

Körperklasse als beweisend erachten, und dass wir uns deshalb vorerst weiterer Schlussfolgerungen enthalten.

## II. Ueber die Lanuginsäure.

Champion<sup>6)</sup>, Knecht und Appleyard<sup>9)</sup> haben aus der Schafwolle die sogenannte Lanuginsäure dargestellt, die von Knecht und hierauf von vielen Anderen zur Stütze der chemischen Theorie erhoben wurde. Die Angaben von Knecht haben uns veranlasst, Lanuginsäure darzustellen, um sie eventuell für Versuche, die sich auf die Theorie der Wollfärbung beziehen, zu benutzen. Die Beobachtungen, die wir bei der Darstellung machten, besonders aber der hohe Aschengehalt (6,5 Proc.), den wir in Übereinstimmung mit Knecht und Appleyard's Bemerkung constatiren konnten, legten es uns nahe, zunächst die Einheitlichkeit der Substanz zu prüfen. Wir haben in Folge dessen genau nach der gegebenen Vorschrift Lanuginsäure hergestellt.

Es wurde ein hellgelbes Pulver erhalten, das die angegebenen Eigenschaften zeigte und einen Aschengehalt von 6,5 Proc. (K. und A. 8 Proc.) aufwies.

Entgegen bisheriger Annahme ist die Substanz in heissem Wasser zwar löslich, aber es gerinnt ein Theil, etwa 10 Proc., zu lichtbraunen Flocken. Mit kaltem Wasser tritt vor der Lösung Quellung ein. Um nun zu untersuchen, ob der wasserlösliche Theil (nach Filtration des coagulirten) einheitlich sei, wurden zwei Dialysirversuche durch Pergamentschlauch angestellt, und zwar mit je 2,5 g Substanz in 250 ccm Wasser.

1. Es wurde gegen destillirtes Wasser dialysirt, die ersten 15 l eingedampft.

Durchdiffundirt . . . . . 30 Proc.  
Aschengehalt des Diffundirten ca. 12 -

Nach 14 Tagen, es waren im Ganzen etwa 200 l Wasser angewendet worden, wurde der Inhalt des Schlauches eingedampft.

Rückstand . . . . . 30 Proc.

2. Es wurde eine Woche gegen fliessenden Wasser dialysirt, darauf 14 Tage unter oftmaligem Wechsel gegen destillirtes Wasser.

Rückstand . . . . . 25 Proc.

Die Rückstände waren in beiden Fällen nicht aschefrei, sondern enthielten 2,5 Proc. Asche.

Der Rückstand zeigte in seinem Aussehen eine gewisse Ähnlichkeit mit Leim und hatte insofern Eiweissreactionen, als er mit  $HgCl_2$  eine weisse Fällung gab und sich mit Salpetersäure gelb färbte.

<sup>6)</sup> C. R. 72, 380.

<sup>9)</sup> B. B. XXII (1889), 1120.

Die Lanuginsäure enthält somit einen beträchtlichen Anteil an colloider Substanz und durch diese ist die Eigenschaft, Farbstoffe zu fällen, als eine Reaction aller Eiweisskörper, ausreichend erklärt.

Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse haben wir uns veranlasst gesehen, von weiteren Versuchen mit Lanuginsäure abzustehen, denn wir wissen nicht, welcher Anteil dieser anscheinend sehr complexen Substanz die Fällung der Farbstoffe veranlasst.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums. März 1902.

## Neuere Forschungen auf dem Gebiete der optischen Isomerie.<sup>1)</sup>

Von Privatdocent Dr. E. Wedekind-Tübingen.

Seit dem Jahre 1879 hat sich die Zahl der bekannt gewordenen optisch activen Substanzen fast verdreifacht; das experimentelle Beobachtungsmaterial in Bezug auf physikalische Constanten und chemische Umwandlungen und im Zusammenhange damit der theoretische Gesichtskreis hat sich derart erweitert, dass es sich der Mühe lohnt, die Hauptleistungen auf diesem wichtigen Gebiete kurz zu skizziren.

