

Organische Chemie.

I.

Ueber die Aether mit, nicht flüchtigen organischen Säuren,

VON

GUÉRIN - VARRY. *)

(Annales de chimie et de physique. I, 62. Mai 1836.)

Wenn die Aether mit flüchtigen organischen Säuren und unorganischen Säuren der Gegenstand trefflicher Untersuchungen gewesen, und deswegen jetzt sehr wohl gekannt sind, so ist diess nicht der Fall bei den Aethern mit nicht flüchtigen organischen Säuren.

Eine kurze historische Anführung der über diese Verbindungen gelieferten Arbeiten wird zur Bestätigung des Gesagten hinreichen.

Die Herren Thénard, Henri und Plisson, Pelouze und Malaguti sind die einzigen Chemiker, die sich damit beschäftigt haben.

Thénard fand, dass, wenn er Alkohol mit Citronen- und Aepfelsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure behandelte, sich mit jeder dieser Säuren eine ölartige, geruchlose Substanz bildete, die schwerer als Wasser und merklich löslich darin

*) Die in diesem Aufsätze vorkommenden Namen der neuen Verbindungen von Aether mit organischen Säuren sind entsprechend der in dem neuen Wörterbuche von Liebig und Poggendorff gebrauchten Nomenclatur gebildet, welcher wir künftig uns anschliessen werden; die früher sogenannte Weinschwefelsäure heisst demzufolge Aetherschwefelsäure u. s. w.

war, noch weit mehr sich aber in Alkohol löste, woraus das Wasser sie sogleich wieder niederschlug, die ferner durch die Alkalien in Alkohol und in Citronen- oder Aepfelsäure zersetzt wurde. Er that übrigens noch dar, dass diese Substanz sich während der Untersuchung nicht verflüchtigte.

Behandelte dieser Gelehrte Alkohol auf gleiche Weise mit Weinsäure, so gelang es ihm nicht, mittelst Wasser eine ölartige Substanz von der Flüssigkeit abzuscheiden. Er betrachtet das im letztern Falle erhaltene Product als ein Gemenge von schwefelsaurem und ätherweinsaurem Kali, oder wohl von ersterem Salze mit Weinsäureäther.

Plisson und Henri stellten mit Alkohol und Chinasäure eine feste Verbindung dar, die sie als Chinaäther betrachten; er hat nach ihrer Angabe viel Aehnlichkeit mit dem Weinäther Thénard's.

Pelouze erhielt beim Erhitzen einer Mischung von Citronensäure, Alkohol, Salzsäure und Schwefeläther bis zu 50 und 60°, Citronenäther. Aber es scheint, dass die Aetherbildung nicht immer Statt findet. Malaguti hat unlängst erst den Schleimäther in krystallinischem Zustande dargestellt, indem er Alkohol und Schleimsäure, die vorher in Schwefelsäure gelöst war, einer gemässigten Temperatur aussetzte.

Aus diesen Angaben sieht man, dass unsere Kenntnisse von den Aethern mit nicht flüchtigen organischen Säuren noch sehr beschränkt sind.

Sollte ich diese Lücke in der Geschichte der Aether nicht ganz ausgefüllt haben, so glaube ich doch wenigstens, dass die Resultate, zu denen ich gelangt bin, uns in den Stand setzen werden, diese Verbindungen zu entdecken.

Meine Arbeit habe ich in zwei Theile getheilt; im ersten prüfe ich die Wirkung der Weinsäure und Traubensäure auf Alkohol, und im zweiten habe ich die Wirkung der nämlichen Säuren auf Holzgeist abgehandelt.

Erster Theil.

§. 1. Wirkung der Weinsäure auf Alkohol.

Löste Trommsdorf in der Wärme Weinsäure in absolutem Alkohol auf, so sah er, dass diese Säure längere Zeit nach dem Wiedererkalten nicht krystallisirte. Beim Sättigen

dieser Flüssigkeit durch Kreide erhielt er weinsauren Kalk und eine Flüssigkeit, welche Weinsäure, Alkohol und Kalk enthielt.

Dieser Versuch, so wie die ätherbildende Wirkung, welche die Oxalsäure ohne Mitwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol äussert, brachten mich auf den Gedanken, dass ich Weinäther oder Aetherweinsäure erhalten würde, ohne eine unorganische Säure anzuwenden, wie man es gewöhnlich bei Darstellung dieser Arten von Aether thut.

Zu diesem Behufe löste ich in einem Destillirapparate bei schwachem Sieden einen Theil gepülverte Weinsteinssäure in einem gleichen Gewichte Alkohol auf. Als die Lösung vor sich gegangen war, erhielt ich die Temperatur der Flüssigkeit sechs Stunden lang auf 65 bis 70°, und theilte darauf die syrupartige Masse in zwei Theile. Der eine Theil wurde nach und nach mit immer grössern Mengen Wasser verdünnt, in der Hoffnung Weinäther zu erhalten. Da jedoch die Resultate, zu denen ich gelangte, nicht befriedigend sind, so werde ich sie mit Stillschweigen übergelassen. Der andere Theil wurde mit seinem vierfachen Volumen Wasser versetzt, und bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Es schlug sich weinsaurer Baryt nieder, der durch Filtriren abgeschieden wurde; wurde nun die abfiltrirte Flüssigkeit bei einer Temperatur von 40 — 50° abgedampft, so setzte sie noch ein wenig weinsaurer Baryt ab; derselbe wurde nochmals abfiltrirt, und die Flüssigkeit dann einer freiwilligen Verdunstung überlassen. Sie lieferte schöne Krystalle von ätherweinsauerm Baryt.

Die Temperatur der alkoholischen Lösung der Weinsäure wurde bei diesem Versuche sechs Stunden lang deshalb auf 65 bis 70° erhalten, um eine grosse Menge Aetherweinsäure zu erhalten. Allein die zur Lösung der Weinsäure in siedendem Alkohol angewandte Zeit reichte hin, um Aetherweinsäure zu geben.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Weinsäure sich in diese letztere Säure umwandelte, liess mich vermuthen, dass diese Umbildung auch bei gewöhnlicher Temperatur Statt finden würde; diess bestätigte auch folgender Versuch:

Es wurde in der Kälte wasserfreier Alkohol mit überschüssiger Weinsäure gesättigt, und die Auflösung in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Nach dreiundzwan-

zig Tagen, während welcher die Flasche von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde, wurde die Flüssigkeit filtrirt, um die ungelöste Weinsäure abzuscheiden. Im Verlaufe des Versuches wechselte die Temperatur von 10 bis 14°,5; die filtrirte Flüssigkeit wurde mit ihrem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, in der Kälte durch kohlen sauren Baryt und Baryt neutralisirt, und dann so verfahren, wie im vorhergehenden Falle. Hierbei bildeten sich schöne Krystalle von ätherweinsäurem Baryt.

Die angeführten Umstände beweisen augenscheinlich, dass die Weinsäure ein ätherbildendes Vermögen besitzt, welches von dem der Schwefelsäure nicht so sehr verschieden ist, als man es allgemein annimmt. Denn nach Magnus bildet sich die Schwefelweinsäure nur dann bei gewöhnlicher Temperatur, wenn concentrirte Schwefelsäure auf den Alkohol einwirkt, und ausserdem muss dieser noch, um viel davon zu erhalten, absolut sein.

Bemerkung. In allen Fällen, wo man Alkohol mit Weinsäure bei einer Temperatur sättigt, die selbst unter 100° ist, erhält man immer eine syrupartige Substanz, die gelblich gefärbt ist, so rein auch die angewandte Säure und der Alkohol gewesen sind; während, wenn man dieselben in der Kälte sättigt, die Lösung niemals gefärbt ist.

