

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

Diese Eigenschaften der so gewonnenen inaktiven Aepfelsäure beweisen ihre Identität mit der, welche Pasteur<sup>1)</sup> aus inaktiver Asparaginsäure und Kekulé<sup>2)</sup> aus Monobrombernsteinsäure erhielten; sie ist dagegen von der, welche Loidl<sup>3)</sup> 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 Linksäpfelsäure zu spalten, gab ein negatives Resultat. Durch fraktionirte Krystallisation war es nicht möglich, zwei verschiedene Körper abzuscheiden; die wässrige Lösung lieferte beim Eindampfen nur ein und dasselbe Cinchoninsalz, welches bei 135—140° schmolz, in wässriger Lösung das Drehungsvermögen

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

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,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (gewöhnlich als Monohydrat bezeichnet) bei  $+10.5^\circ$ ; 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  $0^\circ$  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 krystallisirt wiederum das sog. zweite Hydrat,  $\text{SO}_4\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ , bei  $+8^\circ$  und diese Erscheinung wird oft genug in der Praxis wahrgenommen. Säuren, welche sich dieser Zusammensetzung nähern (das zweite Hydrat enthält 84.5 pCt.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und hat ein Volumgewicht von  $1.778 = 63.2^\circ$  Baumé), können im

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 34, p. 47.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 24.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 926 und XI, 1244.

Winter, dem Froste ausgesetzt, die Ballons sprengen. Bekanntlich bewirken schon geringe Beimengungen fremder Körper, hier also einerseits Wasser, andererseits stärkere Säure, oft erhebliche Erniedrigungen von Gefrierpunkten, und es schien daher von Interesse, dieselben für Schwefelsäuren von verschiedener Stärke durch den Versuch festzustellen.

Die betreffenden Versuche habe ich (mit freundlicher Assistenz von Hrn. R. Schock) in einer Kältemischung aus 3 Theilen Eis und einem Theile Kochsalz angestellt, in welcher das Thermometer auf  $-20^{\circ}$  sank.

Die erste Ausscheidung von Krystallen erforderte meist längere Abkühlung; wenn sie aber einmal eingetreten war, so erfolgte sie viel leichter und stets bei derselben Temperatur, auch wenn die Krystalle vorher durch Erwärmen auf  $30^{\circ}$  vollständig geschmolzen worden waren. Als Gefrierpunkt wurde die Temperatur angesehen, bei der in mehrfach wiederholten Versuchen die ersten Krystalle auftraten. Während, mit Ausnahme des ersten Males, diese Temperatur in fast allen Fällen constant war, liess sich der Schmelzpunkt der Krystalle mehrfach nicht genau feststellen, da das Thermometer in regelmässigem Steigen blieb; wo derselbe also höher als der Gefrierpunkt ist, kann man den beobachteten Zahlen nicht dieselbe Genauigkeit beimesen.

Das Thermometer war natürlich corrigirt; die Volumgewichte wurden mittelst einer Mohr-Westphal'schen Waage bestimmt und für  $15^{\circ}$  corrigirt, letzteres nach einer Tabelle, welche auf Grund von (noch nicht veröffentlichten) Versuchen von Schaeppi berechnet worden war. Die Baumé-Grade wurden nach dem rationellen Araeometer  $\left(d = \frac{144.3}{144.3 - n}\right)$  daraus berechnet. Die Resultate waren folgende:

| Spec. Gewicht<br>bei $15^{\circ}$ | Grad<br>Baumé | Gefrierpunkt              | Schmelzpunkt   |
|-----------------------------------|---------------|---------------------------|----------------|
| 1.671                             | 58            | flüssig bei $-20^{\circ}$ | —              |
| 1.691                             | 59            | -                         | —              |
| 1.712                             | 60.05         | -                         | —              |
| 1.727                             | 60.75         | $-7.5^{\circ}$            | $-7.5^{\circ}$ |
| 1.732                             | 61.0          | $-8.5$                    | $-8.5$         |
| 1.749                             | 61.8          | $-0.2$                    | $+4.5$         |
| 1.767                             | 62.65         | $+1.6$                    | $+6.5$         |
| 1.790                             | 63.75         | $+4.5$                    | $+8.0$         |
| 1.807                             | 64.45         | $-9.0^1)$                 | $-6.0$         |
| 1.822                             | 65.15         | flüssig bei $-20^{\circ}$ | —              |
| 1.842                             | 66            | -                         | —              |

<sup>1)</sup> In diesen Falle schwankten die verschiedenen Beobachtungen des Gefrierpunktes stark, zwischen  $-12$  und  $-6^{\circ}$ .