Das Phänomen der optischen Drehung chemischer Substanzen ist ja nicht nur von hervorragender wissenschaftlicher Bedeutung, es spielt auch in manchen Zweigen der angewandten Chemie eine Rolle als analytisches (Zucker) bez. als diagnostisches (Terpene, Campher, Alkaloide) Hülfsmittel; und wie so oft Wissenschaft und Technik gegenseitig auf einander befriedigend gewirkt haben, so könnten auch in diesem Falle die neueren Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der optischen Isomerie der angewandten Chemie einige Anregung bieten. Das Umgekehrte hat sich gerade hier oft genug ereignet: die Technik hat mit ihren reichen Hülfsmitteln aus dem Pflanzen- und Thiermaterial werthvolle chemische Stoffe ans Licht befördert, deren Studium der reinen Wissenschaft — auch auf dem Gebiete der optischen Erscheinungen — neue Bahnen erschlossen hat.

Auch in den letzten sieben Jahren — also nach Ablauf eines Vierteljahrhunderts seit Begründung<sup>2)</sup> der Stereochemie — hat sich die Le Bel-van't Hoff'sche Theorie vom Zusammenhang zwischen Rotationsvermögen

<sup>1)</sup> Nach einem vor der Tübinger chemischen Gesellschaft (pharmaceutische Abtheilung) gehaltenen Vortrage.

<sup>2)</sup> 1874. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume; Le Bel, Chimie dans l'espace.

und asymmetrischem Kohlenstoff glänzend bewährt und eine Reihe von Stürmen siegreich überdauert. So glaubte man eine Zeit lang, dass das Limonen (Dipenten) die erste optisch active Substanz sei, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte, und dass somit die Le Bel-van't Hoff'sche Lehre einer Erweiterung bedürfe, und dass das Drehungsvermögen auf diesem Gebiete nicht der Leitstern des Chemikers sein könne u. s. w. Dieser auffällige Befund gab Veranlassung, die Constitution des Limonens einer erneuten eingehenden Untersuchung zu unterziehen, deren Resultat zu Gunsten der bewährten Grundlehren der Stereochemie ausfiel: das Limonen verdankt seine Aktivität, wie andere active Körper auch, dem Vorhandensein von asymmetrischem Kohlenstoff.

Die fundamentalen Arbeiten von Emil Fischer auf dem Gebiete der Zucker und andere Experimentaluntersuchungen haben dann noch eine weitere Voraussage der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie bestätigt, nämlich die Forderung, dass einem asymmetrischen Kohlenstoffatom nur drei Isomere (ein racemisches und zwei active) entsprechen, während nach der Pasteur'schen Hypothese jeder active Körper in vier Modificationen auftreten soll, einer rechtsdrehenden, einer linksdrehenden, einer inactiven spaltbaren und einer inactiven nichtspaltbaren. In Wirklichkeit trifft letzteres Axiom nur für solche Stoffe zu, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten; bei Gegenwart von drei asymmetrischen C.-Atomen sind in Folge neuer Verdoppelung acht Isomere zu erwarten. Hierher gehören die Zucker mit fünf Kohlenstoffatomen der Pentosegruppe und die entsprechenden Säuren: Arabonsäure, Xylonsäure u. s. w. von der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}.\text{OH})_3\text{COOH}$ .

Die eigentlichen Zucker (Hexosen) weisen vier asymmetrische C.-Atome auf und müssen daher in 16 isomeren Formen existiren, welche sich auf 8 Typen vertheilen. Allgemein ausgedrückt werden für  $n$  asymmetrische Kohlenstoffatome  $2^n$  Stereoisomere verlangt.

