

Erste Abtheilung.

Von den Pflanzenstoffen.

Die Pflanzenstoffe zerfallen in drei Classen: Säuren, Basen und neutrale Körper*). [Es müssen jedoch in letzterer Abtheilung mehrere unzweifelhaft saure und basische Körper abgehandelt werden, um sie nicht von ihren Radikalen zu trennen. Es sind jedoch nur solche, welche für sich nicht wohl als Säuren oder Basen erkannt werden können].

Erste Classe.

Pflanzensäuren.

Man kann diese füglich eintheilen in 1) flüchtige; 2) fixe, von denen mehrere in der Hitze Brenzsäuren (*pyracids*, *acides pyrogénés*) liefern; 3) fette Säuren, aus Oelen und Fetten durch Verseifung gewonnen; 4) unvollständig gekannte Säuren; 5) zusammengesetzte Säuren, aus einem vegetabilischen Radikal und einer Säure bestehend.

*) THOMSON nimmt noch eine Classe an, welche er *intermediate bodies* nennt und wohin er Aether, Aldehyd, Holzgeist, Farbstoffe, Oele, Kampher, Harze und Gummiharze rechnet, während die Benzoylreihe, die Amide, die Zucker u. s. w. zu den *neutral principles*, kommen. Uns wollte der Grund des Verfassers, dass diese Körper fähig wären, mit andern bestimmte Verbindungen einzugehen, in sofern nicht einleuchten, als diess auch Zucker, Stärkmehl u. s. w. thun, viele der hierher gezogenen Körper aber nicht. Dass die alte, beibehaltene, Eintheilung nicht mehr genügt, ist sehr wahr, es scheint aber gewagt, bei dem jetzigen bewegten Zustande der organischen Chemie eine neue systematische Eintheilung zu versuchen, welche das nächste Jahr kaum mehr gelten würde. Die verwandten Gruppen kann man ja überall vereinigen.

Ann. des Uebers.

C a p i t e l I.

Flüchtige Säuren.

1) Oxalsäure, (Kleesäure, *acidum oxalicum*, *oxalic acid*, *acide oxalique* *), \bar{O} .

[VON SCHEELE entdeckt, kommt fertig gebildet vor in den Kichererbsen (*Cicer arietinum*) und zwar frei; an Kali gebunden im Sauerklee (*Oxalis acetosella*); an Kalk gebunden in vielen Lichenen. Dass sie in den Harnsteinen und auch sonst im Thierreiche, in der Regel an Kalk gebunden, vorkommt, ist bekannt. Sie entsteht aber auch künstlich, besonders in folgenden Fällen: durch Zersetzung des bei der Kaliumbereitung gewonnenen Kohlenoxydkaliums in Wasser; durch Behandlung der meisten organischen Substanzen mit Salpetersäure, vorzüglich Zucker, Stärkmehl, Holz u. s. w., bei zu grosser Menge Salpetersäure entsteht Kohlensäure; durch Einwirkung von Aetzkali auf Holzfaser, Zucker, Stärkmehl und mehrere andere organische Substanzen unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Essigsäure oder bei stickstoffhaltigen Körpern von Cyan und Ammoniak.

Man stellt die Säure dar entweder aus Kleesalz (doppelt oxalsaurem Kali) dadurch, dass man es durch kohlensaures Kali in einfach oxalsaures Kali verwandelt, letzteres durch in Wasser aufgelösten krystallisirten Bleizucker zersetzt, aus dem gefällten oxalsaurem Bleioxyd aber die Oxalsäure durch verdünnte Schwefelsäure isolirt — oder auch dadurch, dass man Zucker mit 6 Theile verdünnter Salpetersäure von 1,12 sp. Gewicht digerirt, bis kein Stickstoffoxydgas mehr entweicht, und dann die Auflösung zur Krystallisation verdampft. Von der im letzteren Falle zugleich gebildeten Zuckersäure muss man die Oxalsäure durch öfteres Krystallisiren reinigen.

Die krystallisirte Oxalsäure bildet zusammengehäufte Prismen oder dicke Tafeln, je nachdem sie schneller oder langsamer krystallisirt. Diese Krystalle enthalten 3 Atome Wasser; an der Luft zerfallen sie zu einem weissen Pulver, welches noch 1 Atom Wasser enthält, so dass man die Oxalsäure im wasserfreien Zustande nicht kennt. Bei ihrer Verbindung mit Bleioxyd lässt die Säure aber alles Wasser fahren. Die Oxalsäure ist sehr intensiv sauer, unter allen organischen Säuren die kräftigste; sie löst sich bei gewöhnlicher

*) Der Verfasser verweist hier auf sein Handbuch der anorganischen Chemie und führt nur einige neuere Beobachtungen an; daher ist das Fehlende möglichst kurz ergänzt worden. Anm. des Uebersetzers.

Temperatur in ungefähr 8 Theilen Wasser, in der Siedhitze aber in jedem Verhältnisse. Auch in Alkohol ist sie auflöslich. Die wässrige Lösung verändert sich an der Luft nicht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 98° , giebt dann Wasser ab, und zersetzt sich bei 154° auf ähnliche Art, wie sogleich angegeben werden wird. Die verwitterte Säure lässt sich bis 165° erhitzen ohne sich zu zersetzen. Bei 170° sublimirt sie grösstentheils unzersetzt. Bei starker Erhitzung in offenen Gefässen soll sie sich nach BERZELIUS mit einer dünnen Lage feiner wasserfreier Krystalle bedecken, welche aber an der Luft ihr Wasser bald wieder aufnehmen. Bei 188° zerfällt die Oxalsäure nach GAY-LUSSAC fast vollständig in Ameisensäure und ein Gemenge von 5 Vol. Kohlenoxyd und 6 Vol. Kohlensäure. Durch Einfluss oxydirender Körper wird die Kleesäure in Kohlensäure übergeführt; dabei wird der oxydirende Körper, wenn er ein edles Metalloxyd ist, vollständig reducirt. Trocknes Chlorgas (und ähnlich Brom) wird nach DOEBEREINER von der Oxalsäure absorbirt; es entsteht eine weisse Masse, welche durch Wasser in Salzsäure und Kohlensäure übergeht. — Concentrirte Schwefelsäure mit krystallisirter oder verwitterter Oxalsäure auf $100-106^{\circ}$ erwärmt, zersetzt dieselbe unter Bindung des Wassers in gleiche Vol. Kohlenoxyd und Kohlensäure. Findet dabei eine Schwärzung der Masse Statt, so war die Oxalsäure nicht rein. Erwärmt man Oxalsäure mit Kalihydrat, so bilden sich gleiche Atome von kohlensaurem und ameisensaurem Kali. Kalium verbrennt bei Erwärmung mit Oxalsäure unter Abscheidung von Kohle zu kohlensaurem Kali.

Hiernach bestände die Oxalsäure, wie sie in Verbindung mit Bleioxyd vorkommt, aus C_2O_3 (66,24 O, 33,76 H), ohne Wasserstoff, Atomgewicht = 452,87; die verwitterte Säure wäre $C_2O_3 + H_2O$, die krystallisirte $C_2H_2 + 3H_2O$. DULONG hat auf diese Säure zuerst die später von LIEBIG weiter entwickelte Ansicht angewendet und die verwitterte Säure als $C_2O_4 + H_2$ angesehen, so dass das Bleioxydsalz $C_2O_4 + Pb$ wäre. — Hier kann erwähnt werden, dass DOEBEREINER den Namen kohlige Säure, GAY-LUSSAC Unterkohlensäure vorgeschlagen haben.

Die Säure bildet mit allen Basen Salze und zwar neutrale und saure. Mit Ausnahme der alkalischen, sind alle einfach oxalsauen Salze in Wasser unauflöslich — aber in Sa'petersäure löslich. Sie enthalten meistens Wasser (das Bleisalz nicht), welches sie mit Ausnahme des Kalk- und Barytsa'zes bei 100° abgeben. In der Hitze verhalten sie sich verschieden; ist die Basis fähig, Kohlensäure in der Hitze zurückzuhalten, so entweicht Kohlenoxyd und ein kohlensaures Salz bleibt zurück; ist diess nicht der Fall, so entweicht auch die Kohlensäure und nur die Basis bleibt übrig; ist endlich die Basis eine leicht reducibare, so entweicht nur Kohlensäure und Metall wird zurückgelassen. Am unlöslichsten sind das Kalk- und Blei-Salz, beide von weisser Farbe; man bedient sich daher auch auflöslicher Kalksalze, um die

Oxalsäure zu erkennen und abzuscheiden. Das oxalsäure Ammoniak liefert beim Erhitzen Oxamid, von welchem in der dritten Abtheilung die Rede sein wird. — Wegen der Schwerlöslichkeit oxalsaurer Salze vermag die Oxalsäure manche Verbindung zu zersetzen, von der man es nicht glauben sollte; so z. B. nach neueren Beobachtungen von DOEBEREINER und KOBELL das Chlornatrium*).

2) Krokonsäure (*acid. croconicum*) C_5O_4 .

3) Rhodizonsäure (*acid. rhodizonicum*) C_3O_5 ?

4) Honigsteinsäure (*acid. melliticum*) C_6O_3 .

[Diese drei Oxydationsstufen des Kohlenstoffs pflegen ebenfalls in der anorganischen Chemie abgehandelt zu werden — wohin wenigstens die beiden ersten nach Abstammung und Natur unzweifelhaft gehören. Da sie eine besondere praktische Wichtigkeit nicht haben, liegt auch kein Grund vor, sie hier einzuschieben. Es genüge die Bemerkung, dass LIEBIG und PELOUZE neuerdings auf die Honigsteinsäure zuerst die in der Einleitung auseinandergesetzte Ansicht angewendet und sie als $C_4O_4 + H_2$, ganz analog der DULONGSchen Annahme über die Oxalsäure angesehen haben.]

Ameisensäure (*formic acid, acide formique, acidum formicum*. Formylsäure, Amylonsäure, Pyrogensäure. Fo.)