Da es bisweilen vorkommt, dass die Gegenwart einer energischen Base, oder die ihres kohlen sauren Salzes, die Bildung einer Säure bedingt, die vorher in einer Verbindung nicht vorhanden ist, so suchte ich mir Gewissheit zu verschaffen, ob die Aetherweinsäure ganz ausgebildet in der alkoholischen Lösung vorhanden wäre. Zu diesem Behufe löste ich unter gelindem Sieden einen Theil reine Weinsäure in einem Theile wasserfreiem Alkohol. Die Lösung wurde nun so lange einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, bis zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt waren. Der syrupartige Rückstand zeigte alle Charaktere der Aetherweinsäure ohne Spuren von Weinsäure. Mit Wasser verdünnt und einer freiwilligen Verdunstung überlassen, gab die Flüssigkeit Krystalle von Aetherweinsäure. Es bildet sich also diese Säure in der alkoholischen Flüssigkeit durch die blosse Reaction der freigesetzten Elemente, und sie ist nicht das Resultat der Einwirkung des kaustischen oder kohlen sauren Baryts auf die saure Flüssigkeit.

sigkeit. Ja es bildet sich, wenn man diese Flüssigkeit mit Baryt neutralisirt, mehr weinsaurer Baryt, als wenn man sie mit kohlensaurem Baryt sättigt. Die Bildung des weinsauren Baryts erklärt sich leicht, wenn man weiss, dass dieses Salz unlöslicher und beständiger als das ätherweinsäure ist. Der kaustische oder kohlen saure Baryt würde vielmehr, statt die Bildung der Aetherweinsäure zu bedingen, zu ihrer Zersetzung beitragen, indem er sie in Weinsäure und Alkohol zersetzt. Zu den Angaben, die ich so eben über die Bildung und wirkliche Existenz der Aetherweinsäure in der weinalkoholischen Flüssigkeit, die der Siedehitze ausgesetzt worden ist, angeführt habe, füge ich noch hinzu, dass, wenn man dieses fest gewordene Product abscheidet, und es in einer beliebigen Menge Wasser löst, dasselbe auf das polarisirte Licht mit einer grösseren Energie als die ursprüngliche Säure wirkt, so dass dieser Umstand zur Bestätigung der Veränderung dient, welche die Molecüle dieser letztern bei ihrer Vereinigung mit dem Alkohol oder seinen Elementen erlitten haben. Diese Beobachtung hat wenigstens Herr Biot an meinen Producten gemacht.

§. 2. Aetherweinsäure.

Man bereitet sie dadurch, dass man den im Wasser gelösten ätherweinsauren Baryt durch Schwefelsäure zersetzt; die durch ein gereinigtes Filter filtrirte Flüssigkeit wird so lange im trocknen luftleeren Raume abgedampft, bis der feste und krystallinische Rückstand nicht mehr an Gewicht verliert.

So dargestellt, ist die Aetherweinsäure von schön weisser Farbe, geruchlos und besitzt einen süssen und zugleich sauren Geschmack, der nicht unangenehm ist; ihre Acidität erinnert an die der Weinsäure, allein sie ist schwächer. Sie krystallisirt in länglichen Prismen mit schiefen Grundflächen; sie ist dichter als Wasser, und zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an.

Wasser und Alkohol lösen sie sehr leicht, dagegen ist sie unlöslich in Aether; sie brennt mit einer Flamme, die der des Alkohols ähnlich ist, und verbreitet dabei denselben Geruch wie die Weinsäure.

Wurde sie zehn Stunden lang mit ihrem vierzigfachen Ge-

wichte Wasser im Sieden erhalten, so zersetzte sie sich gänzlich in Alkohol und Weinsäure, welche letztere sich in schönen Krystallen absetzte.

Der Wirkung einer höheren Temperatur ausgesetzt, erweichte sich diese Säure bei 30°, und wurde nach und nach immer weicher in dem Maasse, als die Temperatur stieg; bei 90° war sie vollkommen geschmolzen und floss wie ein dünner Syrup. Von 90° bis 140° vermehrte sich ihre Flüssigkeit; auf diesem Punkte aber fing sie an Dämpfe zu entbinden; bei 165° geschah diese Entwicklung so stark, dass es aussah, als wenn die Flüssigkeit siedete. Man erhält dann in der Vorlage Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. Bei 180°, wo die Destillation geschah, war in der Retorte eine Säure enthalten, welche grosse Analogie mit der hatte, die Bracconot bereitete, indem er Weinsäure einen Augenblick lang einer starken Hitze aussetzte.

Bei 200° ging ausser den vorher aufgeführten Producten noch ein flüchtiges Oel und eine Substanz über, die dem Brenzessiggeist analog ist. In der Retorte blieb Kohle, Brenzweinsäure und eine ölarartige Substanz zurück.

Wird die Weinsäure mit Wasser verdünnt und bei 25° der Luft ausgesetzt, so setzt sich etwas Schimmel ab, und es bleibt ein Syrup, der Krystalle enthält, die alle Eigenschaften der ungelösten Säure haben.

Sie ist bei 34° in Salpetersäure löslich; nach Verlauf einer Stunde bemerkt man röthliche Dämpfe. Erhitzt man die Flüssigkeit etwas, so erhält man Essigsäure, Kohlensäure und krystallisirte Kleesäure.

Schwefelsäure von 66° löst sie vollständig und ohne Gasentwicklung auf. Wird diese Lösung erhitzt, so bildet sich Essigsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, Kohlenwasserstoff und Spuren von süssem Weinöl.

Eisen und Zink werden von dieser Säure unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Auf Zinn äussert sie weder in der Kälte noch in der Wärme eine Wirkung. Setzt man in Wasser gelöste Aetherweinsäure tropfenweise zu Barytwasser, so bildet sich darin ein Niederschlag, der in dem Maasse geringer wird, als sich die Flüssigkeit der Neutralisation nähert; neutral geworden ist sie noch trübe, fährt man jedoch fort

Säure zuzusetzen, so erscheint der Niederschlag wieder. Dieses letztere Resultat ist durchaus dem entgegengesetzt, welches man mit der Weinsäure erhält. In allen Fällen verschwinden diese Niederschläge bei Zusatz von Salpetersäure, allein schwieriger, wenn ein Ueberschuss von Aetherweinsäure vorhanden ist.

In Strontianwasser giebt sie keinen Niederschlag. Mit Kalkwasser entsteht ein Niederschlag, der sich aber in einem Ueberschusse der Säure wieder löst. Mit Kali oder Natron giebt sie keinen Niederschlag, welchen Concentrationsgrad auch die Flüssigkeit haben mag.

Mit neutralem essigsaurem Blei zusammengebracht, erhält man kleine Prismen, die unlöslich in Aetherweinsäure, löslich aber in Salpetersäure sind. Getrocknet besitzen diese Krystalle Perlmutterglanz, und sind von glänzend weisser Farbe. Mit salpetersaurem Silber entsteht in concentrirter Auflösung ein Niederschlag, der in überschüssiger Säure unlöslich ist.

Die eben angegebenen Eigenschaften machen ihre Unterscheidung von der Weinsäure leicht.