Auch der Begriff der Racemie ist in den letzten Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; ohne auf eine Auseinandersetzung dieses schwierigen Problems einzugehen, sei nur auf das von Walden beobachtete Phänomen der „Autoracemisierung“ hingewiesen: der active Brombernsteinsäure-ester  $\text{COOR}.\text{CH}.\text{Br}.\text{CH}_2\text{COOR}$  geht beispielsweise allmählich und spontan unter Einbuße seiner Aktivität in die inactive Form über. Etwas Ähnliches ist neuerdings bei activen Verbindungen beobachtet worden, die

ihr Drehungsvermögen nachweislich der Gegenwart eines asymmetrischen Sticksstoffatoms verdanken (s. u.); auch hier tritt leicht spontane Racemisierung ein, und zwar in chloroformischer Lösung schon beim Erwärmen während weniger Minuten; selbst bei Ausschluss von Licht und Luft und Wärme wird die betreffende Substanz innerhalb dreier Tage inaktiv.

Die früher von van't Hoff discutirte Frage, ob jede Gruppendifferenz am asymmetrischen C.-Atom — also auch diejenige zwischen Halogen und Wasserstoff — genüge, um Aktivität zu veranlassen, ist durch die Untersuchungen von Le Bel und Walden im bejahenden Sinne beantwortet worden: wir kennen jetzt eine ganze Reihe von activen Halogenderivaten, wie die d- und l-Chlor-(Brom)bernsteinsäure u. a.

Von praktischer Bedeutung ist ein neues, die Drehungsgrösse steigerndes Mittel, das Uranylinitrat. Manche Oxysäuren, wie die active Äpfelsäure, besitzen bekanntlich ein sehr geringes von der Natur des Lösungsmittels und der Concentration abhängiges Rotationsvermögen, das optische Untersuchungen ausserordentlich erschwert. Das Uranylinitrat besitzt nun bei Gegenwart von Alkali die wertvolle Eigenschaft, die Drehung ausserordentlich zu erhöhen, bei der Äpfelsäure z. B. um das Fünfhundertfache des ursprünglichen Betrages; hierbei bleibt die Richtung der Ablenkung unverändert. Die specifische Drehung der käuflichen l-Äpfelsäure beträgt in wässriger Lösung (13 g auf 100 ccm)  $[\alpha]_D = -0,77 - \pm 0^0$  1 ccm dieser Lösung +  $\frac{1}{2}$  ccm KOH-Lauge (10,8 g auf 100 ccm) + 1 ccm Uranylinitratlösung (40 g auf 100 ccm) auf 20 ccm verdünnt hat schon  $[\alpha]_D = -139^0$ .

Das Maximum der Drehung wird erhalten, wenn auf 1 Mol. Äpfelsäure ca. 4 Mol. Kalhydrat und 1—4 Mol. Uranylinitrat  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}]$  angewendet werden;  $[\alpha]_D$  ist dann =  $-475^0$ .

Das Resultat seiner diesbezüglichen Untersuchungen fasst P. Walden\*) in folgenden Sätzen zusammen:

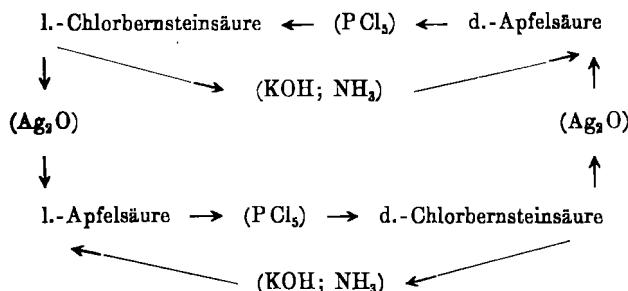
1. Alkalische Uranylsalzlösung ruft sowohl in wässrigen als auch in alkoholischen Lösungen eine erhebliche Steigerung der Drehung optisch-activer Säuren hervor;
2. die Steigerung ist gebunden an das gleichzeitige Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe in der Säure, — sie ist 3. am höchsten, wenn auf ein Moleköl der Oxysäure mindestens eine Moleköl Uranylsalz und die zur Neutralisirung der Carboxylgruppen, sowie der mit

\*) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2884 ff. (1897).

diesem Uranylrest verbundenen Säuremenge erforderliche Quantität Alkali (d. h. ca. 4 Moleküle) vorhanden sind.

Die Ursache des Phänomens ist wohl in Anlehnung an das ähnliche Verhalten von Borsäure und Antimonverbindungen in der Bildung von complexen, und zwar von ringförmigen<sup>3)</sup> Salzen der Oxsäuren mit dem Uranyl zu suchen.

