

Mengen von Kupferchlorür aufnimmt, so wird das nun nicht mehr durch einen Niederschlag von Kupferchlorür geschützte Schwefelkupfer fast vollständig zu Kupferchlorür und Schwefelsäure oxydirt; nur ein geringer Theil des Schwefels pflegt zurückzubleiben.

Ein von den genannten Schwefelmetallen abweichendes Verhalten zeigt das gefällte Quecksilbersulfid; es giebt mit Kupferchlorür ein gelbes Additionsprodukt von der empirischen Formel HgSCuCl ; derselbe Körper entsteht auch mit dem schon bekannten Quecksilbersulfid-Quecksilberchlorid 2HgS , HgCl_2 und mit freiem Schwefel gemischt, wenn man eine verdünnte Kupferchloridlösung mit gefällttem Quecksilbersulfid kocht. Bei Anwendung concentrirter Kupferchloridlösung tritt auch hier, wie schon von Karsten und Rammelsberg gezeigt ist, fast vollständige Oxydation ein.

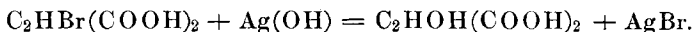
Berlin, Zweites chemisches Institut der Königl. Universität.

177. E. Scherks: Ueber Oxymaleinsäure.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Bourgoïn in einer kurzen Mittheilung¹⁾ die Darstellung und Eigenschaften der Oxymaleinsäure beschrieben. Wegen ihrer nahen Beziehungen zur Maleinsäure selbst, ist die Oxymaleinsäure theoretisch interessant. Ihre Existenz als wahre Oxysäure wäre ein Beweis mehr für die heute ziemlich allgemein angenommene Ansicht über die Constitution der Maleinsäure. Hr. Prof. Fittig veranlasste mich daher die Versuche von Hrn. Bourgoïn zu wiederholen und die Oxymaleinsäure näher zu untersuchen.

Hr. Bourgoïn giebt an, dass er monobrommaleinsaures Kali mit Silberoxyd schüttelte, wodurch dasselbe in oxymaleinsaures Salz verwandelt wird:



Das Kalisalz der Oxysäure wird in das Bleisalz verwandelt und das letztere mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freie Säure kann nun mit Aether ausgeschüttelt werden und bleibt nach Verdunsten des letzteren in feinen, weissen, sternförmig gruppirtten Nadeln zurück. So weit Hr. Bourgoïn.

Ich stellte mir die nöthige Brommaleinsäure nach der Angabe von Petri²⁾ aus Dibrombernsteinsäure durch mehrstündiges Kochen

¹⁾ Compt. rend. 76, 1261.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 62.

derselben in wässriger Lösung am Rückflusskühler dar. Der Schmelzpunkt (128°) und eine Brombestimmung überzeugten mich von der Reinheit meines Ausgangsmaterials.

Ich stellte nun mit dieser Säure einige Versuche genau nach den Angaben Bourgoïn's an. 5 g der Säure wurden mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und hierauf mit der nöthigen Menge frisch gefällten Silberoxyds zusammengebracht. Es wurde nun wiederholt geschüttelt und stehen gelassen. Zu meiner Verwunderung hatte sich jedoch das Silberoxyd auch nach häufigem Umschütteln und stundenlangem Stehenlassen sichtlich kaum verändert. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche nur das fragliche oxymaleinsäure Salz enthalten sollte, wurde mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz mit SH_2 zersetzt und die freie Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure blieb nun allerdings in feinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln zurück, die jedoch schon dem Ansehn nach grosse Aehnlichkeit mit der Brommaleinsäure und bei der qualitativen Untersuchung einen bedeutenden Bromgehalt zeigten. Der Schmelzpunkt wurde zu 128° gefunden, und eine quantitative Brombestimmung gab folgendes Resultat: 0.4735 g Substanz gaben 0.4538 g AgBr d. i. 0.1931 g Br was 40.78 pCt. entspricht, während die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4$ 41.02 pCt. verlangt. Die angewandte Brommaleinsäure blieb also unverändert, mochte ich nun auch die Versuchsbedingungen verändern, wie ich wollte, das Ergebniss blieb immer gleich. Die Abscheidung von Bromsilber war immer so gering, dass an eine vollständige Ersetzung des Brom durch Hydroxyl nicht zu denken war.

Schliesslich versuchte ich Silberoxyd auf die freie Säure einwirken zu lassen. Das Silberoxyd löst sich erst in der Säure vollkommen auf, und kocht man dann die Lösung des gebildeten Silbersalzes am Rückflusskühler, so scheiden sich geringe Mengen Bromsilber ab; der grösste Theil des Salzes bleibt jedoch auch bei tagelangem Erhitzen unverändert.

Ich kann also nur constatiren, dass es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, Oxymaleinsäure zu erhalten, und dass die Existenz derselben fraglich geworden ist. Den Widerspruch aber zwischen den Angaben Bourgoïn's einerseits und dem Ergebniss meiner Versuche andererseits kann ich mir nicht erklären.

Strassburg i./E., den 14. März 1884.

Chem. Laboratorium von Prof. Fittig.