0,75 dieser Säure gaben 1,108 Kohlensäure und 0,383 Wasser
1 Gr. - - gab 1,481 - - 0,521 -

Hieraus folgt:

	I.	II.	Berechnet.	
C	40,85	40,95	40,91	C ₁₂
H	5,66	5,77	5,56	H ₂₀
O	53,49	53,28	53,53	O ₁₂
	100,00	100,00	100,00.	

Diese beiden Analysen stimmen mit der rationellen Formel, welche 2 Atome wasserfreie Weinsäure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser enthält, überein; letzteres verliert diese Säure, wenn sie sich mit Silberoxyd verbindet.

Ich bemerke noch, dass diess die erste Säure dieser Art ist, welche im krystallinischen Zustande erhalten und analysirt worden ist.

§. 3. Aetherweinsaure Salze.

Alle ätherweinsauren Salze sind löslich in Wasser und wenig löslich in concentrirtem Alkohol; wird derselbe jedoch verdünnt, so lösen sie sich darin sehr gut; sie krystallisiren im

Allgemeinen in gut ausgebildeten Formen. Sie fühlen sich beinahe alle fettig an, und brennen mit einer Flamme, ähnlich der vom Alkohol.

Werden die ätherweinsäuren Alkalien der Wirkung der Wärme ausgesetzt, so schmelzen sie zwischen 195 und 215°; einige Grade jedoch über diese letztere Temperatur hinaus erhitzt, zersetzen sie sich, und liefern dabei Wasser, Alkohol, Essigäther, Essigsäure, ein flüchtiges Oel in geringer Menge, Kohlenwasserstoff und Kohlensäure. In der Retorte bleibt Kohle und ein brenzweinsäures Salz zurück, wenn die Hitze nicht zu hoch gesteigert worden war.

Werden sie längere Zeit mit Wasser im Sieden erhalten, so zersetzen sie sich in Alkohol und saure weinsäure Salze.

Mit einem Alkali zwischen 160 und 170° behandelt, entbinden sie Alkohol, Essigäther und eine ölartige, ausgezeichnet bittere Substanz.

Die Analysen dieser Verbindungen beweisen, dass man sie nicht als Salze betrachten kann, in denen der Alkohol die Base ist.

Man stellt die ätherweinsäuren Salze theils mittelst Weinsäure, Alkohol und eines kohlen-säuren Salzes, theils durch doppelte Wahlverwandschaft dar.

Das ätherweinsäure Silber ausgenommen, welches wasserfrei ist, enthalten alle, die ich untersuchte, Krystallwasser, das man ihnen im trocknen luftleeren Raume entziehen kann.

In den neutralen Salzen verhält sich die Menge des Sauerstoffs der Säure zu der der Base wie 11:1.

Sind sie im luftleeren Raume ihres Krystallwassers beraubt worden, so können sie als aus zwei Atomen wasserfreier Weinsäure, einem Atom Aether und einem Atom Base zusammengesetzt betrachtet werden. Sie haben demnach eine Zusammensetzung, die der durchaus ähnlich ist, welche die unlängst von den Herren Marchand und Liebig untersuchten schwefelweinsäuren Salze haben.

Aetherweinsaurer Baryt. Seine Darstellungsweise ist oben schon angeführt. Dieses Salz krystallisirt in Gruppen von schönen Krystallen, deren Krystallsystem das schiefe Rhomboïdalprisma ist. Es war unmöglich, die Winkel zu bestimmen, weil diese Krystalle nicht vollkommen ausgebildet sind.

Es krystallisirt bisweilen in perlmutterglänzenden rhomboï-

den Blättchen. Es ist weiss, geruchlos und von etwas bitterem Geschmacke.

100 Theile Wassers lösen bei 23° 38,12 Theile auf und bei 100° 127,64 Theile. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und in wasserfreiem Holzgeist, und nur wenig löslich in Alkohol von 95°.

Es erweicht sich bei 190° und schmilzt bei 200°, wobei sich ein alkoholischer und ätherischer Geruch entwickelt.

2 Gr. gaben 0,887 schwefelsauren Baryt, oder 28,78 Baryt auf 100 Theile des Salzes.

Der Analyse unterworfen gab es folgende Resultate:

Salz.	Kohlensäure.	Wasser.
2 Gr.	1,983	0,757
1,5	1,508	0,577
1	0,996	0,380
<hr/> 4,5	<hr/> 4,487	<hr/> 1,714.

Es folgt daraus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	27,56	27,69	C ₁₃
H	4,23	4,14	H ₂₂
Ba	28,78	28,89	Ba O
O	39,44	39,28	O ₁₃
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Wonach die rationelle Formel dieses Salzes sein wird: C₈ H₈ O₁₀, C₄ H₁₀ O, Ba O + H₄ O₂, oder auch: C₄ H₄ O₅; Ba O + C₄ H₄ O₅, C₄ H₁₀ O + H₄ O₂.

Bringt man 2 Gr. gepulverten ätherweinsauren Baryt in den trocknen luftleeren Raum, so verlieren sie 0,143 oder 7,15 Wasser auf 100 Theile des Salzes. Diese Menge Wasser entspricht zwei Atomen, denn wenn man nach dieser Formel berechnet, wie viel 100 Theile des Salzes Krystallwasser enthalten, so findet man 6,80.

Das Aequivalent der Aetherweinsäure beträgt, aus dem Versuche bestimmt, 2130,20, während es nach der rationellen Formel 2129,57 ist.

Der trockne ätherweinsaure Baryt kann also, als aus zwei Atomen wasserfreier Weinsäure, einem Atom Aether und einem Atom Baryt zusammengesetzt, angesehen werden. Seine Zusammensetzung ist vollkommen der des ätherschwefelsauren Baryts gleich.

Endlich besteht die Aetherweinsäure in dem getrockneten Barytsalze aus:

C	.	.	43,07	C_{12}
H	.	.	5,27	H_{18}
O	.	.	51,66	O_{11}
			<hr/>	
			100,00.	

Die Formel $C_{12} H_{18} O_{11}$ kann auch geschrieben werden: $C_8 H_8 O_{10}$, $C_4 H_{10} O$, welches einen doppelt weinsauren Aether ausdrückt.

Aetherweinsaures Kali. Es ist weiss, geruchlos und sein Geschmack kaum bitter. Es krystallisirt in Rhomböidalprismen von 124° und 56° , die auf der scharfen Kante abgestumpft sind. Die Grundfläche bildet mit dieser Kante einen Neigungswinkel von $112^{\circ} 30'$.

100 Theile Wasser lösen bei $23^{\circ},5$ 105,83 Theile auf, und bei 100° löst es sich in allen Verhältnissen. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol von 95° und in wasserfreiem Holzgeist. Siedender wasserfreier Alkohol löst nur Spuren davon auf. Bei 200° erweicht es sich, und schmilzt bei 205° .

Wird eine wässrige Auflösung dieses Salzes an der Luft einer gelinden Wärme ausgesetzt, so setzt es doppelt weinsaures Kali ab, und es bildet sich zu gleicher Zeit Alkohol. Dieser Absatz vermehrt sich bei fortgesetztem Sieden.

Dieses Salz wird dargestellt, indem man ätherweinsauren Baryt mit schwefelsaurem Kali in geringem Ueberschusse zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird fast bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und mit Alkohol behandelt, um das noch darin enthaltene schwefelsaure Kali niederzuschlagen; hierauf filtrirt man von neuem und überlässt die Flüssigkeit einer freiwilligen Verdunstung.

2 Gr. gepulvertes ätherweinsaures Kali verloren im trocknen luftleeren Raume 0,08, was 4 Th. Wasser auf 100 Th. des Salzes entspricht.