Die werthvollen Eigenschaften des Uranyl-nitrates für optische Zwecke ermöglichen z. Th. die interessanten, jeglicher Erklärung spottenden Beobachtungen Walden's über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden; es gelingt nämlich, ohne zu racemisiren und darauf zu spalten, mit der activen Äpfelsäure folgenden „optischen Kreislauf“ durchzuführen\*).



Zur Erläuterung dieses Schemas diene Folgendes:

Ausgehend von der Links-Äpfelsäure erhält man durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  eine Rechts-Chlorbernsteinsäure; ebenso aus Rechts-Äpfelsäure eine Links-Chlorbernsteinsäure. Nun kann man durch Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl wieder zu den entsprechenden Äpfelsäuren gelangen; der optische Effect ist aber ein total verschiedener, je nachdem man für diese Umsetzung Silberoxyd (Silbercarbonat) oder Kalihydrat verwendet, indem die Drehungsrichtung nicht geändert erscheint, d. h. diejenige der activen Halogensäure ist, wenn durch Silberoxyd hydroxylirt wird, dagegen sich umkehrt, wenn die Einführung der Hydroxyle durch Kalihydrat geschah.

Dem Kalhydrat analog wirkt Ammoniak: aus Links-Brom (Chlor)-Bernsteinsäure entsteht Rechts-Aminobernsteinsäure, welche bei der Verseifung Rechts-Äpfelsäure giebt; ebenso lässt sich die Rechts-Chlorbernsteinsäure durch die Links-Aminobernsteinsäure hin-

3) Ringsysteme wirken stets steigernd auf das Rotationsvermögen, eine Erscheinung, die u. a. in der Santoninengruppe sehr ausgeprägt ist; vergl. E. Wedekind, Die Chemie und Pharmakologie der Santoninengruppe, Pharm. Ztg. 1901, No. 60.

<sup>4)</sup> Vergl. u. a. Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1855 (1899).

durch in Links-Äpfelsäure umwandeln. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf die activen Halogenbernsteinsäuren erhält man hingegen Äpfelsäuren mit demselben Vorzeichen.

Was den numerischen Werth des Drehungsvermögens betrifft, so sei erwähnt, dass die neuere Forschung eine Abhängigkeit desselben von den Massen der vier an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radicale (sog. Asymmetrieproduct) nicht anerkennt; „wie das Vorhandensein der optischen Aktivität selbst eine Erscheinung von rein constitutivem Charakter ist, so wird auch die Grösse der Aktivität wesentlich durch constitutive Factoren (Natur der Radicale, Bindungsart, Stellung u. s. w.) bedingt<sup>5)</sup>.“

Alle bis vor Kurzem bekannt gewordenen optisch activen Substanzen verdanken ihr Drehungsvermögen einem asymmetrischen Kohlenstoffatom; ob auch andere Elemente analoge Erscheinungen aufweisen, war eine offene Frage. Die Darstellung von inaktiven, isomeren, asymmetrischen Stickstoffverbindungen<sup>6)</sup> veranlasste W. J. Pope<sup>7)</sup> in Gemeinschaft mit Peachey und Harwey eine starke active Säure, die d-Camphersulfosäure, die sich schon bei anderen schwierigen Activirungsproblemen bewährt hatte, zur Spaltung eines solchen Ammoniumsalzes zu verwenden, und zwar unter Ausschluss von Wasser und hydroxylhaltigen Lösungsmitteln. Es gelang ihnen, die viel umstrittene<sup>8)</sup> Frage nach der Aktivität des asymmetrischen Stickstoffs (fünf verschiedene Radicale) im bejahenden Sinne zu beantworten: die Salze des  $\alpha$ -Benzylallylmethylphenylammoniums