[Diese flüchtige Säure kommt neben Aepfelsäure gebildet in den Ameisen vor. Man stellt sie daher leicht dar, wenn man zerquetschte Ameisen mit Wasser destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Kali sättigt, zur Trockniss verdampft und den Rückstand durch Destillation mit Schwefelsäure und

*) Die medicinische Anwendung anlangend ist wenig zu bemerken. Die Oxalsäure selbst wirkt als ein ziemlich energisches Gift und zwar sehr schnell. Als beste *Antidota* empfehlen sich hier Kreide und Magnesia; Brechmittel oder verdünnende Mittel sollen nachtheilig wirken. Die Nachweisung der Oxalsäure in dem Mageninhalt muss durch Kalksalze und Silbersalze geschehen. Ein unverändertes Uebergehen der Oxalsäure in die Säftemasse leugnen CHRISTISON und COINDET, doch hat sie WOEHLER im Urin wieder gefunden. — In einigen älteren Pharmakopöen ist die Oxalsäure noch als *Acid. salis Acetosellae* officinell und soll dann entweder aus Zucker mit Salpetersäure oder aus dem Keesalze bereitet werden. Es kommen auch oxalsäure Limonaden und dergleichen vor. Aus den neueren Pharmakopöen hat man sie ganz verbannt, abgesehen von ihrer Unentbehrlichkeit als Reagens auf Kalk. — Von den Salzen ist jedoch noch jetzt, z. B. in der preussischen Pharmakopöe das saure oxalsäure Kali (*Oxalium, sal acetosellae*) officinell — indessen nur

Wasser zersetzt, In dem ersten Destillate ist neben der Ameisensäure noch flüchtiges Ameisenöl enthalten. Die Ameisensäure bildet sich aber auch künstlich in vielen Fällen: bei der trocknen Destillation verwitterter Kleesäure erhält man sie neben Kohlensäure und Wasser. Zugleich mit Ammoniak wird sie gebildet bei Zersetzung von Blausäure und Cyanmetallen durch Schwefelsäure, Salzsäure und ätzende Alkalien. Sie bildet sich endlich in unzähligen Fällen durch Oxydation anderer vegetabilischer Substanzen, am einfachsten durch langsame Oxydation von Holzgeist mittels Platinmohr; durch Erwärmung von Essigsäure mit Jodsäure oder Ueberjodsäure und endlich durch Destillation sehr vieler Stoffe mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser. In allen diesen Fällen hängt die Ausbeute von der Constitution des angewendeten Stoffes ab. Enthält dieser Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung nöthigen Verhältnisse, wie z. B. Zucker, Stärkmehl u. s. w., so erhält man die meiste Ameisensäure, zugleich etwas Kohlensäure und Essigsäure; sehr sauerstoffreiche Substanzen, z. B. Weinsäure, (an welcher DOEBEREINER zuerst diese künstliche Bildung von Ameisensäure beobachtete) geben wenig Ameisensäure, aber viel Kohlensäure. Hierauf gründen sich die vortheilhaftesten Darstellungsmethoden der Ameisensäure; man destillirt nämlich Zucker oder Stärkmehl mit Wasser, Braunstein und Schwefelsäure, welche letztere man zuletzt und allmählig zusetzt. Man giebt dazu verschiedene Verhältnisse an, (auf 1 Theil Zucker oder Stärkmehl 3—4 Theile Braunstein und eben so viel Schwefelsäure; Wasser $1\frac{1}{2}$ —4 Th. je nach der Concentration des Produkts, welche man wünscht). Man nimmt die Operation in einer geräumigen Retorte oder Destillirblase vor und hütet sich vor dem Uebersteigen der Masse. — Nach EMMER kann man sogar durch Destillation von Reis, Mais oder irgend einer Getreideart mit Schwefelsäure und Wasser ohne Braunstein Ameisensäure gewinnen.

Die so dargestellte Ameisensäure ist meist trübe, gelblich, enthält oft schweflige Säure. Man reinigt sie durch Sättigung mit kohlen-saurem Kalk

zu Darstellung der Oxalsäure als Reagens, zum Entfernen von Tinten-flecken und dergleichen. Selbst zu letzterem Zwecke darf es nach neueren Verordnungen nicht verabfolgt werden, sondern Weinsäure an seiner Stelle. Das Sauerkleesalz wird aus *Oxalis acetosella*, *O. corniculata* und *Rumex acetosa* im Grossen dargestellt. Es kommt in weissen, kurzen, vierseitigen, luftbeständigen, in kaltem Wasser wenig auflösliehen Säulen vor, welche 52,604 pC. Oxalsäure enthalten und $= 2 C_2 O_3 + Ka O + 2 aq$ sind. Man verfälscht es mit Weinsäure, Weinstein und saurem schwefelsaurem Kali, welche Zusätze nicht schwer zu entdecken sind. Als saures Salz nimmt es an den giftigen Wirkungen der Säure Theil.

Anm. des Uebers.

und Destillation des ameisen-sauren Kalks mit Schwefelsäure. Das Produkt ist nie von beständigem Wassergehalte, daher auch verschieden sauer. Eine bestimmte Verbindung von wasserfreier Ameisensäure mit 2 At. Wasser erhält man durch Zerlegung von 18 Theilen ameisen-saurem Bleioxyd mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser — sie ist farblos, kocht bei 106° , friert noch nicht bei -15° und wirkt äusserst ätzend. Das erste Hydrat ist erst neuerdings von **LIEBIG** dargestellt worden, indem er ameisen-saures Bleioxyd durch trocknes Schwefelwasserstoffgas zerlegte. Dieses Hydrat ist eine klare, farblose, bei -1° in Blättern anschliessende, durchdringend riechende Flüssigkeit von einem specifischen Gewicht = 1,2353 bei 12° und bei $98,5^{\circ}$ siedend. Es wirkt auf die Haut corrodirender als Schwefelsäure. Mit Wasser lässt es sich ohne Erwärmung mischen. — Die wasserfreie Ameisensäure kennt man im isolirten Zustande nicht.

Die Ameisensäure lässt sich unverändert destilliren. Durch Platinmohr oder durch Erwärmung mit Braunstein, Salpetersäure u. s. w. wird sie zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Auch in Berührung mit leicht reducirbaren Oxyden geschieht dieses. Diese reducirende Wirkung der Ameisensäure, welche mehrere ihrer Salze, namentlich das Natronsalz, noch ausgezeichneter besitzen, lässt sich sehr gut zu Erkennung dieser Säure benutzen. Erwärmt, man eine Flüssigkeit, welche freie Ameisensäure enthält, mit Quecksilberoxyd, so wird unter Kohlensäureentwicklung metallisches Quecksilber gefällt. Aehnlich mit löslichen Quecksilbersalzen; Sublimat wird zu Calomel reducirt; Chlorgold und Chlorplatin werden von der freien Säure nicht, aber von ameisen-saurem Natron reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt die Ameisensäure in Kohlenoxydgas und Wasser — mit feuchtem Chlorgas in Salzsäure und Kohlensäure. Nach der Analyse des ameisen-sauren Bleioxyds ist die wasserfreie Ameisensäure $(\text{Fo}) = \text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_3$, und besteht aus 32,85 C, 2,68 H, 64,47 O. Atomgewicht = 465,36. Das Hydrat = $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ enthält 19,5 p. C. Wasser. Man kann sie als Kohlenoxyd + Wasser ($\text{C}_2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \text{O}$) betrachten, wodurch sich ihre oben angegebenen Bildungs- und Zersetzungsweisen leicht erklären. Indessen spricht ihre Eigenschaft als starke Säure dagegen. Ihre Beziehung zum Holzgeist und mehreren demselben verwandten Produkten hat neuerdings darauf geführt, sie als das Oxyd eines Radikals $\text{C}_2 \text{H}_2$ Formyl genannt, also $\text{C}_2 \text{H}_2 + \text{O}_3$ anzusehen. Nach Analogie der neuern **LIEBIG'schen** Ansicht würde die Ameisensäure = $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 + \text{H}^2$ sein. Bei Betrachtung der Formylreihe weiter unten, wird daher wieder die Rede von ihr sein.

Die Ameisensäure verbindet sich mit allen Basen und ihre Verwandtschaft übertrifft die der Essigsäure, die ameisen-sauren Salze sind sämmtlich auflöslich und werden direct durch Auflösung der Oxyde oder kohlen-sauren Salze in wässriger Ameisensäure dargestellt. Die meisten sind auch in Wein-

geist löslich — nicht aber das Ameisensäure Bleioxyd, welches man daher zur Trennung der Ameisensäure von denjenigen organischen Säuren benutzt, welche sich nicht durch Kalksalze ausfällen lassen — namentlich Essigsäure. In der Hitze werden fast alle Ameisensäuren Salze zu Kohlensäuren Salzen zersetzt. Die Salze der schweren Metalloxyde hinterlassen Oxyd oder Metall. Das Ameisensäure Ammoniak schmilzt bei 120°, entwickelt bei 140° Ammoniak zerfällt bei 180° in Blausäure und Wasser. Der Ameisensäure Kalk giebt bei Destillation mit Kalkhydrat ausser gasförmigen Produkten noch ein wässriges Destillat, auf dem ein braunes Oel schwimmt. Letzteres lässt sich durch Rectification mit Kalk farblos erhalten und wird von LOEWIG als Formicon angesehen, d. i. ein Körper, welcher zur Ameisensäure in demselben Verhältnisse steht, wie Aceton zu Essigsäure (s. d.); doch bedarf diess noch der Bestätigung. Die Ameisensäuren Salze färben Eisenoxydsalze gelbroth und wirken auf Quecksilberoxyd wie die freie Säure. Namentlich das Ameisensäure Natron ist von GOEBEL zu Reductionsversuchen empfohlen worden. Viele von den Ameisensäuren Salzen krystallisiren und zwar theils ohne Krystallisationswasser, wie das Barytsalz, theils mit 2—4 At. Krystallwasser *)].

6) Bernsteinsäure (*Succinic acid, acide succinique, acidum succinicum*). Su

[Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein und in geringer Menge auch im Terpentin nach UNVERDORBEN, LECANN und SERBAT vor. Man kann sie zwar schon dem Bernstein durch Kochen mit Wasser, durch Be-

*) In der Medicin findet weder die reine Ameisensäure, noch eines ihrer Salze Anwendung. Entweder braucht man die Ameisen selbst, oder den damit bereiteten *Spiritus formicarum (aqua magnanimitatis simplex)*. Von allen Ameisenarten ist die grosse Waldameise (*formica rufa*) vorzuziehen, auch in den Pharmakopöen vorgeschrieben. Ihre bekannte Eigenschaft, Jucken auf der Haut zu erregen, verdanken diese Thiere grösstentheils der Ameisensäure, wenigstens hat das dieselbe begleitende ätherische Ameisenöl wohl den Geruch der Ameisen, aber keinen scharfen Geschmack. Man benutzt sie, zerquetscht, als Zusatz zu allgemeinen und örtlichen Bädern (auch Dampfbädern). Der Ameisenspiritus wird bereitet durch Destillation von 2 Pf. zerquetschten Ameisen mit 4 Pf. Weingeist und 4 Pf. Wasser, wobei man 4 Pf. Flüssigkeit abzieht. Er ist eine Auflösung von Ameisensäure und Ameisenöl in Weingeist. Verfälscht kann er nicht wohl werden. — Nach BERZELIUS kann man sich auch einen Ameisenessig bereiten, wenn man Ameisen mit kochendem Wasser digerirt, bis letzteres den verlangten Säuregrad hat. — Hier und da kommt auch noch ein mit Ameisen digerirtes Olivenöl, *oleum formicarum*, als äusseres Mittel vor. Ann. des Uebers.

handlung mit Aether oder kohlenaurer Kalilösung entziehen, gewöhnlich aber stellt man sie dar durch trockne Destillation der Bernsteinabfälle in gläsernen Retorten; dabei erscheint zuerst ein essigsäurehaltiges Wasser, später ein dünnes gelbliches Oel und weiterhin, wenn der Bernstein ganz ruhig fließt, die Säure, welche sich zum Theil im Destillate auflöst, zum Theil im Retortenhalse in gefärbten Krystallen absetzt. Wenn die Masse wieder zu steigen anfängt bricht man ab, da man bei weiterer Destillation keine Bernsteinsäure mehr erhält, sondern nur Zersetzung des Rückstands in ein stark gefärbtes brenzliches Oel veranlasst. Die Ausbeute an unreiner Säure ist etwa $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des Bernsteins, man soll aber das doppelte nach BARTH erhalten, wenn man den Bernstein vor der Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure röstet. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die Bernsteinsäure im Bernstein fertig gebildet an das Harz gebunden vorkommt. — Apparate zu Darstellung der Bernsteinsäure haben BESCHERER und STICKEL angegeben. — Die unreine Säure löst man auf in dem flüssigen Destillate, trennt das sich auscheidende Oel, entfärbt die Flüssigkeit mit thierischer Kohle, filtrirt, dampft ein und sublimirt den Rückstand. Man kann auch durch Chlor entfärben oder endlich die unreine Säure mit Kali oder Ammoniak sättigen, das Salz auflösen, durch Kohle entfärben, aus der filtrirten Auflösung die Säure durch ein Bleisalz fällen und das bernsteinsäure Bleioxyd durch Schwefelsäure zersetzen.

