

die Formel II wohl als die wahrscheinlichste, doch werde ich die Verbindung jedenfalls noch einer genaueren Untersuchung unterziehen, um festzustellen, ob eine oder beide Hydroxylgruppen intact geblieben sind.

Aus dem Mitgetheilten erhellt, in welcher Weise das oben angegebene Problem zu lösen sein wird; ein Dibrenzcatechin scheint nicht zugänglich zu sein und wird man also die Amidoxyverbindung als Ausgangspunkt für die Umwandlung in Ketonderivate des Diphenyls ins Auge fassen müssen.

652. W. Ostwald: Ueber die Isomalsäure.

(Eingegangen am 29. December.)

Die täglich sich vermehrende Zahl neuer organischer Verbindungen wird schon längst von den beteiligten Fachgenossen mit etwas gemischten Gefühlen betrachtet. Um so ungetheilter wird, hoffe ich, die Genugthuung sein, wenn einmal der entgegengesetzte Vorgang eintritt und einige Stoffe, die bisher in der Litteratur ein unangefochtenes Dasein geführt haben, in das Reich der Schatten verwiesen werden.

Unter den Präparaten, welche aus den Sammlungen des früher von O. L. Erdmann geleiteten chemischen Laboratoriums gegenwärtig an mein Institut übergegangen sind, fand sich ein mit »Isomalsäure, Kämmerer« gezeichnetes Glas, welches Krystalle einer schwach bräunlich gefärbten Substanz enthielt. Da es mit dieser Säure eine eigene Bewandniss hat — dieselbe ist überhaupt nur ein einziges Mal beobachtet worden und darauf gleich auf immer verschwunden¹⁾ — so interessirte es mich, ihre elektrische Leitfähigkeit festzustellen, um aus derselben Schlüsse auf ihre Natur ziehen zu können.

Zunächst handelte es sich um die Ermittlung der Basicität der Isomalsäure. Ihr Entdecker Kämmerer giebt ihr die Formel $C_4H_6O_5$ und betrachtet sie als zweibasische Säure. Durch die Bestimmung der Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes konnte ich die Richtigkeit dieser Annahme leicht entscheiden, da nach einer von mir früher gefundenen und noch unlängst von neuem bestätigten Gesetzmässigkeit²⁾ die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 257. 1866.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 105 und 2, 901.

Basicität der Säuren in dem Einfluss der Verdünnung auf die moleculare Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze zu unzweideutigem Ausdruck kommt.

Die gemessenen Werthe sind:

Isomalsaures Natron.

ν	μ	
32	81.0	} $A = 28.5$
64	88.0	
128	94.9	
256	100.9	
512	105.8	
1024	109.5	

Unter ν steht die Verdünnung, die Zahl der Liter, in welcher ein Grammäquivalent des Salzes (entsprechend 23 g Natrium) enthalten ist; μ bedeutend die moleculare Leitfähigkeit bei 25°. Der Unterschied der Werthe zwischen $\nu = 32$ und $\nu = 1024$ beträgt 28.5. Nun besagt die erwähnte Gesetzmässigkeit, dass dieser Unterschied stets angenähert den Werth $n \times 10$ hat, wo n die Basicität der Säure ist. Daraus geht unzweideutig hervor, dass die Isomalsäure Kämmerer's dreibasisch ist, da bei den nicht sehr starken organischen Säuren der Factor gewöhnlich etwas kleiner als 10 ausfällt.

Zum Vergleich theile ich gleichzeitige Messungen an citronensaurem Natron mit:

Citronensaures Natron.

ν	μ	
32	81.2	} $A = 28.3$
64	87.7	
128	94.9	
256	101.2	
512	105.9	
1024	109.5	

Wie man sieht, ist nicht nur der Unterschied $A = 28.3$ innerhalb der Versuchsfehler dem oben gefundenen Werth 28.5 gleich, sondern die Leitfähigkeiten selbst stimmen innerhalb der gleichen Grenze überein.

Daraus folgt, dass die Isomalsäure nicht nur dreibasisch, sondern auch, dass sie mit der Citronensäure gleich zusammengesetzt sein muss, da, wie ich neulich gefunden habe¹⁾, isomere Ionen gleich schnell wandern. Nicht isomere Ionen von relativ einfacher Zusammensetzung können dagegen nur dann gleich schnell wandern, wenn sie aus ganz verschiedenen Elementen bestehen, was hier ausgeschlossen

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 848.

ist. Vergleicht man zudem die gefundenen Zahlen mit der Leitfähigkeit des äpfelsauren Natrons, so tritt der Unterschied deutlich hervor.

Äpfelsaures Natron.

ν	μ	
32	81.8	} $A = 19.4$
64	86.3	
128	91.1	
256	94.8	
512	98.5	
1024	101.2	

Bei $\nu = 32$ leitet äpfelsaures Natron etwas besser, bei $\nu = 1024$ dagegen um 8 pCt. schlechter, als isomalsäures; von einer Isomerie der beiden Verbindungen kann also nicht die Rede sein.

Nun ist nur die Möglichkeit übrig geblieben, dass die Isomalsäure der Citronensäure entweder isomer, oder dass sie mit ihr identisch ist. Darüber entscheidet das elektrische Leitvermögen der freien Säuren.

Isomalsäure.

ν	μ
96	85.5
192	113.3
384	148.7
768	190.5
1536	237.0
3072	285.6

Citronensäure.

96	84.8
192	113.3
384	148.7
768	190.1
1536	238.0
3072	286.9

Die Zahlenwerthe für beide Säuren sind innerhalb enger Grenzen gleich; die Unterschiede überschreiten nirgend ein Procent. Isomalsäure und Citronensäure sind daher identisch.

