es durch die Wage angezeigt wird, 2) weil bei der Temperatur, bei welcher die Umwandlungen vor sich gehen, sich nicht allein Wasser, sondern auch Kohlensäure und brenzliche Säuren entwickeln.

Nachdem ich die von Laurent und Gerhardt mir gemachten Einwürfe beantwortet habe, glaube ich von neuem behaupten zu können, dafs in der organischen wie in der unorganischen Chemie das Hydratwasser einen Einfluß auf die Sättigungscapacität der Säure ausübt, und dafs die Veränderungen der Weinsäure und der Traubensäure, *welche auf die Sättigungscapacität dieser Säuren einwirken*, nicht auf dem Uebergang in isomere Zustände beruhen, und dafs sie immer von einer Entwicklung von Wasser begleitet sind.

Ueber das Verhalten des Diplatosamins zu Cyan;

von *G. B. Buckton*.

Das eigenthümliche Verhalten, welches das Anilin, Toluidin und verschiedene andere flüchtige organische Basen, der Einwirkung von Cyan ausgesetzt, darbieten, machte es wünschenswerth, das Verhalten einiger unter den fixen Basen nach derselben Richtung hin zu untersuchen. Auf den Wunsch und unter der Leitung des Hrn. Dr. Hofmann unternahm ich einige Versuche über diesen Gegenstand, deren Resultate ich hier mittheile.

Ich arbeitete mit dem von Reiset entdeckten merkwürdigen Alkaloid, welches durch Behandlung des grünen Magnus'schen Salzes mit Ammoniak erhalten wird und schon lange unter