Die so gereinigte Säure krystallisirt mit 1 Atom Wasser in wasserhellen, farblosen, vierseitigen Prismen von 1,55 spec. Gewicht. Sie schmeckt schwach säuerlich, aber doch noch etwas nach dem ätherischen Oele, schmilzt bei 180°, kocht bei 235°, lässt sich sublimiren, wobei sie meistens etwas Oel zurücklässt, löst sich in 25 Th. kaltem und 2—3 Th. kochendem Wasser, so wie in Alkohol und Aether auf, wird von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Nach LOEWIG entsteht jedoch bei Behandlung mit Salpetersäure etwas Kleesäure. Chlorgas wirkt ebenfalls nicht zersetzend; eben so wenig Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure (nach Trommsdorff bildet sich dabei Essigsäure.) Durch Erhitzung mit Aetzkali in Ueberschuss zerfällt die Säure in Kleesäure und Kohlenwasserstoff. — Die oben beschriebene krystallisirte Säure enthält, wie gesagt, ein Atom Wasser. Von diesem Wasser wird die Hälfte abgegeben, wenn man die Säure langsam bei 130—140° sublimirt; man erhält dann weisse, zarte Nadeln, welche bei 140° sublimiren, bei 160° schmelzen, bei 242° sieden. Sublimirt man das Bernsteinsäurehydrat aber rasch oder öfter hintereinander, so wird alles Wasser abgeschieden (dasselbe geschieht auch bei Destillation der Bernsteinsäure mit Phosphorsäure) und man erhält wasserfreie, bei 145° schmelzende, bei 250° siedende Bernsteinsäure, welche sich in Wasser weniger, in Alkohol und Aether mehr löst, als das Hydrat, aber an der Luft das Wasser nur lang-

sam anzieht. Lässt man die wässrige Lösung krystallisiren, so schliesst natürlich das Hydrat an.

Die wasserfreie Säure besteht nach den von BERZELIUS und d'ARCET mit dem Bleisalze und der freien Säure angestellten Analysen aus 48,48 C, 3,56 H, 47,56 O oder $C_4H_4O_3$. Atomgewicht 630,71. Die sublimirte Säure enthält nach LIEBIG und WOEHLER 44,0 C, 4,6 H, 53,4 O und ist $= C_4H_4O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Die krystallisirte Säure endlich besteht nach BERZELIUS und d'ARCET aus 40,7 C, 5,1 H, 54,2 O und ist $= C_4H_4O_3 + H_2O$, Atomgewicht 743,19. Die krystallisirte Säure enthält sonach 15,14 p. C. Wasser. Man kann die Bernsteinsäure auch als eine Verbindung von Kleesäure mit dem hypothetischen Kohlenwasserstoffe C_2H_4 (*Succid?*) ansehen. Nach LIEBIG'S Ansicht wird sie als $C_4H_4O_3 + H_2$ betrachtet werden müssen.

In den Salzen der Bernsteinsäure enthält die Basis 3mal weniger Sauerstoff als die wasserfreie Säure. Sie sind fast alle auflöslich und krystallisirbar, bei trockner Destillation geben sie brenzliches Wasser, Essig, Kohlensäure und Wasserstoffgas. Das Eisenoxydsalz ist unlöslich (bräunlich) und man benutzt daher das bernsteinsäure Ammoniak zu Scheidung des Eisenoxyds von Manganoxydul — so wie umgekehrt Eisenoxydsalze als Reagens auf Bernsteinsäure dienen können. Indessen ist es nöthig, die Flüssigkeiten zu neutralisiren, weil sonst das Eisenoxyd nicht, oder unvollständig gefällt wird. In essigsäurem Kali soll das bernsteinsäure Eisenoxyd auflöslich sein. Von andern Salzen ist noch zu erwähnen der bernsteinsäure Kalk, welcher bei trockner Destillation ausser den erwähnten Produkten eine farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$ liefert. Diese Flüssigkeit nennt d'ARCET *Succinon*. Mit Ammoniakgas verbindet sich wasserfreie Bernsteinsäure unter Bildung von Wasser zu Succinamid, einem weiterhin zu erörternden Körper. — Das bernsteinsäure Ammoniak, wie man es durch Abdampfen der mit Ammoniak neutralisirten Säure erhält, ist etwas sauer, bildet an der Luft unveränderliche sublimirbare Krystalle. Das ähnlich verwendete bernsteinsäure Natron krystallisirt in Prismen und schmeckt bitter*].

*) Der Bernstein findet in der Medicin mannichfache Anwendung; für sich zwar nur als Räuchermittel, desto häufiger aber sowohl die Bernsteinsäure (das Hydrat) und das unreine bernsteinsäure Ammoniak, als das neben der Bernsteinsäure bei der trocknen Destillation erhaltene Bernsteinöl und der aus diesem Oele durch Salpetersäure erzeugte künstliche Moschus. Die alkoholische Bernsteintinctur enthält sowohl Säure als Harz aufgelöst. Die meisten dieser Mittel werden erst bei dem Bernstein selbst unter den Harzen betrachtet werden. Hier nur die Säure und das Ammoniaksalz. Die rohe Bernsteinsäure (*acid. succinicum crudum, sal succini crudum*) wird in den Fabriken auf oben

7) Essigsäure (*acetic acid, acide acetique, acidum aceticum*) \bar{A} .

[Diese bekannteste der organischen Säuren kommt in sehr vielen Pflanzensäften theils frei, theils an Kali und Kalk gebunden vor — auch im thierischen Organismus (vgl. Milchsäure). Weit häufiger noch bildet sie sich

angegebene Weise bereitet, wobei Schwefelsäure dann nicht Anwendung finden kann, wenn der Destillationsrückstand zur Firnisbereitung dienen soll. Der Apotheker kauft diese rohe Säure und soll darauf sehen, dass sie in gelblichbraunen Nadeln krystallisirt, vom Geruche des Bernsteinöls, ohne Rückstand flüchtig und in Alkohol vollkommen löslich sei. Zum Gebrauche reinigt er die Säure nach der Ph. Bor. nur durch Auflösen, Filtriren durch Fliesspapier und öfterer Krystallisation, nach der Ph. Sax. soll das Filter mit thierischer Kohle bedeckt werden, was jedenfalls eine vollständigere Reinigung bedingt, obwohl für den Gebrauch eine absolute Entfernung alles Oe's nicht wesentlich nöthig sein mag. Die reine Säure (*sal succini depuratum*) soll farblos, in zusammengehäuften Tafeln krystallisirt, völlig flüchtig und in Alkohol löslich sein. Da die Bernsteinsäure wegen der geringen Ausbeute theuer ist, wird sie verfälscht. Als Verfälschungen sind beobachtet saures schwefelsaures Kali, Gyps, Weinstein, Weinsäure, Sauerklee Salz, Salmiak, Zucker, Salpeter, Kochsalz. Man erkennt diese theils durch Behandlung mit Alkohol, wobei schwefelsaures Kali, Gyps, Weinstein, Salmiak ungelöst bleiben und leicht durch weitere Versuche ermittelt werden können, theils durch Verdampfung der Säure und Einäscherung des Rückstandes, wobei Weinstein und Sauerklee Salz eine alkalische, Gyps und Kochsalz aber neutrale Asche geben, theils endlich durch Auflösung der Säure in kaltem Wasser, wobei sich Zucker durch den Geschmack der Lösung und auflösbare Säuren und Salze durch die geeigneten Reagentien nachweisen lassen. — Zu Entdeckung der Weinsäure hat WINKLER und nach ihm der *Cod. medicam. hamburg.* das saure chromsaure Ka'i angegeben, welches mit Wasser und einer weinsäurehaltigen Bernsteinsäure gemischt, eine dunkle Färbung erzeugt. Nach ROETSCHE soll man die Säuren mit Ammoniak sättigen und mit *Spiritus sulphurico-aeth.* übergiesen, wobei sich das weinsaure Ammoniak in Nadeln ausscheidet. — Das bernsteinsäure Ammoniak kommt als *liquor ammonii succinici* in unreiner Gestalt in Anwendung; sonst hiess es *lig. corau cervi succinatus*. Man bereitet es durch Sättigung einer Lösung von 1 Theil Bernsteinsäure in 8 Theilen Wasser mit brenzlich kohlensaurem Ammoniak (*liquor amm. carb. pyrotrous.*). Die filtrirte Flüssigkeit ist klar, gelblich, von einem specifischen Gewicht = 1,045 — 1,055, neutral, vollkommen flüchtig, nicht brenzlich und schmeckt brenzlich-salz g. Mit der Zeit wird sie etwas bräunlich. Man macht das Präparat nach durch Weinsäure oder Essigsäure und Bernsteinöl. Erstere ist leicht daran zu erkennen, dass Eisenoxyd-

in Folge von Zersetzungsprocessen, als: bei der zerstörenden Destillation des Holzes und anderer nicht flüchtiger Pflanzenstoffe (Holzessig); bei der sogenannten Essiggährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten (Bieressig, Weinessig, Fruchlessig) — in beiden Fällen werden zugleich andre Stoffe gebildet, daher über die Theorie der Bildung auf die Abschnitte über zerstörende Destillation und Gährung verwiesen wird. Mehrere organische Säuren gehen in Berührung mit Luft und Wasser allmählig in Essigsäure über, so wie auch bei Erhitzung ihrer Salze mit Kalihydrat in Ueberschuss (siehe Citronensäure, Weinsäure u. s. w.); endlich bildet sich auch bei Behandlung sehr wasserstoffreicher Substanzen mit Braunstein und Schwefelsäure Essigsäure neben der Ameisensäure.

