

metrisch zu bestimmen gestatten würden. Die von vorn herein so wahrscheinliche Isomorphie der beiden analog zusammengesetzten Verbindungen muss daher als vorläufig offne Frage angesehen werden.“

Wir sind mit der Darstellung ähnlicher Verbindungen von drei-werthigen Elementen mit Halogenen beschäftigt.¹⁾

Berlin. Auorg. Lab. d. techn. Hochschule.

490. Aimé Pictet: Ueberführung der Fumarsäure in Maleinsäure.
(Eingegangen am 25. November; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Maleinsäure geht bekanntlich mit grosser Leichtigkeit in ihr Isomeres, die Fumarsäure, über; man besass aber bis jetzt kein Mittel, die Umwandlung in entgegengesetztem Sinne zu bewirken. Es war daher sehr wünschenswerth, ein Verfahren zu finden, welches ermöglicht hätte, die Fumarsäure, welche das Hauptprodukt der trockenen Destillation der Aepfelsäure (70 pCt.) bildet, in die dabei in viel geringerer Menge (20 pCt.) entstehende Maleinsäure überzuführen. Folgende Beobachtung zeigt nun einen Weg, um dieses Ziel auf indirekte Weise zu erreichen.

Wird Fumarsäure mit viel Wasser bei 150—200° erhitzt, so verwandelt sie sich, nach der Angabe von Jungfleisch²⁾, in Aepfelsäure. Ich habe den Versuch wiederholt und beobachtet, dass diese Aepfelsäure, wie die natürliche Linksäpfelsäure, sich bei der trockenen Destillation in Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure zerlegt. Man kann also auf diese Weise den ganzen Rückstand von Fumarsäure, welcher bei der Destillation der natürlichen Aepfelsäure zurückbleibt, durch wiederholte Behandlung mit Wasser und Destillation vollständig in Maleinsäure überführen.

Die Aepfelsäure aus Fumarsäure bleibt nach Eindampfen der klaren, kaum gelblichen wässerigen Lösung als ein dicker Syrup zurück, welcher im Exsiccator bald fest wird. Sie ist optisch inaktiv, an feuchter Luft nicht zerfliesslich, und krystallisiert viel leichter als die gewöhnliche Linksäpfelsäure. Sie schmilzt bei 105—108°; höher erhitzt zersetzt sie sich bei ungefähr 135°, und liefert Maleinsäureanhydrid und Wasser, welche überdestilliren, während Fumarsäure in der Retorte zurückbleibt. Die aus dem Anhydrid erhaltene Maleinsäure besitzt alle Eigenschaften der Säure aus Linksäpfelsäure. Das Verhältniss der Ausbeuten der beiden isomeren Säuren scheint das-

¹⁾ Ich beabsichtige, die Einwirkung des Arsenjodurs auf organische Verbindungen zu studiren. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte XII, 370.

selbe zu sein wie bei der trockenen Destillation der gewöhnlichen Aepfelsäure.

Diese Eigenschaften der so gewonnenen inaktiven Aepfelsäure beweisen ihre Identität mit der, welche Pasteur¹⁾ aus inaktiver Asparaginsäure und Kekulé²⁾ aus Monobrombernsteinsäure erhielten; sie ist dagegen von der, welche Loidl³⁾ durch Erhitzen der Fumarsäure mit Natriumhydroxyd bei 100° darstellte, verschieden. Es ist in der That höchst wahrscheinlich, dass zwei Modifikationen der inaktiven Aepfelsäure, entsprechend der Traubensäure und der inaktiven Weinsäure, existiren müssen.

Ein Versuch, die beschriebene Säure mittelst Cinchonin in Rechts- und Linksaepfelsäure zu spalten, gab ein negatives Resultat. Durch fraktionirte Krystallisation war es nicht möglich, zwei verschiedene Körper abzuscheiden; die wässerige Lösung lieferte beim Eindampfen nur ein und dasselbe Cinchoninsalz, welches bei 135—140° schmolz, in wässriger Lösung das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = +141.03 \text{ bis } 145.22 \quad (c = 2.24 \text{ bis } 3.3)$$

besass, und nach Zersetzung durch Ammoniak inaktive Aepfelsäure regenerirte.

Genf, Universitätslaboratorium, den 21. November 1881.

491. G. Lunge: Ueber die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration.

(Eingegangen am 2. December.)

Nach Marignac schmilzt reine Schwefelsäure, SO_4H_2 (gewöhnlich als Monohydrat bezeichnet) bei +10.5°; die stärkste, durch Abdampfen oder Kochen erhaltene Säure, welche 98—99 procentiges Monohydrat enthält (solche Säure gelingt es nur sehr selten durch Abdampfen darzustellen), soll Krystalle des Monohydrats beim Abkühlen unter 0° abscheiden, jedoch meist weit unter diesen Punkt abgekühlt werden können, ehe irgend eine Abscheidung eintritt. Allgemein bekannt ist es, dass die gewöhnliche stärkste Schwefelsäure des Handels, von 66° Baumé, welche 95—96 pCt. Monohydrat enthält, selbst bei sehr starker Abkühlung durch eine Kältemischung nicht zum Gefrieren gebracht werden kann. Dagegen krystallisiert wiederum das sog. zweite Hydrat, $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei +8° und diese Erscheinung wird oft genug in der Praxis wahrgenommen. Säuren, welche sich dieser Zusammensetzung nähern (das zweite Hydrat enthält 84.5 pCt. SO_4H_2 und hat ein Volumgewicht von 1.778 = 63.2° Baumé), können im

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 84, p. 47.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 24.

³⁾ Diese Berichte IX, 926 und XI, 1244.