(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>) (CH<sub>3</sub>) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) N · OH  
 existieren in optischen Antipoden (Jodide  $[\alpha]_D = + 55^\circ$  und  $- 53,4^\circ$ , Bromide  $[\alpha]_D = + 64,1^\circ$  und  $- 65^\circ$ ). Die beiden activen Bromide dieses asymmetrischen Ammoniumsalzes krystallisiren in enantiomorphen Formen, woraus hervorgeht, dass das Pasteur'sche Gesetz über die Beziehungen von optischer Aktivität und Enantiomorphie nicht nur für Verbindungen des asymmetrischen Kohlenstoffs, sondern auch für solche Körper gilt, die ihr optisches Drehungsvermögen der Gegenwart eines asymmetrischen Stickstoffatoms verdanken. Die Aktivität erhält sich bemerkenswerther Weise auch in

5) P. Walden, Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Forschung (Rückblicke und Ausblicke), Naturw. Rundsch. XV, No. 12—16 (1900).

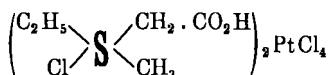
<sup>6)</sup> Vergl. E. Wedekind, Berichte der deutsch. chemischen Ges. **32**, 517 ff. (1899).

<sup>1)</sup> Vergl. Transactions of the Chemical Society 77, 1127 ff. (1899) und 79, 828 ff. (1901).

<sup>8)</sup> Vergl. Le Bel, Compt. rend. **112**, 724 und **129**, 543; W. Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 560 (1899) und E. Wedekind, ibid. 722.

den Doppelsalzen der Jodide mit Quecksilberjodid, was für die Anschauung über die Valenzstufen des Stickstoffes von Wichtigkeit ist. Das inactive Bromid, ebenso das Jodid sind als sog. pseudoracemische Verbindungen zu betrachten.

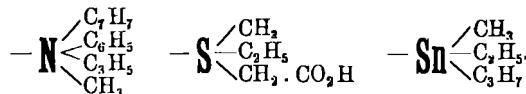
Mit Hülfe der d-Camphersulfosäure bez. der Bromcamphersulfosäure gelang es nun, auch asymmetrische organische Verbindungen des vierwerthigen Schwefels zu activiren: das d-Methyläthylthetinplatinchlorid



hat die specifische Drehung  $[\alpha]_D = + 4,6^0$ .

Noch überraschender ist jedenfalls die Thatsache, dass ein anderes anorganisches Element, von dem asymmetrische Derivate bisher überhaupt noch nicht bekannt waren, das Zinn, in optischen Antipoden erhalten werden kann<sup>9).</sup>

Aus diesen wichtigen neueren Beobachtungen ist zu folgern, dass der asymmetrische vierwerthige Schwefel, sowie das vierwerthige Zinn und der fünfwerthige Stickstoff als Centrum der Aktivität fungiren können, genau wie das asymmetrische Kohlenstoffatom. Von Interesse ist, dass die neuen activen Elemente in ihren bisher isolirten Verbindungen Elektrolyte sind, in welchen der Säurerest direct mit dem asymmetrischen Atom verknüpft ist; es handelt sich um folgende optisch-active Kationen:



Die merkwürdige Thatsache der Existenz von asymmetrischen Atomen mit freien Valenzen (Ionen) scheint die Neigung zur Autoreracemisirung zu bedingen.

Pope und Peacheay verallgemeinern ihre Versuchsresultate durch die Annahme, dass die vierwerthigen Elemente C, Si, Ti, Zr, Ce, Th, Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te, Cr, Mo, W und U der Gruppen IV und VI und die fünfwerthigen Elemente N, P, V, Nb, As, Sb und Bi der Gruppe V des periodischen Systems ihre Valenzen im dreidimensionalen Raum vertheilen, und so als Centren der optischen Aktivität wirken können.