Zu Darstellung der reinen Essigsäure kann man sich zwar des Holzessigs und des durch Gährung erhaltenen Essigs bedienen, indem man im erstern Falle durch Sättigung mit Kalk die empyreumatischen Stoffe grösstentheils entfernt und den holzessigsäuren Kalk durch schwefelsaures Natron, das entstandene essigsäure Natron aber, welches man durch Krystallisation reinigt, durch Schwefelsäure zersetzt — in letzterem Falle blos durch wiederholte vorsichtige Destillation, wobei man sich vor Zersetzung der begleitenden organischen Stoffe hütet, die Essigsäure rein zu gewinnen sucht. Man kann aber auf letztere Weise keine concentrirte Säure gewinnen, da sich die Essigsäure nicht durch blosse Destillation vom Wasser trennt; daher muss man die erhaltene Säure mit einer Basis sättigen, das Salz zur Trockniss bringen und durch concentrirte Schwefelsäure zersetzen. Aus diesen Gründen bedient man sich überhaupt zu Darstellung der concentrirten reinen Essigsäure häufiger des essigsäuren Bleioxyds (Beizuckers), essigsäuren Natrons oder eines andern wasserfreien essigsäuren Salzes, welches man mit Schwefelsäurehydrat oder doppelschwefelsäurem Natron (1 Atom auf jedes Atom wasserfreien essigsäuren Salzes) destillirt; die schweflige Säure, welche gewöhnlich im Destillate enthalten ist, entfernt man durch vorsichtige Digestion mit Bleihyperoxyd. Um die Essigsäure im concentrirtesten Zustande (im wasserfreien kennen wir sie nicht) d. h. mit nur ein At. oder 14,89 p. C. Wasser zu erhalten, muss man die

Salze keinen Niederschlag geben, wie sie eigentlich sollten; auch ist dann das Präparat nicht ohne Rückstand flüchtig. Essigsäure erkennt man an ihrem Geruche, der sich bei Schwefelsäurezusatz entwickelt. Andre Säuren kommen nicht leicht vor. Eine leicht alkalische Reaction schadet nicht. — Zu vermeiden sind vor allen Verbindungen der beiden angeführten Mittel mit Eisenpräparaten, aber auch überhaupt mit starken Säuren und deren Salzen, mit Metal'salzen überhaupt und, was die Bernsteinsäure anlangt, mit freien und kohlensäuren Alkalien, falls es nicht Absicht ist, wirklich eine Verbindung der Bernsteinsäure mit einem derselben zu erzeugen.

anzuwendenden Ingredienzen vorher möglichst entwässern. Aeltere Methoden, wie z. B. Destillation des krystallisirten essigsauren Kupferoxyds für sich u. s. w., sind jetzt verlassen, da sie meist ein stark mit brenzlichen Stoffen u. s. w. verunreinigtes Produkt geben, auch die wasserhaltige Essigsäure, wie im angeführten Falle, sich erst auf Kosten eines Theils der Essigsäure, der somit verloren ging, bilden musste. Auch Kohle lässt sich zu theilweiser Entwässerung der Essigsäure benutzen, da sie die Essigsäure fester hält, als das Wasser. Auch durch Gefrierenlassen wird eine gewisse Concentration erreicht. Die auf eine dieser Arten erhaltene reine Essigsäure (Radicalessig, Eisessig, *ac. aceticum glaciale*) ist das Hydrat der unbekanntenen wasserfreien Säure; farblos und von dem bekannten scharf sauren Geschmack und stechendem aber angenehmem Geruch. Sie krystallisirt bei $+4-5^{\circ}$ (nach andern 13°) in wasserhellen Blättern. Spec. Gew. = 1,063. Sie kocht bei $114-120^{\circ}$, lässt sich an der Luft entzünden und brennt mit blauer Flamme. Sie zieht Wasser an der Luft an und lässt sich überhaupt in jedem Verhältnisse mit Wasser mischen; dabei zeigt sich der merkwürdige Umstand, dass das spec. Gew. so lange steigt, bis das Wasser auf 110 Theile Essigsäure 32,5 Theile beträgt (spec. Gew. 1,0791), bei weiterem Zusatze von Wasser aber wieder abnimmt, — so dass eine Säure von 110 Säure und 118 Wasser dasselbe spec. Gewicht zeigt, wie die reine Säure. Diess scheint auf die Existenz eines zweiten bestimmten Hydrates der Essigsäure mit 3 At. Wasser zu deuten. Nach PELOUZE röthet das reine Essigsäurehydrat Lakmus nicht und zersetzt kohlen sauren Kalk selbst im Kochen nicht, während sie andre kohlen saure Salze zersetzt, wenn gleich langsamer als verdünnte Essigsäure. Eine Auflösung von Essigsäurehydrat in Alkohol wirkt auf keines dieser kohlen sauren Salze. So wird auch die alkoholische Lösung von essigsaurem Kali durch Kohlensäure unter Bildung von Essigäther gefällt, die wässrige nicht. Die Essigsäure ist ohne Veränderung flüchtig, in glühenden Röhren zerfällt sie jedoch in Kohlensäure und Aceton (Essiggeist), einen Körper, der sich auch bei Destillation der meisten essigsauren Salze bildet und später abgehandelt werden soll. Für sich verändert sich die Essigsäure an der Luft nicht, bei Gegenwart andrer organischen Substanzen schimmelt sie jedoch und zersetzt sich ganz unter Bildung von Kohlensäure. Durch starke oxydirende Einflüsse z. B. Jodsäure, Ueberjodsäure, Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure, geht sie in Ameisensäure über. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie zerlegt, auch durch längeres Kochen mit Salpetersäure. Mit Chlorgas im Sonnenlichte zusammengebracht vereinigt sie sich unter Erwärmung, wobei sie ausser Salzsäure, Kohlensäure, Chlorkohlenoxyd, Kleesäure, auch eine von DUMAS Chloroxalsäure genannte, aber nicht genau untersuchte Substanz bildet. — Die Essigsäure reducirt Quecksilberoxydsalze nicht (wodurch sie sich von der Ameisensäure unterscheidet, so

wie auch dadurch, dass ihre Salze beim Glühen Aceton geben und dass ihr Bleisalz in Wasser und Weingeist leicht löslich ist), aber Chlorgold, ohne Entwicklung von Kohlensäure. — Sie ist für manche Stoffe ein charakteristisches Lösungsmittel z. B. Kleber, Kampher, Faserstoff und Eiweiss etc. Die Zusammensetzung der wasserfreien Essigsäure hat natürlich nur durch Analyse eines wasserfreien Salzes ermittelt werden können. Die Säure des Bleisalzes besteht aus 47,536 C, 5,822 H und 46,642 O = $C_4H_6O_3$. Atomgewicht 643,19. Das Hydrat enthält 14,89 p. C. Wasser und ist = $C_4H_6O_3 + 2O$. Atomgewicht 755,67. Die Essigsäure von 1,79 sp. Gew. ist = $\bar{A} + 3H_2O$. — Weil die Essigsäure unter gewissen Bedingungen Kohlensäure und Aceton giebt, darf man sie deshalb noch nicht als $C_3H_6O + CO_2$ ansehen (s. die Einleitung). Nach den neueren Forschungen ist die Essigsäure wahrscheinlich als das Oxyd eines Radicals C_4H_6 anzusehen, welches Aldehyden oder Acetyl genannt worden ist; sie würde dann richtiger Acetylsäure heissen. Weiter unten werden wir darauf zurückkommen.

Die Essigsäure giebt mit allen Basen Salze, welche sämmtlich beim Uebergiessen mit Schwefels. den Essigsäuregeruch entwickeln. Die meisten Salze sind neutral, in Wasser leicht auflöslich mit Ausnahme des essigs. Quecksilberoxyduls und Silberoxyds, welche schwer und des essigs. Molybdänoxyduls, welches gar nicht auflöslich ist. Sie krystallisiren fast sämmtlich mit verschiedenen Mengen Krystallwasser. Die neutralen Salze, in denen der Sauerstoff der Basis $\frac{1}{2}$ des Sauerstoffs der Säure beträgt, werden meist direct durch Sättigung der Oxyde oder kohlensauren Salze mit Essigsäure, seltner, unter Benutzung des essigs. Bleioxyds, durch doppelte Wahlverwandtschaft bereitet. Mit Bleioxyd und mit Kupferoxyd giebt die Essigsäure auch basische Salze. Viele essigsäure Salze finden technische und medicinische Anwendung — unter ihnen erwähnen wir nur das essigsäure Ammoniak, Kali, Natron, Bleioxyd, Kupferoxyd. In der Hitze lassen einige z. B. das Eisenoxyd- und Thonerdesalz die Essigsäure unverändert fahren, andere z. B. Bleizucker, essigsäures Kupferoxyd u. s. w. geben neben Essigsäure noch Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Wasser und Aceton und lassen Kohle, Metall und Metalloxyd zurück, die Salze der fixen Alkalien und Erden endlich geben nur Aceton und ein kohlensaures Salz*). Das essigsäure Kali giebt bei Destillation mit arseniger Säure die sogenannte Cadet'sche Flüssigkeit oder das weiterhin zu erwähnende Alkarsin.]

*) In der Medicin finden ausser der Essigsäure selbst auch mehrere ihrer Salze Anwendung. Da indessen unter letzteren die Metallsalze wenigstens in Rücksicht ihrer Wirkung eigentlich unter den entsprechenden Metalloxyden abzuhandeln sind, werden wir sie hier nur möglichst kurz erwähnen. — In unsern Officinen kommt der rohe Weinessig (*Acetum*) und der rohe Holzessig (*acidum pyrotignosum crudum*) unter

8) Milchsäure (*acidum lacticum, acide lactique ou nancéique, lactic acid*) L.

[Diese der Essigsäure sehr verwandte Säure kommt frei und an Basen (namentlich Natron) gebunden, in fast allen thierischen Säften vor; SCREELE entdeckte sie in der sauren Milch. Selten findet sie sich in Pflanzentheilen,

den rohen Materialien vor. An den geeigneten Orten wird mehr von der Natur dieser zusammengesetzten Flüssigkeiten die Rede sein. Letzterer hat eine durch die anwesenden brenzlichen Stoffe bedingte besondere Wirksamkeit; er wird in den Officinen nicht zu Darstellung reinerer Essigsäure verwendet, wohl aber in Fabriken. Der Weinessig soll im Allgemeinen klar, rein sauer, möglichst reich an Essigsäure, (so dass er den 16 Theil seines Gewichts kohlen-saures Kali zu sättigen vermag) und möglichst frei von Weinstein sein, daher also beim Verdampfen einen geringen Rückstand geben, welcher bei der Einäscherung sehr wenig Asche hinterlässt. Uebrigens variiren die Bestandtheile des Essigs sehr nach seiner Entstehungsweise. An Säure armer und fremden Stoffen reicher Essig wird leicht kahlig und verdirbt, man muss ihn daher öfters klar abziehen, mit Hausenblase klären oder, was sehr zweckmässig ist, mit etwas Kohlenpulver aufkochen und filtriren. Metalle darf der Essig nicht enthalten; man entdeckt dieselben im Allgemeinen durch Prüfung mit Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak, nach deren Ergebniss dann die weiteren Reagentien gewählt werden. Der Essig kann, um ihm die fehlende Stärke zu ertheilen, mit Mineralsäuren verfälscht werden, welche man im Allgemeinen dadurch erkennen kann, dass der verdünnte Essig durch Brechweinsteinlösung getrübt wird. Am häufigsten kommt Schwefelsäure vor. Der Essig giebt dann mit Chlorbaryum und essigsauerm Bleioxyd Trübungen, welche in Salpetersäure unauflöslich sind — denn in Salpetersäure lösliche Trübungen giebt fast jeder Essig, wegen der vorhandenen Weinsäure und Aepfelsäure. Destillirt man einen solchen, zur Honigdicke verdampften Essig, so enthält das Destilat schweflige Säure und wird bei Vermischung mit Schwefelwasserstoff Schwefel absetzen. Die mannichfachen Verfälschungen mit scharfen Vegetabilien sind wohl nur durch den scharfen Geschmack namentlich des etwas verdunsteten Essigs und die im Verhältniss zur Schärfe geringe Sättigungsfähigkeit zu erkennen. Mit diesem Essig werden mehrere Präparate dargestellt. Nämlich das Oxymel durch Einkochen von 1 Pf. Essig und 2 Pf. Honig unter Vermeidung des Anbrennens und einige der sogenannten medicinischen Essige (*aceta medicata*). Die Zahl der gebräuchlichen medicinischen Essige hat sich sehr verringert, ausser dem *acetum aromaticum* (*bezoardicum, prophylacticum, antisepticum*, Pestessig, *vinaigre des quatre voleurs*), welcher eine mit Essig statt des Weingeistes bereitete Tinctur mehrerer aromatischen Substanzen ist, sind noch *a. colchici, rubi idaei, rosarum, rutae, scillae* in

