

Volum Wasser, entweicht also überhaupt gar kein Stickoxyd. Die von Bailey gemachte Beobachtung ist also jedenfalls unrichtig, und das von Allen empfohlene Verfahren nicht dazu geeignet, einen durch Absorption von Stickoxyd in der Säure entstandenen Fehler zu verbessern. Aber dieser Fehler ist nach den obigen Bestimmungen so gering, dass er für alle gewöhnlichen Fälle vernachlässigt werden kann, da er in die gewöhnlichen Versuchs- und Ablesungsfehler fällt.

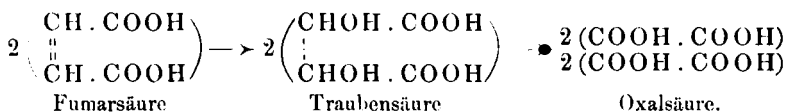
Zürich. Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 283. R. Anschütz und C. Hintze: Ueber das Diammoniumoxalat.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Bei der Oxydation der Fumarsäure entsteht neben Traubensäure Oxalsäure, und zwar um so mehr Oxalsäure, je unvorsichtiger die Oxydation mit Kaliumpermanganat geleitet wird. Offenbar ist die Traubensäure das primäre Product der Oxydation und die Oxalsäure entsteht erst durch weitere Oxydation der Traubensäure:



In der Abhandlung von Kekulé und Anschütz<sup>1)</sup> »Ueber Tanatar's Trioxymaleinsäure« war darauf hingewiesen worden, dass die Resultate der Oxydationsversuche der Fumarsäure und Maleinsäure den Gedanken nahe legen, die Isomerie beider Säuren beruhe wahrscheinlich auf demselben Grunde wie die Isomerie der Traubensäure und der inactiven Weinsäure, die Fumarsäure bestehe aus Links- und Rechtsmaleinsäure.

Wenn uns die Bildung der Traubensäure aus Fumarsäure die doppelte Formel für die letztere Substanz wahrscheinlich macht, wäre nicht vielleicht dieselbe Annahme für die Oxalsäure, die neben der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 717.

Traubensäure und aus dieser entsteht, zu machen? Die Le Belvan't Hoff'sche Hypothese würde freilich eine derartige Annahme für unzulässig erklären. Wenn auch unsere auf Grund dieser Ueberlegungen angestellten Versuche kein abschliessendes Resultat ergeben haben, so wollen wir dieselben doch in Kürze mittheilen, da sie uns nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Da sich traubensaures Natrium-Ammonium bei dem Krystallisiren in links- und rechtsweinsaures Natrium-Ammonium spaltet, so wurde zunächst versucht, aus gewöhnlicher Oxalsäure das oxalsäure Natrium-Ammonium darzustellen in der Hoffnung, hierbei eine ähnliche Spaltung sich vollziehen zu sehen. In der That wurden rhombisch-hemiëdrische Krystalle erhalten, die sich indessen bei der Analyse als natriumfrei erwiesen und nichts anderes als Diammoniumoxalat,  $\text{COONH}_4$

$\vdots$   
 $\text{COONH}_4$  + aq, waren.

Die krystallographische Untersuchung des Diammoniumoxalates,  $(\text{COONH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , ergab folgendes Resultat:

Rhombisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.77583 : 1 : 0.73323$ .

Beobachtete Flächen:

$$\begin{aligned} c &= 001 = 0 \bar{P} \\ a &= 100 = \infty \bar{P} \infty \\ b &= 010 = \infty \check{P} \infty \\ p &= 110 = \infty P \\ q &= 011 = \check{P} \infty \\ l &= 012 = \frac{1}{2} \check{P} \infty \\ o &= 112 = \frac{+ \frac{1}{2} P}{2} \\ o' &= \bar{1}\bar{1}2 = \frac{- \frac{1}{2} P}{2} \end{aligned}$$

Winkeltabelle (Normalenwinkel):

	berechnet	gemessen
$b : q = 010 : 011 =$	*	$53^\circ 45'$
$q : q = 011 : 0\bar{1}1 =$	$72^\circ 30'$	—
$q : l = 011 : 012 =$	$16^\circ 17'$	$16^\circ 3'$
$l : l = 012 : 0\bar{1}2 =$	$40^\circ 16'$	—
$c : l = 001 : 012 =$	$20^\circ 8'$	$20^\circ 12'$
$c : o = 001 : 012 =$	*	$30^\circ 53'$
$o : b = 010 : 112 =$	$71^\circ 40'$	—

	berechnet	gemessen
$a : o = 100 : 112 = 66^\circ 5'$		—
$o : q = 112 : 011 = 28^\circ 35'$		$28^\circ 32'$
$o : p = 112 : \bar{1}10 = 82^\circ 40'$		$82^\circ 29'$
$p : q = 110 : 011 = 68^\circ 45'$		$68^\circ 59'$
$p : l = 110 : 012 = 77^\circ 49'$		—
$p : p = 110 : \bar{1}10 = 75^\circ 37'$		—
$p : a = 110 : 100 = 37^\circ 48'$		$37^\circ 46'$

Nachstehend mögen einige Winkel mit den früheren Beobachtungen verglichen werden, die sich in Rammelsberg's Handbuch der kryst.-phys. Chemie II, S. 40 (Leipzig 1882) zusammengestellt finden :

