

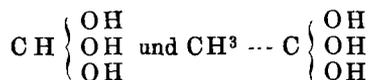
ren erscheint immerhin von hohem Interesse. Ich erlaube mir in dieser Hinsicht noch auf das leicht in grösserer Menge rein zu erhaltende, ziemlich flüchtige Dichlorchinon aufmerksam zu machen.

Frankfurt a. M. 22. März 1873.

## 122. A. Geuther: Zur Geschichte der Hydrate einbasischer Säuren.

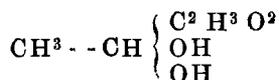
(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Pariser Correspondenz vom 9. December 1872 (d. Berichte V. S. 1057) berichtet Hr. A. Henninger, dass Grimaux in der Pariser chem. Gesellschaft vom 6. Decbr. theoretische Speculationen über die Constitution der Hydrate organischer einbasischer Säuren mitgetheilt habe, dahin gehend, dass sie als Glycerine (denen er den Namen Carberine beilegt) zu betrachten seien, z. B.

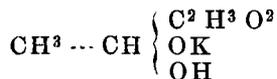


und dass Grimaux daraus „wichtige Schlüsse ziehe, welche zwei bisher unerklärte Thatsachen beseitigen, nämlich die anomalen Dampfdichten der Fettsäuren und die Existenz des sauren essigsauren Kaliums von Melsens, der Acetobuttersäure, der Acetopropionsäure.“

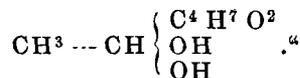
Nach dieser Ansicht nämlich betrachte Grimaux die „Essigsäure, da sie bei niederer Temperatur die Dichte 4.14 besitzt als Diessigsäure:



das saure essigsaure Kalium als



und die Acetobuttersäure als



Zu der anfangs mitgetheilten Ansicht von Grimaux bemerkt Henninger: „Diese Ansicht ist nicht ganz neu, denn im Jahre 1870 hat Hr. Wislicenus den Hydraten dieselbe Constitution beigelegt. Die letztere Abhandlung enthält jedoch nur Andeutungen und war überdies Hrn. Grimaux völlig unbekannt geblieben; andererseits wäre diese Anschauungsweise ja nur ein gefälliges Formelspiel, wollte man dabei stehen bleiben.“

Auf diese Anschauungen Henninger's habe ich das Folgende zu erwidern:

1) habe ich zu constatiren, dass ich in meinem „Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Werthigkeit der Elemente. Jena 1870. C. Doebereiner“, dessen I. Theil von 27 Bogen (etwa  $\frac{2}{3}$  des Ganzen) Ende October 1869 im Buchhandel erschien, nicht nur diese Anschauungsweise für die Kohlenstoffsäuren, sondern für alle Säuren und Basen entwickelte als eine allgemeine Consequenz der Werthigkeitslehre (vgl. daselbst S. 69 das Capitel „Hydroxyl“) und von ihr als Erklärungsprincip eine so ausgedehnte Anwendung gemacht habe, dass es hier natürlich nicht möglich ist, alle die Stellen anzuführen, welche davon Zeugniß ablegen, da es fast jede Seite meines Lehrbuchs thut, welche von Säuren, Basen und Salzen handelt.

2) Die Mittheilung, welche Wislicenus's Ansichten „über die Natur der wässrigen Säuren“ enthält, entstammt einem Vortrag, welchen derselbe am 7. November 1870, also ein ganzes Jahr später, als der I. Theil meines Lehrbuchs im Buchhandel erschienen war, in der Züricher chem. Gesellschaft gehalten hat (d. Berichte III S. 971). Wislicenus behandelte hauptsächlich die wässrige Salpetersäure, bei welcher er die Existenz der Verbindung  $\text{NO}_3\text{H} + 2\text{OH}_2 = \text{NO}_5\text{H}_5$  neu bewies und „welche“, wie es dort wörtlich heisst „Wislicenus mit Geuther als Nitrogenpentahydrat  $\text{N}(\text{OH})_5$  auffasst.“ Es ist in dieser Mittheilung allerdings unterlassen worden, anzuführen, dass sich diese meine Ansichten in meinem Lehrbuch ausgesprochen finden, nämlich was die Salpetersäure anlangt auf S. 103 u. 104 unter „Monhydroxyl-Salpetersäure“ und „Perhydroxyl-Salpetersäure“.