ist aber vielleicht manchmal mit Aefelsäure, Chinasäure u. s. w. verwechselt worden. Sie bildet sich bei der sauren Gährung mancher Pflanzensäfte (z. B. der Runkelrüben), des Mehlkleisters, der Lohbrühe u. s. w., ist im Bieressig

Gebrauch, sämmtlich dargestellt durch Digestion der betreffenden Pflanzentheile mit Weinessig oder *acetum destill.* (letzteres wird bei *a. colchici* und *scillae* ausdrücklich vorgeschrieben). Die Verhältnisse sind nicht in allen Pharmakopöen dieselben. Im Allgemeinen schreibt man die getrockneten Pflanzentheile vor; doch erhält man bei Anwendung der frischen nicht allein wirksamere, sondern auch haltbarere Präparate. Die medicinischen Essige sind nämlich überhaupt sehr geneigt, zu schimmeln und Absätze zu bilden; man muss sie daher nicht in grosser Menge bereiten, kühl und dunkel stellen. Aus *ac. colchici* und *scillae* werden mit Honig Sauerhonige bereitet, auf ganz ähnliche Art wie *Oxymel simplex*. — Das *Acetum destillatum* der Pharmakopöen ist eine reinere verdünnte Essigsäure, von welcher 3 Unzen 1 Drachme kohlen-saures Kali sättigen. Nach der Ph. Bor. stellt man sie durch Destillation des rohen Essigs mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver dar, wobei man die zuerst übergehenden sehr wässrigen, weingeisthaltigen Theile weglut. Besser ist es wohl, nach der Ph. Sax., das Präparat durch angemessene Verdünnung der reinen Essigsäure zu bereiten — Das *Acetum concentratum* der Pharm., von einem spec. Gew. = 1,035—1,045 wird durch Destillation des durch Sättigung von destillirtem Essig mit kohlen-sauren Kali dargestellten essig-sauren Kalis mit Braunstein, Schwefelsäure, und der nöthigen Menge Wasser dargestellt. Das Destillat wird von schweflicher Säure oder brenzlichen Theilen durch Destillation über Braunsteinpulver, von Schwefelsäure durch Destillation über essig-saurem Kali gereinigt. Es muss klar, farblos, von dem genannten spec. Gew. und reinem Essiggeruche sein. Es kann als Verunreinigung eigentlich nur schwefliche Säure und Schwefelsäure enthalten, welche auf die angegebene Weise erkannt werden. Die Methode, den Essig durch Gefrieren zu concentrieren ist nicht mehr in Anwendung. — Die concentrirte Essigsäure, *acid. aceticum* (*alcohol aceti*, *acetum glaciale Westendorfi*) wird gegenwärtig nach den meisten Pharmakop. durch Destillation von gepulvertem Bleizucker mit Schwefelsäure und Rectification des Produkts auf die bei *acet. concentratum* angegebene Art bereitet. Sie soll ein spec. Gew. = 1,05 — 1,06 haben (enthält also noch viel mehr Wasser als das Essigsäurehydrat). In ihr kann ausser schweflicher Säure und Schwefelsäure auch noch Blei vorkommen. Man benutzt sie meist nur als Riechmittel und zwar giesst man sie dann entweder auf saures schwefelsaures Kali in einem Fläschchen oder auch man mischt essig-saures Kali und saures schwefelsaures Kali und bringt diese Mischung, welche fortwährend Essigsäure entwickelt, in wohlverschlossene Flaschen. Daher der Name Riech-salz. — Von den Salzen sind officinell: 1) das essig-saure Kali (*Kali aceticum*, *Terra foliata tartari*); dieses Salz wird nach der Pharm.

und, wie LIEBIG neuerdings nachwies, im Sauerkraut und wahrscheinlich auch andern Produkten der sogenannten schleimigen Gährung, (z. B. den sauern Gurken) vorhanden. Sie ist in ihren Salzen viel mit der Essigsäure

Bor. und Saxon. durch Sättigung von kohlenurem Kali mit destillirtem (v. d. Phar. Sax. concentr.) Essig dargestellt. WACKENRODER hat nachgewiesen, dass man so kein reines Salz erhalten kann, einmal weil das kohlen. Kali aus der Potasche nicht rein ist, dann aber weil, bei Befolgung der Sächsischen Vorschrift das *acetum concentr.* aus unreinem essigsuren Kali, welches wieder mit dem durch Verdünnung des aus Bleizucker dargestellten *acid. aceticum* bereiteten *acet. destillatum* erhalten ist, dargestellt wird. Besser ist es, reinen Bleizucker mit dem aus verkohltem krystallisirten Weinstein eben erst ausgelaugten kohlenuren Kali zu zersetzen, die filtrirte Lösung des essigsuren Kalis aber noch mit Schwefelwasserstoffgas kurze Zeit zu behandeln. — Das essigsure Kali ist völlig neutral, krystallirt in weissen Blättern, welche an der Luft leicht zerfliessen, daher gut aufbewahrt werden müssen, sich in Alkohol ebenfalls auflösen und 50,15 p. C. Kali enthalten. Hinsichtlich der Reinheit kann man bei den vorgeschriebenen Methoden nicht mehr verlangen, als dass es farblos sei, beim Auflösen in Wasser nur einen äusserst geringen Rückstand lasse, keine metallische Beimischung enthalte und neutral (höchstens schwach alkalisch) sei. Wegen seiner Zerfliesslichkeit ist es nur in Auflösungen anwendbar; eine solche in 2 Theilen Wasser ist als *liquor Kali acetici* (*s. terrae foliatæ tartari*) officinell; sie zersetzt sich beim Stehen an der Luft allmählig. Verbindungen mit stärkeren Säuren und nützlich auch mit allen Salzen, welche eine starke Säure oder eine schwächere Basis als das Kali enthalten, sind nicht zulässig. 2) Essigsures Natron (*Natron aceticum*, *Terra foliata tartari crystallisata*). Von diesem Salze, welches nicht zerfliesst, sondern unter Verlust von 40 p. C. Krystallwasser an der Luft verwittert, daher auch in trockner Form anwendbar ist, gilt sonst fast dasselbe wie von dem vorigen. 3) Das essigsure Ammoniak ist sehr schwierig in fester Gestalt darzustellen, es kommt daher in den Officinen nur als Auflösung vor. Dieses schon von BOERHAAVE durch Auflösung von kohlenurem Ammoniak in Essigsäure bereitete, aber nach MINDERER *liquor Mindereri* genannte Mittel wurde früher auch durch Destillation von Bleizucker mit Salmiak bereitet. Jetzt sättigt man die officinelle Aetzammoniakflüssigkeit mit concentrirtem Essig. Dieses Produkt, eine klare, möglichst neutrale Flüssigkeit, von einem spec. Gew. = 1,03—1,04 ist der *liquor ammonii acetici* der Pharm. Bor; der zum Gebrauche bestimmte *liquor* oder *spiritus Mindereri* wird daraus durch Verdünnung mit der Hälfte (Ph. Sax.) oder mit gleichen Theilen (Ph. Bor.) Wasser dargestellt. Das Mittel darf keine der beim Essig erwähnten Verunreinigungen, keine Kohlensäure, keine unterschwellige Säure enthalten. Letztere kann theils aus dem käuflichen kohlenuren Ammoniak, theils

verwechselt und namentlich, was ihr Vorkommen im thierischen Körper anlangt, Gegenstand vieler Streitigkeiten geworden. PELOUZE und GAY-LUSSAC haben sie zuletzt untersucht und ihre Eigenthümlichkeit nach allen Seiten festgestellt.

aber auch aus der Essigsäure kommen, wenn dieselbe zu Entfernung eines Bleigehalts mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war. Man vermeide hier dieselben Verbindungen, wie beim essigsäuren Kali. Chlorwasser, in neuerer Zeit öfters mit *liq. Mindereri* verbunden, zersetzt denselben ebenfalls, es bildet sich freie Salzsäure und Salmiak. 4) Essigsäure Thonerde ist in der Färberei als Beize in Anwendung, desgleichen 5) Essigsäures Eisenoxyd; beide werden nur im flüssigen Zustande angewendet und dargestellt und können hier nicht weiter erwähnt werden. 5) Essigsäures Kupferoxyd. In den Officinen kommt vor das basisch essigsäure Kupferoxyd in etwas unreiner Gestalt als Grünspan (*Aerugo, viride aeris*) und das neutrale krystallisirte (*Cuprum aceticum, viride aeris crystallisatum*). Beide erhält man aus Fabriken. Der Grünspan wird durch Schichtung von Kupferplatten mit Weintretern, welche man dann gähren lässt, bereitet. Er bildet feste, zerreibliche, theils erdige, theils mit Krystallen vermengte Massen, welche sich in Wasser nur zum Theil, in Essigsäure fast vollständig auflösen. Er ist in seiner Zusammensetzung etwas veränderlich und ein Gemenge verschiedener Verbindungen; nach PHILLIPS enthält er 43—44 p C. Kupferoxyd. Er kommt nur noch äusserlich und als Aetzmittel und zu Darstellung einiger *Composita*, z. B. *Lapis divinus St. Yves, Emplastrum aeruginis* u. s. w. in Anwendung. Kocht man ihn mit Essigsäure, und lässt die Flüssigkeit krystallisiren, so schießt das neutrale Salz in schönen grünen vierseitigen Pyramiden an, welche an der Luft verwittern und oberflächlich blaugrün werden. Es enthält 40 Kupferoxyd, 51 Essigsäure, 9 Wasser. Früher wendete man es zu Darstellung von Essigsäure an. 6) Essigsäures Bleioxyd (*Plumbum aceticum, Saccharum Saturni*). Das neutrale Salz kommt in unreiner Gestalt, gegenwärtig meist durch Auflösen der käuflichen Bleiglätte in Holzessig und Abdampfen dargestellt, als Bleizucker (*Plumbum aceticum crudum*) in den Handel. Man reinigt es durch öfteres Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren, bis die Krystalle farblos sind; da das rohe Salz durch Verwitterung einen Theil seiner Essigsäure verloren hat, setzt man jedesmal dem Wasser etwas Essigsäure zu. Das reine Salz krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen von dem bekannten süßlich-zusammenziehenden Geschmacke, welche an der Luft verwittern und dabei erst Wasser, später in Folge des Einflusses der atmosphärischen Kohlensäure, auch Essigsäure abgeben; in 2 Theilen Wasser ist es völlig löslich, auch in Alkohol. Die Lösung reagirt alkalisch. Löst es sich nicht vollständig auf, so besteht der Rückstand entweder aus basisch essigsäurem Blei, welches sich in Säuren auflöst, oder auch aus absichtlich zugesetztem Schwerspath, welcher diess nicht thut. Wenn man aus der Auflösung des