2 Gr. gaben 0,769 schwefelsaures Kali, oder 20,78 Kali auf 100 Th. des Salzes. Das Atomgewicht der Aetherweinsäure beträgt nach diesen Resultaten berechnet, 2135,39 statt 2129,57, welches die Formel des ätherweinsauren Baryts giebt.

Aetherweinsaures Kali.	Kohlensäure.	Wasser.
1 Gr.	1,165	0,401
1,5	1,762	0,590
2	2,313	0,810
<hr/> 4,5	<hr/> 5,240	<hr/> 1,801.

Hieraus folgt:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	32,20	32,38	C ₁₂
H	4,44	4,40	H ₂₀
Kali	20,78	20,83	K O
O	42,58	42,39	O ₁₃
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist: C₈ H₈ O₁₀, C₄ H₁₀ O, KO + H₂ O. Berechnet man nach dieser Formel, wie viel 100 Theile des Salzes Krystallisationswasser enthalten, so findet man 3,97 Th. statt 4 Th., wie es der Versuch giebt. Die Aetherweinsäure bildet noch mit dem Kali ein alkalisch auf die Reagentien wirkendes Salz, welches in achtsseitigen Prismen krystallisirt, die an den Enden in mehrere Facetten ausgehen, deren Anordnung anzudeuten scheint, dass die Grundfläche schief ist.

Aetherweinsaures Natron. Es ist weiss, und krystallisirt bald in rhomboïdalen, bald in rechteckigen Blättchen.

Man bereitet es wie das Kalisalz.

Es besteht aus einem Atom Aetherweinsäure, einem Atom Natron und zwei und einem halben Atom Wasser.

Aetherweinsaurer Kalk. Er krystallisirt in weissen rechteckigen und lamellenförmigen Prismen. Bei 100° schmilzt er im Krystallwasser, und bei 210° schmilzt er nochmals; bei 215° zersetzt er sich.

Er enthält 5 Atome Krystallwasser.

Man bereitet ihn wie den ätherweinsauren Baryt.

Anderthalb ätherweinsaures Kupferoxyd. Es ist blau und efflorescirt. Seine Krystalle sind längliche Prismen, die das Ansehen von unregelmässig durch einander gruppirten seidenartigen Nadeln haben.

Man erhält es aus Aetherweinsäure und Kupferoxyd mittelst einer gelinden Wärme; es enthält 6 Atome Wasser.

Aetherweinsaures Zink. Es ist weiss und sehr fettig anzufühlen; es krystallisirt in durch einander gehäuften rechteckigen Prismen.

Es bildet sich, wenn man Zink mit Aetherweinsäure erhitzt, die mit Wasser verdünnt ist.

Aetherweinsaures Silber. Es ist weiss und krystallisirt in Prismen, von denen einige in der Mitte verdickt sind. In kaltem Wasser ist es etwas löslich. Im Lichte nimmt es erst eine Rosa-, dann eine rothe und endlich eine braune Farbe an.

Bei 100° zersetzt es sich sowohl allein, als auch mit Wasser.

Man bereitet es, indem man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber zu einer ebenfalls concentrirten Auflösung von ätherweinsaurem Baryt oder Kali setzt, und Sorge trägt, dass letzteres im Ueberschuss vorhanden ist. Hierbei schlägt sich eine grosse Menge prismatischer Krystalle nieder. Der Niederschlag muss vor dem Lichte geschützt, abtropfen gelassen und mit kaltem Wasser ausgesüsst werden. Alsdann trocknet man ihn bei einer Temperatur, die nicht 50° übersteigt. So dargestellt hatte er keinen Verlust erlitten, als er 5 Tage im trocknen luftleeren Raume gelassen worden war.

2 Gr. davon hinterliessen, wenn sie bis zum Rothglühen erhitzt wurden 0,753 metallisches Silber, wonach darin enthalten sind:

Silberoxyd	40,44
Säure	59,56
	<hr/>
	100,00.

Die Atomenzahl der Aetherweinsäure beträgt nach diesem Resultate berechnet 2137,91. Nimmt man an, dass dieses Salz aus einem Atom Aetherweinsäure und einem Atom Silberoxyd zusammengesetzt ist, so hat man:

Silberoxyd	40,53
Säure	59,47
	<hr/>
	100,00.

Diese beiden Resultate sind sehr wenig von einander verschieden.

Aetherweinsaures Ammoniak. Man bereitet es, indem man kohlensaures Ammoniak genau mit Aetherweinsäure neutralisirt, und die Auflösung einer freiwilligen Verdunstung überlässt.

Dieses Salz krystallisirt in seidenartigen Fasern, die sehr verlängerte und nicht vollkommen ausgebildete Rhomböidale Prismen zu sein scheinen.

§. 1. Wirkung der Traubensäure auf den Alkohol.

Da die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Weinsäure dieselbe wie die der Traubensäure ist, und ausserdem die traubensauren Salze viele Aehnlichkeit mit den weinsauren Salzen haben, so war es sehr interessant zu untersuchen, wie sich die Traubensäure gegen Alkohol verhalten würde.

Die Säure, deren ich mich hierzu bediente, war durch zweimalige Krystallisation vollkommen gereinigt.

Obschon diese Säure sehr wohl bekannt ist, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, ihre Winkel zu messen, die noch nicht bestimmt sind.

Man weiss, dass die Traubensäure in Gestalt von schiefen und grossen, sehr durchsichtigen Prismen krystallisirt. Der Seitenwinkel beträgt 110° , der Neigungswinkel der Grundfläche auf die eine dieser Seiten beträgt $106^{\circ} 30'$ und auf die andere Seite 129° .

Ihre Krystallform ist also, wenigstens was die Winkel betrifft, sehr verschieden von der der Weinsäure.

Da die mit der Traubensäure und Alkohol angestellten Versuche dieselben sind, wie ich sie schon bei der Aetherweinsäure angeführt habe, so werde ich hier nicht in das Detail derselben eingehen. Ich füge nur hinzu, dass, da die Traubensäure wenig löslich in wasserfreiem Alkohol ist, man 4 Theile Alkohol auf einen Theil Säure anwenden, und langsam sieden muss, dabei jedoch die Vorsicht nicht verabsäumen darf, von Zeit zu Zeit die übergegangene Flüssigkeit wieder zurück zu schütten. Man unterbricht das Erhitzen, wenn die Flüssigkeit ziemlich Syrupconsistenz erlangt hat, und beim Erkalten nichts mehr absetzt; alsdann verdünnt man sie mit Wasser und neutralisirt durch kohlensauren Baryt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird bei 50 bis 60° filtrirt und an die freie Luft hingestellt.

Alles was in Bezug auf die Wirkung der Weinsäure auf Alkohol gesagt ist, gilt auch von der Traubensäure.

Aethertraubensäure. Man bereitet sie, indem man äthertraubensauren Baryt mittelst Schwefelsäure zersetzt.

Diese Säure ist weiss, geruchlos und ihr Geschmack ist etwas süsser, als der der Aetherweinsäure; sie krystallisirt in ähnlichen Prismen wie jene, nur dass bei der Aetherwein-

säure die Grundfläche etwas geneigter auf die Axe ist als bei der Aethertraubensäure.

Die Bestimmung der Winkel dieser beiden Säuren würde interessant sein, weil sie in demselben Bezuge zu einander stehen, wie die beiden Säuren, von denen sie abstammen; allein ihre Krystalle sind zu klein und unglücklicherweise zu zerflüsslich, um mittelst des Goniometers untersucht zu werden.