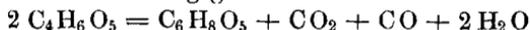
Ich habe bisher absichtlich die Beweisführung ausschliesslich auf die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit begründet, um an diesem Beispiel die Bedeutung dieses Hilfsmittels der Untersuchung auch an einer reinchemischen Frage zu zeigen. Es bleibt noch übrig, nachzuweisen, dass das Ergebniss mit den übrigen Angaben Kämmerer's nicht in unlösbarem Widerspruch steht.

Die Säure wurde als Silbersalz erhalten, das sich aus einem photographischen Silberbade absetzte, in welchem Milchzucker aufgelöst war

und das zum Silbern citronensäure- und bernsteinsäurehaltiger Papiere benutzt wurde. Aus ähnlichen Silberlösungen erhielt Kämmerer durch Citronensäure ein Salz, das dem isomalsäuren Silber »auffallend gleich«. Zwar hat ihm ein vergleichendes Studium beider Säuren jeden Zweifel bezüglich ihrer Verschiedenheit beseitigt, doch ist der einzige Unterschied, welchen ich in der Abhandlung angegeben finde, der Umstand, dass Isomalsäure die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien nicht verhindern soll. Indessen scheint hier ein Irrthum vorzuliegen; die Isomalsäure, welche mir vorliegt, verhindert ebenso wie Citronensäure die Fällung.

Man könnte daraus schliessen, dass das von mir untersuchte Präparat überhaupt nicht Kämmerer's Isomalsäure sei. Doch ist wohl auch diese Annahme abzuweisen. Denn die fragliche Substanz ist nur in den Händen dieses einen Forschers gewesen, und er hat, nachdem ihr zufälliges Vorkommen aufhörte, sie nicht wieder herstellen können. Somit kann ein mit »Isomalsäure« bezeichnetes Präparat nur von ihm selbst herrühren. Dazu kommt, dass die mir vorliegende Substanz in der That wasserfrei ist und die von Carius beschriebenen¹⁾ augitähnlichen Formen deutlich erkennen lässt. Mit den »rhombischen Formen der Citronensäure« stimmen dieselben allerdings nicht überein, denn diese gehören der krystallwasserhaltigen Säure an; über die Krystallform der wasserfreien Citronensäure ist mir nichts bekannt.

Die procentische Zusammensetzung der Citronensäure ist von der der Aepfelsäure nicht sehr verschieden, so dass die Analyse in diesem Falle keine sichere Entscheidung gewährt. Die von Kämmerer beschriebenen Salze zeigen das Verhalten der citronsauren. Die Umsetzungen, insbesondere das Verhalten in der Hitze, lassen sich gleichfalls ungezwungen auf Citronensäure deuten. Die mit Phosphorpentachlorid erhaltene »Isofumarsäure« wird als Aconitsäure anzusprechen sein, die »Pyroisomalsäure« ist Citraconsäure. Charakteristisch ist, dass die »Isofumarsäure« ebensowenig wie das isomalsäure Aethyl bei der Analyse stimmende Zahlen gegeben hat; von der Pyroisomalsäure wurde nur das Bleisalz analysirt. Für die Bildung der Pyrosäure nach der von Kämmerer gegebenen Formel:



dürften schwerlich Analogieen aufzufinden sein.

Es liegt somit auch kein chemischer Grund vor, welcher dem oben gezogenen Schluss entgegenstände und die Isomalsäure ist nebst ihren Abkömmlingen für immer aus der chemischen Litteratur zu streichen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 260, 1886.

Nachschrift. Um jeden Zweifel über die Identität der von mir untersuchten Substanz mit der Isomalsäure auszuschliessen, wandte ich mich unmittelbar an ihren Entdecker, der mir auf meine Bitte von dem geringen Vorrath, den er noch besass, eine genügende Menge zu übersenden die Güte hatte. Es ist leider ein schlechter Dank, der dem verehrten Collegen für sein Entgegenkommen zu Theil wird, denn die sofort vorgenommene Messung erwies die vollkommene Uebereinstimmung der neuen Probe mit der vorher untersuchten, ebenso wie mit der Citronensäure. Die nachstehenden Werthe der Leitfähigkeit weichen von den früher gefundenen um weniger als ein Procent ab.

Isomalsäure (Originalpräparat).

ν	μ
96	84.2
192	112.4
384	147.6
768	189.0
1536	235.3
3072	284.0

Somit scheint mir kein Anlass mehr vorhanden zu sein, an der Identität der Isomalsäure mit der Citronensäure noch Zweifel zu hegen.

Leipzig, im December 1888. Physik.-chem. Laboratorium.

653. W. Müller-Erbach: Das Krystallwasser des Alauns.

(Eingegangen am 31. December.)

In einer auszüglichen Mittheilung vom Juli d. J. hatte ich in diesen Berichten kurz die Resultate veröffentlicht, welche ich nach der Methode der Verdunstung über die Constitution des Krystallwassers verschiedener Alaune erhalten hatte. Für Kali- und Ammoniakalaun war angegeben, dass mit Gewissheit zwei Stufen der Verbindungsfestigkeit ihres Krystallwassers nachgewiesen wären, mit Wahrscheinlichkeit noch eine dritte. Natron- und Chromalaun zeigten ganz abweichend genau an der Grenze der ersten und zweiten Wasserhälfte eine Abnahme von sehr hoher zu minimaler Dampfspannung, so dass hier nach der gebräuchlicheren Formel der Alaune je sechs und sechs Wassermoleküle unterschieden werden mussten. Das Beobachtungsmaterial ist in der Zeitschr. für physik. Chem. II, 8, 539 vollständig mitgetheilt.

Die Herren H. Lescoeur und D. Mathurin haben nun später im Bull. soc. chim. 50, 33 eine ähnliche Untersuchung veröffentlicht,