Man kann sie darstellen durch Behandlung des wässrigen Krähenaugenextracts mit Alkohol und Zersetzung des so erhaltenen milchsäuren Kalks durch Oxalsäure; auch aus saurer Milch durch Abdampfen der aufgekochten und filtrirten Molken, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Fällung des Kalis, Natron und Kalks aus der Lösung durch Weinsäure, Digestion der Flüssigkeit mit kohlen saurem Bleioxyd, Filtriren, Versetzen der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Zinkoxyd, abermaliges Filtriren und Abdampfen der Flüssigkeit zur Krystallisation, wobei man milchsäures Zinkoxyd erhält, welches man durch Umkrystallisiren reinigt und weiter zerlegt, wie unten erwähnt wird]

Salzes durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure alles Blei entfernt, muss sich die filtrirte Flüssigkeit ohne den geringsten Rückstand verflüchtigen lassen; Schwefelsäure muss aus dem Salze nur essigsäure Dämpfe entwickeln. Das krystallisirte Salz enthält 3 At. Wasser und besteht aus 58,7 Bleioxyd, 27,0 Essigsäure und 14,3 Wasser. Digerirt man 1 Theil dieses Salzes mit $\frac{1}{2}$ Theil fein pulverisirter Bleiglätte und $3\frac{1}{2}$ Theil destillirtem Wasser bis die rothe Farbe der Bleiglätte verschwunden ist, so hat die filtrirte Flüssigkeit ein spec. Gew. = 1,23—1,24 und stellt eine Auflösung von basisch essigsaurem Blei, den Bleiessig oder des Bleiextract (*Acetum plumbi, ac. saturninum, extractum Saturni*) der neuern Pharmakopöen dar. Sie muss klar, ungefärbt, von alkalischer Reaction sein; an der Luft lässt sie kohlen saures Bleioxyd fallen. Die gehörige Concentration wird nach dem spec. Gew. theilt; ein Kupfergehalt, der fast stets aus der Bleiglätte hinein kommt und nur durch vorherige Behandlung der Bleiglätte mit kohlen saurem Ammoniak völlig vermieden wird, lässt sich, wenn er klein ist, nur dann bestimmt nachweisen, wenn man das Blei durch kohlen saures Ammoniak ausfällt und die filtrirte Lösung mit Cyaneisenkalium prüft. Durch Verdünnung einer halben Unze dieses Bleiessigs mit 2 Pf. destillirtem Wasser erhält man die *aqua plumbi (a. saturnina Goulardi)* der neuern Pharmakopöen. Das eigentliche Goulardsche Wasser wird mit Brunnenwasser bereitet; hier findet durch die Salze des Brunnenwassers stets eine theilweise Zersetzung und Trübung Statt, daher beide Mittel einander nicht gleich sind. Aus Bleiessig und Wachs werden die *Cereoti simplices*, aus Bleiessig und *Unguentum simplex* das *Ceratum Saturni (Unguentum plumbi, Bleisalbe)* dargestellt. Letzteres Mittel wird bekanntlich meist gelb und man hat die Ursache davon bereits in so vielen verschiedenen Dingen gesucht und so vieles dagegen empfohlen, dass die vollständige Erörterung hier zu weit führen würde. Sehr viel für sich hat die Meinung, dass ein Eisengehalt des Wassers diese Gelbfärbung (durch ausgeschiednes Eisenoxyd) bedinge. Für den praktischen Gebrauch ist indessen diese Gelbfärbung von keiner grossen Wichtigkeit.

Anm. des Uebers.

Die ergiebigste Darstellungsmethode ist die von PELOUZE und GAY-LUSSAC aus ausgepresstem Runkelrübensaft, welchen man bei 25—30° gähren und völlig sauer werden lässt. Nach etwa zwei Monaten dampft man die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ein, wobei sich Krystalle von Mannazucker und Traubenzucker (zuweilen Salpeter) absetzen. Man digerirt den Syrup mit Alkohol, welcher die Milchsäure auflöst und nach Zusatz von etwas Wasser im Wasserbade abdestillirt wird. Die wässrige Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt, wobei sich wieder viel fremde Stoffe absetzen, die filtrirte Auflösung zur Krystallisation gebracht, die Krystalle wieder in Wasser mit etwas gereinigter Thierkohle gekocht, filtrirt und wieder krystallisirt. Dieses reine milchsauer Zinkoxyd wird, nachdem man es in Alkohol abgewaschen hat, in Wasser gelöst, das Zinkoxyd durch Barytwasser und dann der Baryt durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure niedergeschlagen. Die filtrirte Flüssigkeit wird unter der Luftpumpe abgedampft und die erhaltene Milchsäure durch Auflösen in Aether völlig gereinigt. Durch Verdunstung des Aethers erhält man die reine Säure.

Die Milchsäure lässt sich nicht fest darstellen, sondern nur als eine farblose, syrupsdicke Flüssigkeit von einem spec. Gewichte = 1,215, welche nicht riecht, sehr stark sauer schmeckt, an der Luft Wasser anzieht, sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, in Aether etwas weniger löst. Bei vorsichtiger allmählicher Erhitzung wird sie flüssig, färbt sich, giebt brennbare Gase, Essigsäure, Kohle und ein bitter und sauer schmeckendes, weisses, krystallinisches Sublimat, welches man durch öfteres Auspressen zwischen Fliesspapier reinigen kann und welches dann aus seiner Auflösung in kochendem Alkohol in weissen rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Diese Krystalle sind geruchlos, schmecken weniger sauer, als Milchsäure, schmelzen bei 107°, kochen bei 250° und sublimiren dann in weissen, entzündlichen Dämpfen, wenigstens zum Theil, unverändert. In Wasser lösen sie sich sehr langsam, die Lösung kann nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden und giebt beim Abdampfen im *Vacuo* wieder gewöhnliche Milchsäure. Die wässrige Lösung liefert bei Sättigung mit Basen Salze, welche sich von den Milchsäuren nicht unterscheiden. — Die Milchsäure wird durch Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Kocht man sie mit essigsaurem Kali, so wird die Essigsäure ausgetrieben. Sehr wenig Milchsäure vermag eine grosse Menge kochender Milch zur Gerinnung zu bringen; dagegen gerinnt kalte Milch selbst durch eine bedeutendere Menge nicht. Auch Eiweiss coagulirt durch Milchsäure. Die Milchsäure löst den phosphorsauren Kalk der Knochen leicht auf. Sie fällt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nicht; eine Lösung von essigsaurer Magnesia wird unter Freiwerdung von Essigsäure durch Milchsäure körnig gefällt, desgleichen essigsaures Zinkoxyd. — Dagegen wird milchsaures Silberoxyd durch

essigsäures Kali zersetzt. Die Säure ist also vollkommen von Essigsäure unterschieden.

Die concentrirte freie Milchsäure enthält 1 Atom Wasser und ist $= C_6 H_{12} O_6$; die Milchsäure des Salzes besteht nach der Analyse des Zinksalzes aus 45,56 C, 6,04 H, 48,4 O und ist $= C_6 H_{10} O_5$. Diese Säure des Zinksalzes wird von BERZELIUS für die wasserfreie gehalten. Dagegen behaupten PELOUZE und GAY-LUSSAC, dass das oben erwähnte Sublimat, von einigen Brenzmilchsäure (*ac. pyrolacticum*) genannt, welches in der That die Zusammensetzung C 50,5, H 5,7, O 43,8 oder $C_6 H_8 O_4$ hat, die wahre wasserfreie Milchsäure sei und die milchsäuren Salze alle noch 1 Atom Wasser enthalten; das Verhältniss beider Säuren ist ein ähnliches, wie zwischen Weinsäure und geschmolzner Weinsäure; wir werden daher bei diesen Säuren wieder auf die hier einschlagenden theoretischen Fragen zurückkommen.

Die Salze der Milchsäure sind meist in Wasser löslich und krystallisiren mit 3 — 5 Atomen Wasser, welche sie bei 102° vollständig abgeben. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind sämmtlich zerfliesslich. Sonst ist nur zu bemerken das milchsäure Zinkoxyd, ein in weissen, schief abgestumpften vierseitigen Prismen aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirendes, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol gar nicht lösliches Salz, welches 17,78 p. C. Wasser, 27,29 Zinkoxyd und 54,93 Milchsäure enthält. [Dieses Salz ist für die Milchsäure charakteristisch, und so wie man bei Darstellung der Milchsäure sie erst an Zinkoxyd binden muss, um sie dann rein abscheiden zu können, so kann auch nur durch Darstellung von milchsäurem Zinkoxyd die Anwesenheit der Milchsäure definitiv dargethan werden.]

9) Korksäure (*acidum subericum, acide suberique, suberic acid*) Sü.

[Man erhält diese Säure durch Behandlung von Kork, Baumrinde, Papier mit 6 Theilen Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. so lange als sich noch Stickstoffoxyd entwickelt. Dabei löst sich die Masse auf und die wachsartige Masse erscheint an der Oberfläche. Aus der zu Honigconsistenz verdampften Masse zieht man die Säure durch kochendes Wasser aus. Die durch Abdampfen der Lösung erhaltene pulvrige Säure wird durch Wiederauflösen in wenig kochendem Wasser u. s. w. gereinigt. Besser ist es, sie zu sublimiren. Die aus der wässrigen Lösung erhaltene Säure ist ein weisses, schwach sauer schmeckendes, sauer reagirendes, an der Luft unveränderliches Pulver. Sie schmilzt bei 54° ; nach Bussy jedoch kann man sie im Wasserbade trocknen und dann schmilzt sie erst bei 125° ohne weiteres Wasser zu verlieren. In höherer Hitze sublimirt sie unter Hinterlassung von wenig Kohle zu Nadeln — nach Bussy geräth die sublimirte Säure über

125° ins Sieden und destillirt als ein Oel über, welches krystallinisch erstarrt, aber in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten wieder als weisses Pulver niederfällt. Die sublimirte Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur in 86 — 100 Th. Wasser, 4½ Th. Alkohol, 10 Th. Aether, im Kochen dagegen in 2 Th. Wasser, 6,8 Th. Alkohol und 6 Th. Aether löslich. Nach BUSSY wird sie aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. In heissem Terpentilöl und in Fetten ist die Säure ebenfalls löslich.