Die Aethertraubensäure äussert keine merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht, eben so wenig wie die Traubensäure, die in ihre Zusammensetzung mit eingeht.

Mit Wasser, Alkohol und Aether verhält sie sich wie die Aetherweinsäure, auch brennt sie mit einer Flamme, die der dieser letzteren Säure ähnlich ist. Wird sie, mit ihrem vierzigfachen Gewicht Wasser verdünnt, im Sieden erhalten, so zersetzt sie sich in Alkohol und Traubensäure, welche krystallisirt. Wärme, Schwefelsäure, Salpetersäure, Zink, Eisen und Zinn wirken auf diese Säure wie auf die Aetherweinsäure.

Ihre Wirkung auf Barytwasser ist dieselbe wie die der letzteren Säure. Mit Kalkwasser giebt sie einen in überschüssiger Säure und Wasser unlöslichen Niederschlag, der jedoch in Salpetersäure löslich ist.

Mit Strontianwasser giebt sie einen in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag. Mit Kali, wenn die Säure vorherrscht, einen pulverigen Niederschlag. Mit Natron giebt sie einen opalisirenden Niederschlag, der kurz vor der Neutralisation der Flüssigkeit erscheint, und der sich noch vermehrt durch neuen Säurezusatz; endlich ist dieser Niederschlag in kaltem Wasser unlöslich.

Bei kohlensaurem Natron erfolgt dieselbe Reaction.

In Gips- und schwefelsaurer Natronauflösung bringt sie selbst nach vierundzwanzig Stunden keine Trübung hervor.

In concentrirter Auflösung von essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber bringt sie einen weissen Niederschlag hervor; der von letzterem Salze besteht aus Prismen, die denen des ätherweinsauren Silbers ähnlich sind.

1 Gr.	gab	1,402	Kohlensäure	und	0,533	Wasser
0,5	-	0,697	-	-	0,268	

Es folgt hieraus:

	I.	II.	Berechnet.	
C	38,77	38,54	38,95	C ₁₂
H	5,91	5,94	5,83	H ₂₂
O	55,32	55,52	55,22	O ₁₃
	100,00	100,00	100,00.	

Die Formel C₁₂ H₂₂ O₁₃ lässt sich verwandeln in C₈ H₈ O₁₀, C₄ H₁₀ O + H₄ O₂, welche 2 Atome Traubensäure, 1 Atom Aether und 2 Atome Wasser ausdrückt.

Die Aethertraubensäure enthält also 1 Atom Wasser mehr als die Aetherweinsäure. Demnach gleicht sie der krystallisirten Traubensäure, die zwei Atome Wasser enthält, während die Weinsäure nur eins hat.

Aethertraubensaure Salze. Alles was ich über die ätherweinsäuren Salze angeführt habe, lässt sich auch auf die äthertraubensäuren Salze, mit einigen Ausnahmen, anwenden. Sie geben z. B. nicht so schöne Krystalle als die ätherweinsäuren Salze; einige enthalten mehr Krystallisationswasser als die entsprechenden ätherweinsäuren. Das Wasser kann ihnen im trocknen luftleeren Raume entzogen werden; auf diese Weise getrocknet, haben sie dieselbe Zusammensetzung wie die ätherweinsäuren Salze.

Aethertraubensaurer Baryt. Dieser ist ein weisses Salz, das in kleinen Prismen krystallisirt, die durch ihre Zusammenhäufungen kleine Warzen bilden.

In dieser Hinsicht unterscheidet er sich wesentlich vom ätherweinsäuren Baryt. Er ist löslicher in warmem, als kaltem Wasser.

Alkohol von 95° und wasserfreier Holzgeist lösen ihn nicht auf.

2 Gr. dieses Salzes verloren im luftleeren Raume 0,139, was auf 100 Theile des Salzes 6,95 Wasser entspricht.

2 Gr. gaben 0,876 schwefelsäuren Baryt oder 28,74 Baryt auf 100 Th. des Salzes.

Das Atomgewicht der Aethertraubensäure beträgt, nach diesen Resultaten berechnet, 2141,16.

1,3 Gr. dieses Salzes gaben 1,299 Kohlensäure und 0,495 Wasser. Demnach besteht es aus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	27,62	27,69	C ₁₃
H	4,24	4,14	H ₂₂
Baryt	28,74	28,99	Ba O
O	41,40	39,28	O ₁₃
	100,00.	100,00.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist: C₈ H₈ O₁₀, C₄ H₁₀ O, Ba O + H₄ O₂. Berechnet man nach dieser Formel, wie viel 100 Theile des Salzes Krystallisationswasser enthalten, so findet man 6,80, statt 6,95, wie es der Versuch giebt. Es geht hieraus hervor, dass der ätherweinsäure und äthertraubensäure Baryt dieselbe Zusammensetzung haben, und dass die Aethertraubensäure mit der Aetherweinsäure isomerisch ist.

Aethertraubensäures Kali. Es ist weiss und besitzt den nämlichen Geschmack, wie das ätherweinsäure Kali; aber es krystallisirt nicht so gut. Seine Krystalle scheinen Prismen mit quadratischer Grundfläche zu sein, die an den Ecken der Grundfläche durch sehr schiefe Facetten abgestumpft sind. Mit Ausnahme der Grundflächen sind die übrigen Flächen im Allgemeinen zu klein und zu wenig glänzend, um genaue Messungen damit anstellen zu können.

Man bereitet es wie das ätherweinsäure Kali.

2 Gr. verloren im trocknen luftleeren Raume 0,153 oder 7,65 Wasser auf 100 Theile des Salzes.

2 Gr. gaben 0,738 schwefelsaures Kali oder 19,95 Kali auf 100 Th. des Salzes. Seine Zusammensetzung entspricht 1 Atom Aethertraubensäure, 1 Atom Kali und 2 Atomen Wasser. Nimmt man diese Zusammensetzung an, so hat man:

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser . .	7,65	7,63
Kali . .	19,95	20,03
Säure . .	72,40	72,34
	100,00	100,00.

Aethertraubensäures Silber. Es hat alle Eigenschaften des ätherweinsäuren Silbers, und verhält sich ganz wie dieses.

2 Gr. hinterliessen beim Erhitzen 0,754 metallisches Silber, welche 0,810 Silberoxyd entsprechen, was auf 100 Th. des Salzes 40,5 Silberoxyd macht.

Das Atomgewicht der Aethertraubensäure ist hiernach 2131,6, statt 2129,57, wie es die Formel des äthertraubensäuren Baryts giebt.

2 Gr. dieses Salzes, 1,190 Gr. Säure entsprechend, gaben 1,861 Kohlensäure und 0,570 Wasser. Demnach:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	43,23	43,07	C ₁₂
H	5,31	5,27	H ₁₃
O	51,46	51,66	O ₁₁
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Das äthertraubensäure Silber hat also die nämliche Zusammensetzung wie das ätherweinsäure.

Zweiter Theil.

Wirkung der Wein- und Traubensäure auf den Holzgeist.

Dumas und Péligot haben in ihrer vortrefflichen Abhandlung über den Holzgeist die Analogie gezeigt, die zwischen dieser Flüssigkeit und dem Alkohol Statt findet, und sie haben sich dabei überzeugt, dass man im Allgemeinen leichter die Verbindungen, welche das Methylen mit den verschiedenen Körpern bildet, als die ihnen entsprechenden mit dem Alkohol erhält. Diese Analogie bestimmte mich, die mit dem Alkohol gemachten Versuche auch mit dem Holzgeist anzustellen.