Schliesslich sei erwähnt, dass zu den bekannten Spaltungsmethoden — zur Gewinnung optisch-active Körper — eine neue hinzugekommen ist: W. Marckwald activirt racemische Säuren durch fractionirte Veresterung in einem asymmetrischen Medium,

also mit activen Alkoholen; z. B. liefert i-Mandelsäure mit l-Menthol active Links-Säure<sup>10).</sup>

Unsere Kenntnisse über die Beziehungen der optischen Isomerie zu Nachbargebieten, namentlich zur Physiologie haben sich sehr erweitert: von den beiden Asparaginen schmeckt das eine süß, das andere fad; in der Terpenreihe fanden Tiemann und Schmidt, dass allgemein die optisch-active Modificationen stärker riechen, als die entsprechenden racemischen Formen. Die auswählende Thätigkeit der Mikroorganismen, besonders der Schimmelpilze auf Lösungen vieler spaltbarer Kohlenstoffverbindungen ist seit Pasteur's Entdeckung bekannt und als Spaltungsmethode auf das Mannigfachste ausgenutzt worden. Den schöpferischen Arbeiten von E. Fischer und seinen Schülern in der Zuckergruppe verdanken wir ferner die wichtigen Beobachtungen über das Hefeenzym und das Emulsin, welche die feinsten stereo-chemischen Differenzen zu unterscheiden vermögen: „Enzym und Object müssen wie Schloss und Schlüssel zu einander passen, um eine chemische Wirkung aufeinander auszuüben“ (Fischer). Interessante Perspektiven eröffneten die Versuche von Hill, welcher zum ersten Mal ein Ferment nicht zum Abbau, sondern zum Aufbau benutzte: ihm gelang die Synthese der optisch-active Maltose bez. Isomaltose aus ihrem Spaltungsproduct, der Glucose mit Hülfe des Maltase-fermentes. Ob dieses Resultat zur Lösung des interessanten Problems führen wird, optisch-active Körper, namentlich solche, die uns die Natur bietet, direct aufzubauen, muss die Zukunft lehren.

Theoretische Erwägungen — besonders solche aus der Gleichgewichtslehre — können uns tatsächlich auf derartige Erfolge Hoffnung machen. Van't Hoff, der schon so Manches in der chemischen Wissenschaft mit Seherblick vorausgesehen hat, äusserte sich vor einiger Zeit über dieses Problem folgendermaassen:

„Die Frage ist berechtigt, ob Bildung von Zucker aus Kohlensäure und Alkohol unter Einfluss der Zymase beim Überschreiten eines Grenzgegendruckes der Kohlensäure stattfindet, und ob nicht auch das Trypsin im Stande ist, unter Umständen, durch die Gleichgewichtslehre gegeben, Eiweiss zu bilden aus den Spaltproducten, die es selber bildet?“

Wie dem auch sein möge, auf dem Gebiete der optischen Isomerie und der ange-

<sup>9)</sup> Proceedings of the Chemic. Soc. 16, 42, 116 (1900).

<sup>10)</sup> Vergl. W. Marckwald und McKenzie, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2130 (1899); 33, 208 (1901).

wandten Stereochemie werden die Fermente und Mikroorganismen, die ein so vorbildliches Verständniss für chemische Vorgänge bez. für die Einleitung derselben besitzen, auch fernerhin eine führende Rolle spielen.

### Ueber die Haltbarkeit von Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat als Titersubstanzen.

Von Dr. Dupré jun. und A. von Kupffer.

In der „Chemiker-Zeitung“ 25, 900 schlägt Wagner die Einführung einheitlicher Titersubstanzen vor, u. a. Kaliumtetroxalat als Titersubstanz für alkalimetrische und oxydimetrische Zwecke, Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat als Titersubstanzen für oxydimetrische Zwecke. Ersteres Salz empfiehlt er deshalb ganz besonders, weil es sich sowohl alkalimetrisch wie acidimetrisch bestimmen lässt. Wir haben beide Titersubstanzen ganz besonders auf ihr Verhalten beim Aufbewahren geprüft, worüber in der über diesen Gegenstand bereits veröffentlichten Literatur wenig zu finden war. Kaliumtetroxalat hat bereits Meinecke<sup>1)</sup> untersucht und gefunden, dass sich dieses Salz nur durch mehrfaches Umkrystallisiren und wochenlanges Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig chemisch rein darstellen lasse, ohne nähere Angaben über die Haltbarkeit des Salzes zu machen.