Die sublimirte Korksäure verliert beim Erhitzen mit Bleioxyd 9 p. C. Wasser, enthält also 1 Atom Wasser. Sie besteht aus 55,2 C, 8,0 H, 36,3 O oder $C_8 H_2 O_3 + H_2 O$. Die Säure des Bleisalzes ist wasserfrei und = $C_8 H_{12} O_3$; Atomgewicht 990,332. BERZELIUS hält die Säure für ein Oxyd des Radikals $C_8 H_{12}$ ($\frac{8}{12}$ Su nach seiner Bezeichnungweise), schreibt sie daher Su^*). Vielleicht ist sie auch nach BOUSSINGAULT ein Oxyd eines hypothetischen Radikals $C_8 H_{12} O$ (Suberyl).

Die korksäuren Salze bieten nichts Besonderes dar. Durch Destillation von Korksäure mit überschüssigem Kalk erhält man unter andern ein aromatisch riechendes ätherisches Oel, welches bei 186° kocht und bei -12° noch nicht erstarrt. Dasselbe ist = $C_8 H_{14} O$, nämlich = Korksäurehydrat minus 3 Atomen Sauerstoff. Es wird an der Luft sauer und lässt sich durch Salpetersäure wieder zu Korksäure oxydiren. BOUSSINGAULT hält das Oel für $S_8 H_{12} O + H_2$, für Suberylwasserstoff. Diese Ansicht ist wohl vor der Hand nur in dem Bestreben begründet, eine der Benzoylreihe (s. d.) analoge Verbindungsreihe aufzustellen.]

10) Naphthalinsäure (*acidum naphthalicum, acide naphthalique, naphthalic acid*).

Diese erst 1836 von LAURENT entdeckte und beschriebene Säure wird erhalten durch Digestion von salzsaurem Chloronaphthalen (einem unter Naphthalin näher zu erörternden Körper) mit dem 4 — 5fachen Gewichte Salpetersäure in der Siedhitze. Die in Folge der sehr langsamen Einwirkung entstehende Auflösung wird abgedampft, der gelbe, verworren krystallisirte Rückstand durch Kochen in Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt. Beim Erkalten setzen sich concentrisch gruppirte perlmutterglänzende Blätter von Naphthalinsäure ab. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr. Die gelblich rothgefärbten Krystalle werden durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation gereinigt. Die reine Säure bildet lange, weisse, federartige Krystalle (vierseitige Prismen), welche der Benzoësäure sehr

*) Analoge Formeln giebt BERZ. für alle Säuren, welche keiner andern Theorie zugänglich sind, was hier ein für allemal erwähnt wird.

ähnlich sind. Sie verändert sich nicht an der Luft, sublimirt aber auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich. Sie hat keinen Geschmack und einen sehr schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Nur befeuchtet röthet sie Lakmus. Sie löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Auch Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sie in der Siedhitze unverändert auf. Chlor wirkt nicht ein. Die Säure schmilzt bei 105--106°; in höherer Hitze verwandelt sie sich in stechend riechende, mit stark rauchender Flamme brennbare Dämpfe, welche sich an kalten Körpern unverändert zu Nadeln condensiren.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser. Die sublimirte ist wasserfrei und besteht aus 64,7 C, 2,4 H, 32,9 O = $C_{10}H_4O_4$, Atomgewicht 1189,31. Ihre Salze mit Alkalien sind sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich; die Erdsalze sind wenig, das Blei- und Silbersalz fast gar nicht löslich. Die löslichen Salze sind daran zu erkennen, dass ihre Lösung bei Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure Naphthalinsäure in weissen Krystallnadeln fallen lässt; die unlöslichen geben bei Erhitzung mit Schwefelsäure ein Sublimat von Naphthalinsäure. Die meisten naphthalinsäuren Salze blähen sich beim Erhitzen sehr auf, werden schwarz und geben ein eigenthümliches krystallinisches Sublimat. Charakteristisch, namentlich in Bezug auf die Unterscheidung von Benzoësäure, ist das Ammoniaksalz. Sättigt man Naphthalinsäure mit Ammoniak, so erhält man bei allmählicher Verdampfung kein ganz neutrales, sondern ein etwas saures Salz in sehr schönen runden rhombischen, der Basis parallel spaltbaren Prismen oder davon abgeleiteten Octaedern und sechsseitigen Tafeln. In der Hitze schmilzt dieses Salz und zersetzt sich ohne Rückstand in Wasser, Ammoniak und Naphthalimid, einen später zu erwähnenden Körper. Das Salz enthält 10,5 p.C. Ammoniak und 7,5 Wasser. Vielleicht würde es durch Abdampfung im *Vacuo* neben Schwefelsäure ohne Verlust von Ammoniak zu erhalten sein.

11) Fettsäure (*acidum sebacicum, acide sebacique, sebacic acid*).

[Wir erwähnen diese, von THÉNARD durch trockne Destillation von Fett neben andern Produkten erhaltene, eigentlich in die animalische Chemie gehörende Säure nur deshalb hier, um zu bemerken, dass die Meinung von BERZELIUS, sie sei nur unreine Benzoësäure, durch DUMAS und PELIGOT widerlegt ist. Nicht nur dass die Zusammensetzung der krystallisirten Säure = $C_{10}H_{16}O_3 + H_2O$, die der in den Salzen enthaltenen Säure = $C_{10}H_{16}O_3$ ist, zeigt sich dieselbe auch fast ganz geschmacklos, fällt salpetersaure Blei- und Silberlösung und giebt mit Silberoxyd und Quecksilberoxyd unauflösliche Verbindungen. Im Uebrigen ist sie freilich der Benzoësäure äusserst ähnlich].

12) Kamphersäure (*acidum camphoricum*, *acide camphorique*, *camphoric acid*) Cä.

Erhitzt man Kampher mit Salpetersäure, so entsteht zuerst eine ölige gelbe Verbindung; diese verschwindet aber allmählig und man erhält dann beim Erkalten weisse undurchsichtige Krystalle einer Säure, welche lauter unösliche oder schwerlösliche Salze giebt und früher für die wahre Kamphersäure gehalten wurde. Sie ist aber eine Verbindung von Kamphersäure mit Kampher, welche sich mit Basen verbindet, ohne den Kampher fahren zu lassen. Bei nochmaliger und wiederholter Behandlung mit Salpetersäure geht endlich diese Verbindung ganz in Kamphersäure über, welche beim Erkalten krystallisirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. Ein mehr oder minder grosser Rückhalt an jener noch näher zu untersuchenden Verbindung (BOUILLON LA GRANGE'S Kamphersäure) trägt vielleicht einige Schuld an den abweichenden Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung der Kamphersäure und ihrer Salze.

[Die Säure bildet kleine, farblose, anfangs wenig, dann sauer, zuletzt bitter schmeckende Blätter oder Nadeln; riecht beim Erwärmen kampherartig, dann stechend, raucht bei $37,5^\circ$, schmilzt bei 63° und sublimirt in stärkerer Hitze zum Theil, während sich ein andrer Theil zersetzt. Sie ist in Wasser nicht besonders (bei 100° in 8 Th.), in Alkohol und Aether, so wie in heissem Terpentinöl leicht löslich. — Bei vorsichtiger Erlüftung der krystallisirten Säure über Quecksilber kann man zuerst Wasser abscheiden und dann ein Sublimat erhalten, welches MALAGUTI und LAURENT als wasserfreie Kamphersäure ansehen, insofern es in der Zusammensetzung mit der Säure des kamphersauren Silberoxyds übereinstimmt. Man erhält die wasserfreie Kamphersäure auch durch Destillation der Kampherweinsäure (s. d.). Diese sublimirte Säure fängt bei 130° an zu sublimiren, schmilzt bei 217° und destillirt bei 270° unverändert über; sie wird durch Reiben elektrisch; in kaltem Wasser löst sie sich nicht, aber in kochendem, aus der Auflösung krystallisirt wasserhaltige Säure (was MALAGUTI leugnet); dagegen krystallisirt sie aus wasserfreiem Alkohol wasserfrei in sechsseitigen Prismen. Sie giebt, in Ammoniakgas destillirt, eine eigenthümliche, gelbliche Flüssigkeit, aus welcher Kali Ammoniak entwickelt, welche aber noch weiter zu untersuchen ist.]

Was die Zusammensetzung der Kamphersäure anlangt, so wurde dieselbe nach früheren Analysen von DUMAS und LIEBIG für $C_{10}H_{13}O_5$ oder $C_{10}H_{16}O_5$ gehalten, somit für ein einfaches Oxydationsprodukt des Kamphers (s. d.). Neue Analysen von MALAGUTI, LAURENT und LIEBIG haben bewiesen, dass die aus Wasser krystallisirte Säure aus 60,4 C, 7,9 H und 31,6 O, die wasserfreie Säure, sowohl für sich, als im Silbersalze, aber aus

66,3 C, 7,6 H und 26,1 O bestehe. Die Kamphersäure ist daher = $C_{10}H_{14}O_3$, ihr Hydrat = $C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$.

[Sowohl die wasserhaltige, als die wasserfreie Kamphersäure bilden mit Basen Salze; nach LAURENT sind dieselben identisch, nach MALAGATI weichen sie jedoch zuweilen von einander ab, obgleich alle Salze der wasserfreien Kamphersäure, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, bei ihrer Zersetzung wasserhaltige Säure liefern. Doch krystallisirt die so erhaltene wasserhaltige Säure nicht und ihre alkoholische Lösung fällt Bleizucker nicht, gerade wie die wasserfreie Säure. Die Unterschiede der Salze erstrecken sich nur auf die Krystallisation. Die Kamphersäure scheint hiernach zwei Modificationen von gleicher Sättigungscapacität zu besitzen; sie schliesst sich in dieser Hinsicht der Milchsäure an. Im Allgemeinen schmecken die auflöselichen kamphersauren Salze bitter, schwach aromatisch; in der Hitze werden sie zersetzt und zwar giebt das Ammoniaksalz dabei keine Amidverbindung.]

13) Valeriansäure (*acidum valerianicum, acide valerianique, valerianic acid, Baldriansäure*) V.

PENZ hielt diese von ihm aus dem ausgepressten Saft der *Valeriana officinalis* dargestellte Säure anfänglich für Essigsäure; auch GROTE bewies ihre Eigenthümlichkeit noch nicht vollständig. Erst TROMMSDORFF that dieses letztere und gab auch der Säure ihren Namen. Dieselbe lässt sich nur aus der *rad. Valer. offic.* darstellen und wird wahrscheinlich erst durch Einwirkung des Wassers bei der Darstellung gebildet. Wenn man nämlich die Baldrianwurzel mit Wasser destillirt, geht Wasser und ätherisches Oel über; beide enthalten Säure *). Man trennt das Oel vom Wasser, behandelt ersteres mit Aetzkali, sättigt letzteres mit kohlensaurem Kali, verdampft dann die Flüssigkeiten zur Trockne und destillirt sie mit Schwefelsäure. Das Destillat besteht aus einer wässrigen Lösung von Baldriansäure, aus welcher sich eine ölige Schicht von concentrirter Baldriansäure abscheidet. [Bei Destillation dieser öligen Säure geht erst ein wässriges Produkt, bei 132° aber das reine Hydrat der Säure über.] Man kann auch das erste saure Destillat mit kohlensaurer Magnesia destilliren und die zurückbleibende baldriansaure Magnesia durch Schwefelsäure zersetzen.