Alles was ich vorher in Bezug auf das Verhalten der Wein- und Traubensäure gegen den Alkohol angeführt habe, gilt auch von dem wasserfreien, wie mit Wasser verdünnten Holzgeist. Nur bemerke ich, dass, da diese beiden Säuren in dieser Flüssigkeit löslicher als im Alkohol sind, sie den Holzgeist schneller als den Alkohol in Aether umwandeln.

Weinmethylen Säure. Man kann sie auf die bei der Aetherweinsäure angegebene Weise bereiten, allein es ist einfacher, zuerst bei Siedehitze 1 Theil ganz reine Weinsäure in seinem gleichen Gewichte wasserfreien oder wasserhaltigen Holzgeistes aufzulösen, und dann die Flüssigkeit bei einer Temperatur unter 100° in Syrupconsistenz zu verwandeln. Bemerkt man, dass die Destillation langsam vor sich geht, so untersucht man den Syrup, ob er noch Weinsäure enthält; ist diess der Fall, so giesst man die destillirte Flüssigkeit zurück und setzt die Operation fort. Im entgegengesetzten Falle löst man ihn in der Hälfte seines Gewichts Wasser auf und dampft die Auflösung bei einer Temperatur unter 100° ab; man erhält so eine sehr dicke Flüssigkeit, die man einer freiwilligen Verdunstung über-

lässt; es setzen sich daraus Krystalle von Weinmethylen-
säure ab, und sehr oft wird die ganze Flüssigkeit durch und durch
krystallinisch; diese Masse trocknet man im trocknen luftleeren
Raume.

Bemerkung. Die Auflösung der syrupartigen Substanz in
Wasser und die Abdampfung bei erhöhter Temperatur haben
zum Zweck, den Holzgeist vollkommen auszutreiben, von dem,
ohne diese Vorsicht, immer eine kleine Menge bei der Wein-
methylen-*säure* bleibt.

Lange Zeit, bevor ich das Resultat meiner Untersuchungen
der Société philomathique mitgetheilt hatte, hatte Herr Biot,
als er die Wirkung der in Holzgeist gelösten Weinsäure auf
die polarisirten Lichtstrahlen kennen lernen wollte, eine Auflö-
sung der Weinsäure in dieser Flüssigkeit in der Kälte bereitet,
und sie im Wasserbade abgedampft. Als dieser Gelehrte er-
fuhr, dass ich mich mit Untersuchungen über die gegenseitige
Einwirkung der Weinsäure auf den Alkohol beschäftigte, schickte
er mir das syrupartige Product, das er erhalten hatte, und er-
suchte mich, es zu untersuchen. Unter dem Mikroskope be-
trachtet, war durchaus nicht die geringste Spur von Krystallen
zu sehen. Als es zwei Tage lang in einer Flasche mit ein-
geschliffenem Stöpsel sich selbst überlassen worden war, fand
ich nach Verlauf dieser Zeit eine krystallinische Masse darin,
die nichts anderes war, als vollkommen reine Weinmethylen-
säure.

Die Weinmethylen-*säure* ist weiss, geruchlos, ihr Geschmack
sauer, aber nicht süß, wie der der Aetherweinsäure. Sie ist
dichter als Wasser, und krystallisirt in Prismen, von denen
mehrere sich in Grundflächen endigen, die perpendicular auf
der Axe stehen, und die sich von denen unterscheiden, welche
die Aetherweinsäure und Aethertraubensäure geben.

Sie zieht kaum Feuchtigkeit aus der Luft an, ist sehr
löslich in kaltem und in allen Verhältnissen löslich in siedendem
Wasser.

Das polarisirte Licht beweist zur Genüge, dass sie eine
besondere Verbindung ist, in der die ursprünglichen Eigen-
schaften der sie bildenden Körper augenscheinlich abgeändert
sind, und zwar noch in verschiedenem Grade als sie es in der
Aetherweinsäure sind.

Alkohol und Holzgeist lösen sie auf; sie ist wenig löslich in Aether und brennt mit einer Flamme, die der des Holzgeistes ähnlich ist.

Mit Wasser im Sieden erhalten, wandelt sie sich in Holzgeist und in Weinsäure um, die krystallisirt. Sie widersteht länger dieser zersetzenden Einwirkung als die Aetherweinsäure.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, schmilzt sie anfänglich, und giebt dann Wasser, Holzgeist, essigsäures Methylen und eine sehr dichte Flüssigkeit, in der ich nicht die Gegenwart von oxalsaurem Methylen, dessen Bildung mir unter diesen Umständen wahrscheinlich schien, auffinden konnte.

Wird eine wässrige Auflösung der Weinmethylenensäure einer freiwilligen Verdunstung überlassen, so bildet sich eine Masse von Krystallen, die dieselben Eigenschaften wie diese Säure vor ihrer Auflösung haben.

Gegen Eisen, Zink und Zinn verhält sie sich wie die Aetherweinsäure. Sie bildet mit Baryt-, Kalk- und Strontianwasser Niederschläge, die sich in einem geringen Ueberschusse der Säure lösen; der letztere löst sich auch in Wasser.

Mit Kali bildet sie einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit ein wenig sauer ist.

Dieser Niederschlag ist nicht körnig - krystallinisch, wie mit der Weinsäure, sondern ist milchigt, unlöslich in einem Ueberschusse der Säure, aber löslich in einer sehr grossen Menge Wasser.

Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigte er kein krystallinisches Ansehen.

Mit Natron giebt sie einen starken Niederschlag, sobald die Flüssigkeit sauer ist; er ist körnig, aber nicht krystallinisch, unlöslich in einem Ueberschusse der Säure, und löslich in viel Wasser.

Die Weinmethylenensäure giebt in schwefelsaurem Kali und Natron keinen Niederschlag.

Wird sie zu essigsäurem Blei gesetzt, so giebt sie anfangs einen flockigen, dann einen pulverigen Niederschlag, wenn die Säure im Ueberschusse da ist. In letzterem Falle sind es flache Prismen, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehen, und sternförmig gruppirte sind.

Mit concentrirter salpetersaurer Silberauflösung giebt sie einen flockigen Niederschlag, der in überschüssiger Säure unlöslich, und in Wasser ein wenig löslich ist.

0,5 Gr. gaben 0,668 Kohlensäure und 0,220 Wasser.

Demnach besteht sie aus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C .	36,94	37,03	C ₁₀
H .	4,88	4,83	H ₁₆
O .	58,18	58,14	O ₁₂
	<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.	

Die Formel C₁₀ H₁₆ O₁₂ kann auch geschrieben werden C₈ H₈ O₁₀, C₂ H₆ O + H₂ O, welche 2 Atomen Weinsäure, 1 Atom des Monohydrats vom Methylen und 1 Atom Wasser entspricht.

Weinmethylen-saures Kali.

Man erhält es wie das ätherweinsäure Kali.

Es ist weiss, geruchlos und krystallisirt in rechteckigen Prismen.

Warmes Wasser löst weit mehr davon auf als kaltes.

Es ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeiste und in Alkohol von 95°. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, erweicht es sich bei 150° und wird gelblich; bei 170° entbindet es weisse Dämpfe; bei 200° geht die Zersetzung vollständig vor sich, und man erhält dabei Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, und eine Flüssigkeit, die essigsaures Methylen, Holzgeist, Essigsäure, Wasser und eine syrupartige Substanz enthält.

Wird es längere Zeit mit Wasser sieden gelassen, so bildet es sich in Holzgeist und in doppelt weinsteinsaures Kali um.