Sörensen empfiehlt<sup>2)</sup> Natriumoxalat als ein leicht chemisch rein darstellbares und auch luftbeständiges Salz, ohne jedoch die Luftbeständigkeit des letzteren mit Zahlen zu belegen.

Um festzustellen, ob beide Salze die an eine Titersubstanz zu stellende Forderung der Haltbarkeit besitzen, haben wir eine Reihe von guten Handels- und selbsthergestellten Präparaten in bestimmten Zwischenräumen untersucht.

Die von uns benutzte Permanganatlösung stellten wir nach Treadwell<sup>3)</sup> mit elektrolytisch gefälltem Eisen ein.

Die Methode ist etwas Zeit raubend, liefert aber ausgezeichnete Resultate. Das elektrolytisch gefällte Eisen zeigte nach dem Abspülen mit Wasser, Alkohol und Äther eine gleichmässig graue, vollständig oxydationsfreie Farbe und löste sich klar in Schwefelsäure. Bei den nachherigen Titrationen wurden möglichst dieselben Bedingungen wie bei der Titerstellung innegehalten. Benutzt wurde eine Schwefelsäure 1:3 und bei c. 40°C. titriert.

Die Prüfung der Salze geschah zum Theil alkalimetrisch, wobei Phenolphthalein das eine Mal in der Kälte, das andere Mal in der Wärme als Indicator diente. Die benutzte Normalsäure war mit chemisch reiner Soda eingestellt, die Normallauge kohlensäurefrei; von Zeit zu Zeit wurden sämmtliche Normallösungen controlirt.

Kaliumtetroxalat No. 4 und 5 stellten wir her nach der Vorschrift von Kraut<sup>4)</sup> durch Vermischen einer heissgesättigten Lösung von Kaliumoxalat mit der berechneten Menge einer heissgesättigten Oxalsäurelösung und Reinigen des erhaltenen Productes durch Umkrystallisiren, Natriumoxalat 7 durch Aufeinanderwirken heißer Lösungen chemisch reiner Soda und chemisch reiner Oxalsäure, heißer Lösungen, um die Bildung des sauren Salzes zu vermeiden.

No. 1—5 Kaliumtetroxalate. No. 6—7 Natriumoxalate. No. 1, 2, 3 und 6 sind Handelsprodukte; No. 4, 5 und 7 selbsthergestellte Präparate.

	oxydim.	alkalim.
		No. 1.
	99,11 Proc.,	
nach 24 Tg.	98,99 -	nach 29 Tg. 98,88 Proc.
- 39 -	98,99 -	- 50 - 98,88 -
- 60 -	98,68 -	
		No. 2.
	100,75 Proc.,	
nach 25 Tg.	100,36 -	nach 29 Tg. 100,41 Proc.
- 60 -	99,99 -	- 50 - 100,41 -
		No. 3.
	98,99 Proc.,	
nach 24 Tg.	98,74 -	nach 29 Tg. 98,88 Proc.
- 39 -	98,74 -	- 50 - 98,88 -
- 60 -	98,61 -	
		No. 4.
	99,73 Proc.,	
nach 25 Tg.	98,74 -	
- 49 -	98,60 -	nach 50 Tg. 98,71 Proc.
- 64 -	97,99 -	
- 85 -	97,99 -	
		No. 5.
	99,36 Proc.,	
nach 15 Tg.	99,36 -	nach 5 Tg. 99,56 Proc.
- 35 -	99,36 -	- 27 - 99,56 -
		No. 6.
	99,30 Proc.,	
nach 23 Tg.	99,30 -	
- 38 -	99,24 -	
- 59 -	99,11 -	
		No. 7.
	99,36 Proc.,	
- 15 -	99,36 -	
- 35 -	99,36 -	

Beide Titersubstanzen, Kaliumtetroxalat und Natriumoxalat sind, wie aus dem angeführten Zahlenmaterial ersichtlich, schwierig chemisch rein darzustellen; weder Handels- noch selbsthergestellte mehrfach umkrystallisierte Präparate erreichen den erforderlichen

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1895, 1.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chemie 36, 639.

<sup>3)</sup> Treadwell B. II S. 68.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 126, 629.