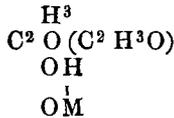
Wenn es dann am Schluss der Züricher Mittheilung bezüglich der Kohlenstoffsäuren heisst: „dieselben Anschauungen auf die organischen Säuren der Reihe  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  angewendet, werden für die Producte ihrer Vereinigung mit Wasser die Formeln  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2 + \text{OH}^2$  oder  $\text{C}^n\text{H}^{2n} + 1\text{C}(\text{OH})^3$  ergeben, für welche letztere Annahme die Existenz des sogenannten Orthoameisensäureäthers spricht“, und dann nur noch vom Zerfallen dieser „Polyhydrate“ in der Wärme die Rede ist, so muss ich

3) constatiren, dass in meinem Lehrbuch viel weitergehende Schlüsse aus der Existenz dieser Säuren gezogen sind. Es heisst da nämlich auf S. 168 von der Ameisensäure einestheils:

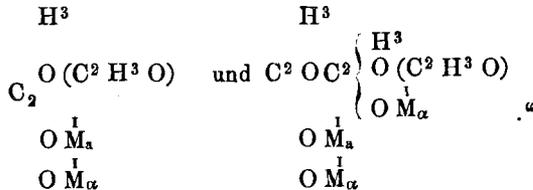
„Sie ist eine einbasische Säure, die man mit dem Namen Monhydroxyl-Ameisensäure bezeichnen kann zum Unterschied von einer Trihydroxyl-Ameisensäure:  $\text{CH}^4\text{O}^3 = \overset{\text{IV}}{\text{C}}(\text{OH})_3$ , welche für sich und als Metallsalz nicht, wohl aber als Aethylverbindung gekannt ist. . . Die Monhydroxyl-Ameisensäure steht zur Perhydroxyl-Ameisensäure in

ähnlicher Beziehung wie die Monhydroxy-Phosphorsäure zur Trihydroxy-Phosphorsäure<sup>4</sup> und auf S. 175 von der Essigsäure andertheils:

„Die Essigsäure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die dabei stattfindende Volumcontraction ist am grössten, wenn auf 1 Mgt. Säure 1 Mgt. Wasser kommt, wenn also eine Säure von der Zusammensetzung  $C^2 H^6 O^3$  entsteht, d. h. eine Trihydroxy-Essigsäure =  $C^2 \overset{H^3}{(OH)_3}$ . Dieselbe hat das spez. Gewicht 1,075 aber keinen constanten Siedepunkt, sondern zerfällt beim Destilliren in verdünntere und concentrirtere Säure, welche beide ein geringeres spec. Gewicht besitzen. . . . Die Salze der Essigsäure, die Acetate, entsprechen meist der Monhydroxysäure. Salze der Trihydroxysäure kennt man gar nicht; indess sind sogen. saure, richtiger übersaure Salze<sup>1)</sup> der Essigsäure und Doppelsalze bekannt, welche als Abkömmlinge von ihr aufzufassen sind. Die übersauren Salze nämlich, welchen die Zusammensetzung:  $(C^2 H^3 \overset{1}{M}_a O^2 + C^2 H^4 O^2)$  zukommt, erscheinen als saure Salze einer Trihydroxy-Essigsäure, in welcher der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch die einwerthige Gruppe  $C^2 H^3 O$ , das Acetyl, ersetzt ist:



Die Doppelsalze der Essigsäure haben die Zusammensetzung:  $(C^2 H^3 \overset{1}{M}_a O^2 + C^2 H^3 \overset{1}{M}_\alpha O^2)$  und  $(C^2 H^3 \overset{1}{M}_a O^2 + 2 C^2 H^3 \overset{1}{M}_\alpha O^2)$ , wobei  $M_a$  und  $M_\alpha$  verschiedene Metalle bezeichnen. Sie lassen sich folgendermassen formuliren:



In Betreff anderer Kohlenstoffsäuren verweise ich auf mein Lehrbuch. Das Angeführte genüet, um zu zeigen, dass weder die Ansichten von Grimaux noch ihre Anwendungen neu sind. Es ist nicht meine Schuld, wenn Hrn. Grimaux und Hrn. Henninger meine bezüglichen vor nunmehr über 3 Jahren erschienenen Veröffentlichungen bis jetzt unbekannt geblieben sind.

Jena, Mitte März 1873.

<sup>1)</sup> Vergl. auch „Ubersaure Salze“ der Säuren des Schwefels, des Selen und des Tellurs p. 87 meines Lehrbuchs.