2 Gr. verloren im trocknen luftleeren Raume 0,084 Gr., welche 4,20 Wasser auf 100 Th. des Salzes entsprechen.

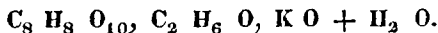
2 Gr. hinterliessen 0,820 schwefelsaures Kali, oder 22,17 Th. Kali auf 100 Th. des Salzes.

Das Atomgewicht der Weinmethylen-säure ist 1959,2.

1 Gr. dieses Salzes gab 1,039 Kohlensäure und 0,355 Wasser; es besteht demnach aus:

	Berechnet.	Gefunden.	
C .	28,72	28,79	C ₁₀
H .	3,93	3,76	H ₁₆
Kali	22,17	22,23	K O
O .	45,18	45,22	O ₁₂
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	

Berechnet man hieraus die rationelle Formel dieses Salzes, so hat man:



Berechnet man nun aus dieser Formel, wie viel 100 Th. des Salzes Krystallisationswasser enthalten, so findet man 4,23 statt 4,20, wie es der Versuch giebt.

Das Atomgewicht der Weinmethylen säure auch aus dieser Formel berechnet, beträgt 1951,73, welches nur wenig von dem oben angegebenen 1959,2 verschieden ist.

Wirft man einen Blick auf die Zusammensetzung des ätherweinsäuren Kali's, so sieht man, dass es dem weinmethylen sauren Kali entspricht.

Weinmethylen saurer Baryt.

Dieses Salz ist von Dumas und Pélégot untersucht worden, welche es als aus einem Atom Weinmethylen säure, einem Atom Baryt und einem Atom Wasser zusammengesetzt gefunden haben.

Diese Chemiker erhielten es, indem sie eine Auflösung von Baryt in Holzgeist mit Weinsäure, welche in derselben Flüssigkeit gelöst war, vermischten, und den Niederschlag mit wasserfreiem Holzgeist auswuschen. Sie machten die Beobachtung, dass, wenn man ihn mit Wasser auswäscht und er gelatinös ist, er körnig wird, sein Ansehen verändert und sich in einfach weinsäuren Baryt verwandelt. Das Salz, welches ich untersuchte, war wie der ätherweinsäure Baryt dargestellt worden, da es jedoch schwer krystallisirt, so setzte ich seine wässrige Lösung der freien Luft aus. Will man die Verdampfung des Wassers durch eine gelinde Wärme beschleunigen, so erhält man gewöhnlich nur eine syrupartige Masse ohne Krystalle.

Der weinmethylen saure Baryt ist weiss, von bitterem Geschmacke, und krystallisirt in glänzenden grossen Prismen, von denen einige sich in schief abgeschnittenen Flächen endigen.

Er ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95°.

In warmem Wasser ist er löslicher als in kaltem.

In dieser siedenden Flüssigkeit zersetzt er sich leichter als das weinmethylen-säure Kali.

Einer Temperatur von 150 bis 160° ausgesetzt, giebt er eine syrupartige Flüssigkeit von einem knoblauchartigen Geruch, die Wasser, Holzgeist, essigsaures Methylen und eine krystallisirbare Substanz enthält, die man durch Abdampfen erhält. Diese Substanz war in kaltem Wasser löslich und zeigte nicht die Eigenschaften des oxalsauren Methylen.

Methylentraubensäure.

Man bereitet sie wie die Aetherweinsäure, oder besser auf die zweite Art, wie sie bei der Darstellung der Weinmethylen-säure angegeben ist.

Diese Säure ist weiss, geruchlos und ihr Geschmack derselbe wie der der Weinmethylen-säure, mit der sie viele Aehnlichkeit hat.

Sie krystallisirt in geraden rechteckigen Prismen, die auf den Längenkanten abgestumpft sind, und in Rhomböidal-Prismen übergehen.

Wasser, Alkohol, Aether wirken auf sie, wie auf die Weinmethylen-säure. Siedendes Wasser zersetzt sie in Holzgeist und Traubensäure, welche krystallisirt. Sie widersteht dieser Zersetzung länger als die Weinsäure und die Aethertraubensäure.

Wird ihre wässrige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so verändert sie sich nicht.

Sie brennt mit einer Flamme ähnlich der des Holzgeistes.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, giebt sie dieselben Producte wie die Weinmethylen-säure. Gegen Eisen, Zink und Zinn verhält sie sich auch wie diese.

Mit verschiedenen Reagentien versetzt, gab sie folgende Resultate:

Mit Barytwasser einen in überschüssiger Säure oder Wasser löslichen Niederschlag.

Mit Strontianwasser einen in überschüssiger Säure unlös-

lichen, in überschüssigem Wasser aber löslichen Niederschlag.

Mit Kalkwasser einen Niederschlag, der aus nadelförmigen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirten, Prismen bestand. Dieser Niederschlag ist unlöslich in überschüssiger Säure. Mit kaustischem oder kohlensaurem Natron entstand in keinem Falle ein Niederschlag.

Diese drei letzteren Eigenschaften dienen zu ihrer Unterscheidung von der Weinmethylen säure.

Mit Kali gab sie, wenn die Flüssigkeit sauer war, einen in überschüssigem Wasser löslichen Niederschlag.

In neutralem und basisch essigsaurem Blei gab sie einen flockigen Niederschlag, der ohne bestimmte Gestalt und in überschüssiger Säure löslich war. In einer gesättigten schwefelsauren Kalialösung brachte sie selbst nach sechzehn Stunden keinen Niederschlag hervor.

Mit concentrirter salpetersaurer Silberauflösung gab sie einen weissen flockigen und in überschüssiger Säure unlöslichen Niederschlag.

0,7 Gr. Methylentraubensäure gaben 0,888 Kohlensäure und 0,342 Wasser. Sie besteht also aus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C .	35,08	35,11	C ₁₀
H .	5,41	5,16	H ₁₈
O .	59,51	59,73	O ₁₃
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	

Die Formel C₁₀ H₁₈ O₁₃ kann auch geschrieben werden: C₈ H₈ O₁₀, C₂ H₆ O + H₄ O₂.

Demnach hat die Methylentraubensäure eine der der Aethertraubensäure durchaus ähnliche Zusammensetzung.

Methylentraubensaures Kali.

Man bereitet es wie das ätherweinsaure Kali.

Es ist weiss, geruchlos und krystallisirt in geraden sehr gut ausgebildeten Prismen.

Warmes Wasser löst es leichter, als kaltes.

Es ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95°. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, erweicht es sich bei 100°; bei 150° erleidet es eine anfangende Zersetzung bei 170° ist die Zersetzung bemerkbarer, und bei 200° ent-

binden sich dieselben Producte wie bei dem weinmethylen-sau-rem Kali.

Wird es längere Zeit mit Wasser im Sieden erhalten, so zersetzt es sich in Holzgeist und in saures, traubensaures Kali.

2 Gr. verloren im trocknen luftleeren Raume 0,085 oder 4,25 Wasser auf 100 Th. des Salzes.

2 Gr. gaben 0,823 schwefelsaures Kali, welche 22,25 Kali auf 100 Th. des Salzes entsprechen.

Das Atomgewicht der Methylensäure ist also 1498,71.

1 Gr. dieses Salzes gab 1,029 Kohlensäure und 0,351 Wasser.

Es folgt daraus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C .	28,37	28,79	C ₁₀
H .	3,89	3,76	H ₁₈
Kali	22,25	22,23	K O
O .	45,49	45,23	O ₁₂
	<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist C₈ H₈ O₁₀, C₂ H₆ O, K O + H₂ O.