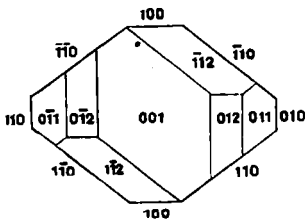
	$p : p$	$q : q$	$c : o$
Brooke . . . . .	$75^\circ 54'$	$73^\circ 0'$	$31^\circ 2'$
Rammelsberg . . . . .	$75^\circ 58'$	$73^\circ 8'$	$31^\circ 4'$
De la Provostaye . . . . .	$76^\circ 10'$	$73^\circ 8'$	$31^\circ 0'$
Brion . . . . .	$75^\circ 58'$	$72^\circ 42'$	$30^\circ 49'$
Hintze . . . . .	$75^\circ 37'$	$72^\circ 30'$	$30^\circ 53'$

Zwar hat schon De la Provostaye darauf aufmerksam gemacht <sup>1)</sup>, dass die Pyramide *o* hemiëdrisch auftritt, in seiner Beschreibung ist aber nichts darüber gesagt, ob rechte oder linke oder beiderlei Krystalle vorlagen, während seine Zeichnungen nur linke Krystalle darstellen <sup>2)</sup>.

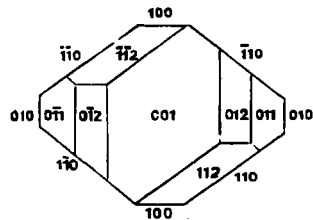
Rammelsberg erwähnt hierzu, dass er nur eine Fläche von  $\frac{1}{2}$  P (112) beobachtet habe, woraus sich natürlich gar nichts in Bezug auf holoëdrische oder hemiëdrische Ausbildung schliessen lässt.

Die uns vorliegenden Krystalle zeichnen sich nun durch eine unzweifelhafte Hemiëdrie der Pyramide *o* (112) aus, welche niemals vollflächig, sondern bald als rechtes, bald als linkes Sphenoïd beobachtet wurde, so dass sich dadurch die Krystalle ganz scharf in solche rechter und solche linker Stellung scheiden, wie dies die nachstehenden beiden Figuren veranschaulichen:

Ammoniumoxalat. Gerade Projection auf die Basis.



linker Krystall



rechter Krystall

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (1842) [3] 4, 453.

<sup>2)</sup> De la Provostaye hat unser Brachydoma nach vorn gestellt, so dass dem Beschauer die hemiëdrische Pyramide rechts davon erscheint. Vergl. l. c.

Ob in der That hier eine Zerlegung der Oxalsäure stattgefunden hat, bleibt uns fraglich. Die linkshemiëdrischen Krystallindividuen waren nämlich zahlreicher als die rechtshemiëdrischen. Eine allerdings sehr verdünnte Lösung des linkshemiëdrischen Salzes (1 g des schwer löslichen Salzes in 12 ccm Wasser) zeigte keine merkbare Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls. Oxalsäure, mittelst des Bleisalzes aus den linkshemiëdrischen Krystallen isolirt, erwies sich krystallographisch identisch mit der gewöhnlichen Oxalsäure.

Die beiden erhaltenen Oxalsäurekrystalle zeichneten sich bei ziemlicher Grösse (2 : 5 : 6 mm) nicht durch gute Flächenbeschaffenheit aus; die Flächen waren gerundet und der Bau schalig. Die Messungen konnten daher nur approximativ sein, aber doch bestätigen, dass Oxalsäurehydrat,  $C_2O_4H_2 + 2 aq$ , vorliegt. An dem besseren der Krystalle wurde gemessen (Normalenwinkel):

	Hintze	De la Provostaye	Rammels- berg
$\infty P(110) : P \infty (\bar{1}01)$	= $62^\circ 57'$	$62^\circ 56'$	—
$P \infty (\bar{1}01) : o P(001)$	= $77^\circ 29'$	$76^\circ 36'$	$77^\circ 7'$
$o P(001) : - P \infty (101)$	= $49^\circ 31'$	$50^\circ 40'$	$50^\circ 38'$
$- P \infty (101) : + P \infty (\bar{1}01)$	= $127^\circ 0'$	$127^\circ 16'$	$127^\circ 0'$

Schliesslich möge im Vorübergehen daran erinnert werden, dass die Oxalsäure sehr gut charakterisirte Salze bildet, die nach der Formel  $C_4O_8M^I H_3 + 2 H_2O$  zusammengesetzt sind.

Bonn, den 10. Mai 1885.

**284. R. Anschütz: Ueber die Bildung von Traubensäuremethyläther aus Rechts- und Linkswinsäuredimethyläther, sowie über die Dampfdichte des Traubensäureäthyläthers.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Alkyläther der Traubensäure und der Rechtsweinsäure sind zuerst in vollkommen reinem Zustand von mir in Gemeinschaft mit Herrn Amé Pictet<sup>1)</sup> bereitet worden. Wir stellten damals das Studium der Linkswinsäureäther und Linksäpfelsäureäther in Aussicht, um so weitere homologe Reihen optisch activer Substanzen zur Verfügung zu haben, deren Drehungsvermögen sich ohne Hilfe eines inactiven Lösungsmittels bestimmen lässt. Die Darstellung vollkommen reiner Linkswinsäure ist nicht so einfach, und wenn mir auch zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1175.