Hiernach sieht man, dass das weinmethylen-saure und methylen-traubensaure Kali dieselbe Zusammensetzung haben.

Berechnet man nach dieser Formel, wie viel 100 Th. des Salzes Krystallisationswasser enthalten, so erhält man 4,23 statt 4,25 wie es der Versuch giebt.

Das Atomgewicht der Methylentraubensäure beträgt nach der Formel berechnet 1951,73, was wenig von dem gefundenen 1948,71 abweicht.

Methylentraubensaurer Baryt.

Die Bereitungsart ist dieselbe wie die des weinmethylen-sauren Baryts.

Er ist weiss, und von demselben Geschmack, wie der weinmethylen-saure; er krystallisirt in Prismen, deren Grundfläche ein Parallelogramm ist. Der Winkel der beiden anliegenden Seitenflächen beträgt 119°; der Neigungswinkel der Grundfläche auf die eine der Seitenflächen ist 87°, während er bei der anderen 113° beträgt.

Dieses Salz enthält 4 Atome Krystallwasser; der Luft aus-

gesetzt verliert es drei, wird undurchsichtig und von atlasartigem Ansehen.

Das nicht efflorescirte Salz wird bei 60° weich, und entbindet bei 100° Dämpfe, welche sich zu schönen krystallinischen Blättchen verdichten; unter dem Mikroskope gesehen, scheinen sie Prismen mit rechteckiger Grundfläche zu sein.

Bei 105° schmilzt es, bei 120° siedet es, bei 130° ist die Flüssigkeit durchsichtig, bei 175° wird sie gelb, und bei 205° ist die Zersetzung sehr deutlich wahrzunehmen.

Die Flüssigkeit im Recipienten enthält Wasser, essigsaureres Methylen, Holzgeist und eine krystallinische Substanz, die man durch gelindes Abdampfen erhält. Diese Substanz schien mir dieselbe zu sein, wie die, welche sich bei 100° condensirt.

Bedient man sich des efflorescirten methylen-*traubensauren* Baryts, so fängt die Substanz erst bei 130° in der Wölbung der Retorte an zu krystallisiren und man muss die Temperatur bis zu 140° steigern, um reichlich Dämpfe zu erhalten.

Da die krystallisirte Substanz nicht oxalsaureres Methylen war, wie ich zu glauben geneigt war, sollte sie da vielleicht weinsaures Methylen sein?

Dieses Product werde ich später noch untersuchen.

Der methylen-*traubensaure* Baryt ist löslicher in warmem, als in kaltem Wasser.

Er ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95° .

2 Gr. dieses an der Luft efflorescirten Salzes verloren im trocknen luftleeren Raume 0,076 oder 3,80 Wasser auf 100 des Salzes.

2 Gr. gaben 0,959 schwefelsauren Baryt oder 31,47 Baryt auf 100 Th. des Salzes.

Das Atomgewicht der Methylen-*traubensäure* ist nach diesen Resultaten 1968,24.

1 Gr. des efflorescirten Salzes gab 0,886 Kohlensäure und 0,305 Wasser.

Man hat also:

	Gefunden.	Berechnet.	
C .	24,50	25,30	C ₁₀
H .	3,38	3,29	H ₁₆
Baryt	31,47	31,67	Ba O
O .	40,65	39,74	O ₁₂
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist: C₃ H₈ O₁₀, C₂ H₆ O, Ba O + H₂ O.

Berechnet man nach dieser Formel, wie viel 100 Th. des Salzes Krystallwasser enthalten, so findet man 3,72 statt 3,80 wie es der Versuch giebt.

Der methylentraubensaure Baryt hat dieselbe Zusammensetzung wie der weinmethylen-säure.

Bemerkung. Man nimmt jetzt allgemein an, dass bei der Analyse eines alkalischen Salzes mit organischer Säure, sich ein basisch kohlensaures Salz bilde, was einen Irrthum bei Bestimmung des Kohlenstoffs zur Folge habe. Bei den von mir analysirten alkalischen Salzen fand ich, dass, wenn die Menge des angewandten Kupferoxyds 180 Mal mehr, als das Gewicht der organischen Substanz betrug, niemals ein kohlensaures Salz in der Verbrennungsröhre zurückblieb.

Ich weiss nicht, ob diess auch bei anderen alkalischen Salzen mit verschiedenen Säuren der Fall sein würde.

Ich glaubte diese Bemerkung machen zu müssen, eines Theils, um den Einwürfen zu begegnen, die man gegen die Genauigkeit der Bestimmung des Kohlenstoffs in den von mir analysirten alkalischen Salzen würde haben machen können, und anderen Theils, um zu zeigen, dass es Salze mit organischen Säuren giebt, die genau analysirt werden können.

Schlussbemerkungen.

Die Weinsäure und Traubensäure verwandeln den Alkohol in Aetherweinsäure und Aethertraubensäure, und den Holzgeist in Weinmethylen-säure und Methylentraubensäure. Diese Umbildungen erfolgen augenblicklich bei erhöhter Temperatur, und finden auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Statt, die um so kürzer ist, je höher das Thermometer steht.

Es findet kein so grosser Unterschied zwischen dem ätherbildenden Vermögen der Wein- und Traubensäure, und dem der Schwefelsäure Statt, als man allgemein annimmt.

Da die Umbildung des Alkohols oder Holzgeistes in Aether durch die Weinsäure und Traubensäure allein, und ohne die Gegenwart der Schwefelsäure vor sich geht, so bin ich geneigt zu glauben, dass alle, selbst die schwachen Säuren, vorausgesetzt, dass sie sich in Alkohol oder Holzgeist auflösen können, im Stande sind, Aetherbildung zu bewirken, ohne dass die Gegenwart einer energischen unorganischen Säure nöthig wäre.

Die krystallisirte Aetherweinsäure kann durch zwei Atome wasserfreie Weinsäure, ein Atom Aether und ein Atom Wasser, oder auch durch einen doppeltweinsäuren Aether mit einem Atom Wasser ausgedrückt werden.

Die krystallisirte Aethertraubensäure unterscheidet sich von der Aetherweinsäure nur durch ein Atom Wasser, dass sie mehr enthält; ihre Zusammensetzung und ihre Sättigungscapacität sind dieselben, wie bei dieser Säure.

Es ist bemerkenswerth, dass hier, wie bei der Traubensäure, das einzige Atom Wasser mehr, diesem Producte alle merkbare Wirkung auf das polarisirte Licht raubt.

Die ätherweinsäuren und äthertraubensäuren Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, verlieren es, wenn man sie in den trocknen luftleeren Raum bringt. In diesen getrockneten Salzen entspricht jede Säure einzeln, zwei Atomen wasserfreier Weinsäure und einem Atom Aether. Sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht nur dadurch von den entsprechenden ätherschwefelsäuren Salzen, dass in diesen die Schwefelsäure die Weinsäure ersetzt.

Die Weinmethylensäure und die Methylentraubensäure entsprechen vollkommen der Aetherweinsäure und der Aethertraubensäure. Dasselbe gilt von den Salzen, welche man mit den beiden ersten und den beiden letzteren Säuren darstellt.

Diese Resultate würden zum Ueberfluss noch die Analogie bestätigen, die zwischen dem Alkohol und dem Holzgeist Statt findet, eine Analogie, die so vortrefflich durch Dumas und Péligot dargethan worden ist.

Die Winkelmessungen, welche in dieser Abhandlung vorkommen, sind von Hrn. Delafosse gemacht.