Mehr Wasser, als auf dem Wege der vorsichtigen Destillation möglich ist, kann man der Säure nicht entziehen, da sie durch Destillation über

*) Es ist am vortheilhaftesten, da im Anfange der Destillation weniger Säure übergeht, die Destillation bald zu unterbrechen, den Rückstand anzupressen und diese Flüssigkeit für sich zu destilliren.

Chlorcalcium zersetzt wird. Man kennt also nur das Hydrat; dieses ist eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, jedoch an die Baldrianwurzel und ihr ätherisches Oel erinnerndem, sehr unangenehmem Geruche, welcher sich durch Behandlung mit Kohle u. s. w. nicht wegschaffen lässt, aber sich bei Verbindung mit Basen sehr vermindert. Sie schmeckt sehr stark und sauer, aber äusserst widrig und anhaltend, im verdünnten Zustande jedoch etwas süsslich. Spec. Gew. = 0,944 bei 10°. Die Säure erstarrt noch nicht bei -20° , sie kocht bei 132° , verdampft aber schon bei geringerer Hitze. Sie macht auf Papier Fettflecke und brennt wie Oel, ohne Rückstand zu hinterlassen. Lackmus röthet sie stark, aber nur vorübergehend. Sie löst sich in 30 Th. kaltem Wasser, in Alkohol in jedem Verhältnisse. Eine Lösung von 1 Th. Baldriansäure in 1 Th. Alkohol wird durch Wasserzusatz trübe, aber wieder klar, wenn man mit noch mehr Wasser umschüttelt. In Terpentinöl löst sie sich nicht auf, auch nicht in Olivenöl, dagegen äusserst leicht in concentrirter Essigsäure. Salpetersäure, Chlor, Brom wirken nicht auf die Säure, auch Jod wird ruhig aufgelöst und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt dagegen gelbfärbend und in der Wärme unter Entwicklung schwefliger Säure verkohlend ein. Kalium oxydirt sich auf Kosten des Hydratwassers und giebt baldriansaures Kali. — Den Kampher löst die Baldriansäure langsam, aber reichlich. Die dicke farblose Lösung lässt sich unverändert überdestilliren, durch Schütteln mit Wasser wird aber der Kampher abgeschieden.

Die Zusammensetzung der Baldriansäure in dem wasserfreien Baryt- und Silbersalze ist nach ETTLING $64,3 \text{ C}, 9,7 \text{ H}, 26,0 \text{ O} = \text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{O}_3$; Atomgewicht = 1176,68. Die ölige freie Säure enthält 1 Atom Wasser.

Die Baldriansäure wird aus ihren Salzen von Mineralsäuren, so wie von Weinsäure, Aepfelsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure als Hydrat ausgetrieben, treibt aber ihrerseits die Benzoësäure und Kohlensäure aus. Die bekannten baldriansauren Salze schmecken sämmtlich süsslich und riechen eigenthümlich; manche fühlen sich etwas fettig an. Nicht alle krystallisiren; einige effloresciren, andere zerfliessen an der Luft, viele verändern sich gar nicht. Sie sind fast alle mehr oder weniger in Wasser und auch in Alkohol auflöslich. Durch rasches Eindampfen der Lösungen erhält man auch sonst krystallisirbare Salze nur in gummiähnlichen Massen. Die Säure giebt fast nur neutrale Salze, zuweilen basische, z. B. mit Bleioxyd. Das Ammoniak-salz ist unverändert sublimirbar. Die andern Salze zersetzen sich in der Hitze, nachdem sie vorher geschmolzen sind, und geben dabei im Anfange gewöhnlich etwas unzersetzte Valeriansäure. [Das Kalksalz, mit einem Ueberschuss von Kalk vorsichtig destillirt, giebt nach LOEWIG einen Rückstand von kohlen-saurem Kalk und ein ätherisches Destillat, welches man mehrmals über gebranntem Kalk und Chlorcalcium rectificirt. Diese farblose

dünne, angenehm ätherisch riechende, etwa bei 100° siedende, auf Wasser schwimmende, brennbare, vollkommen neutrale Substanz besteht aus 76,41 C, 12,48 H, 11,11 O = C₇H₆O₂. Sie ist also = Baldriansäure minus Kohlensäure — daher hat sie den Namen Valeron erhalten, insofern man übereingekommen ist, solche abgeleitete Körper, welche sich von den ursprünglichen durch Subtraction eines oder mehrerer Atome Kohlensäure (und etwa auch Wasser) ableiten lassen, durch die Endung *on* zu bezeichnen. Schon mehrmals ist erwähnt worden, dass man deshalb die Baldriansäure noch nicht als kohlensaures Valeron ansehen darf. Uebrigens verhält sich das Valeron zu Kalium ganz analog dem Aceton. LOEWIG möchte die Baldriansäure zu den fetten Säuren zählen.]

14) Benzoësäure (*acidum benzoicum, acide benzoique, benzoic acid, Benzoylsäure*) Be oder Bz.

[Die Benzoësäure kommt fertig gebildet vor in dem Benzoëharze, wovon sie den Namen hat, im Tolubalsam, peruvianischen Balsam, [der Vanille, Tonkabohne, dem Storax (dessen weisser Ueberzug namentlich nur aus Benzoësäure besteht), im Drachenblute, dem Zimmt, der Cassia, der früher officinellen *Asperula odorata* u. s. w. Nach neuern Untersuchungen bedingt eben die Anwesenheit der Benzoësäure in diesen Substanzen das Weichwerden derselben beim Zusammenreiben mit Kampher — man hat daher vermuthet, dass auch im *Labdanum, Olibanum, Elemi, Weihrauch* u. s. w. Benzoësäure vorhanden sei *]. Mehr darüber s. unter Kampher. Ferner kommt die Benzoësäure im Harn mancher grasfressenden Thiere vor (vergl. Hippursäure). Künstlich wird sie gebildet durch Oxydation des Bittermandelöls an der Luft oder durch Salpetersäure, durch Behandlung von Anisöl, Fenchelöl und Zimmtöl mit Salpetersäure, durch Behandlung der Mandelsäure mit Braunstein oder Salpetersäure, durch verlängerte Einwirkung von Kali auf Zimmtöl, endlich durch verschiedene Zersetzungen der Hippursäure. Zur Darstellung der Benzoësäure benutzt man fast nur das Benzoëharz, obgleich auch Vorschriften zu Gewinnung derselben aus der *Asperula odorata*, dem Harne der Grasfresser u. s. w. existiren. In letzterer Beziehung vergleiche man den folgenden Abschnitt. Aus der *Asperula* erhält man Benzoësäure durch Ausziehung des Krautes mit kaltem Alkohol, Abdestilliren der Tinctur, Kochen des Rückstands mit Wasser und Krystallisirenlassen der abfiltrirten wässrigen Lösung. Das Benzoëharz bleibt aber stets die ergiebigste Quelle. Man kann aus demselben die Säure zwar schon durch blossé Sublimation (*flores Benzoës*, s. weiter unten) durch Auskochen mit

*) Nach FREMY'S und PLANTAMOUR'S neuesten Angaben enthalten die Balsame Zimmtsäure und keine Benzoësäure. Anm. d. Uebers.

Wasser erhalten, aber man bekommt auf diese Art nur einen Theil, da die Benzoësäure von den übrigen anwesenden Stoffen ziemlich fest gehalten wird. Im Allgemeinen bedient man sich daher (nach BUCHOLZ) des kohlensauren Natrons (welches sowohl billiger, als wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons zweckmässiger ist, wie das von BERZELIUS vorgeschriebene kohlensaure Kali) zu Darstellung der Benzoësäure. Gewöhnlich wird vorgeschrieben das gepulverte Benzoëharz mit $\frac{1}{4}$ seines Gew. (nach der Pharm. Bor. $\frac{3}{8}$) kohlensauren Natrons zusammenzureiben, mit etwas Wasser zu einem Brei zu machen, diesen 24 — 36 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers bei 40 — 60° zu digeriren, darauf die Masse mit vielem Wasser aufzukochen, das ausgeschiedene Harz von der Flüssigkeit zu trennen (durch Auskochen mit Wasser auszusüssen), darauf durch Schwefelsäure das überschüssige kohlensaure Natron und dasjenige Natron zu sättigen, welches noch etwas Harz zurückhält, das ausgeschiedene Harz abzufiltriren und aus dem etwas concentrirten Filtrate die Benzoësäure zu fällen. Die ausgeschiedenen Krystalle vermehren sich bei vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit. Man sammelt sie und wäscht sie mit kaltem Wasser ab. Durch Umkrystallisiren mittelst siedenden Wassers und Sublimiren reinigt man die Säure völlig. — Nach BERZELIUS fällt man nicht auf zwei Mal mit Schwefelsäure, sondern setzt sogleich der siedenden Flüssigkeit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zu und filtrirt siedendheiss. Die Benzoësäure scheidet sich beim Erkalten aus. — Um das Zusammenkleben des ausgeschiedenen Harzes bei dieser Methode zu vermeiden, hat man auch vorgeschlagen, ganz denselben Weg, aber ohne Anwendung von Wärme, zu verfolgen; man muss dann das Gemenge des Benzoëharzes mit kohlensaurem Natron circa 8 Wochen lang in einer Flasche stehen lassen. — Man kann ferner auch eine weingeistige Lösung von Benzoë mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, welcher man Weingeist zugesetzt hat, vermischen, Wasser zusetzen, den Weingeist abdestilliren und die vom Harze getrennte Flüssigkeit durch Schwefelsäure zersetzen. — Abweichend sind die neuern Methoden von FRICKLINGER, welcher (nach SCHEELLE) statt des kohlensauren Natrons Aetzkalk nimmt, und übrigens fast ganz wie oben verfährt, nur dass er die Benzoësäure durch Salzsäure ausfällt, und von RICHI, welcher eine filtrirte weingeistige Auflösung von Benzoëharz mit Wasser fällt, den gesammelten Niederschlag mit 5fach verdünnter Schwefelsäure zweimal auskocht, die Lösungen etwas concentrirt, durch Ammoniak fällt, den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure auflöst und die durch Erkalten der kochenden Lösung krystallisirende Benzoësäure durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Letztere Methode beruht darauf, dass das Harz und Oel in Schwefelsäure löslicher sind, als Benzoësäure; die Auflösung in Schwefelsäure ist auch zu Reinigung

der auf andere Weise gewonnenen Benzoësäure zu empfehlen. Man löst dann die Säure in 4—5 Th. kochender 6fach verdünnter Schwefelsäure auf, kocht auch kurze Zeit mit Thierkohle, lässt durch Erkalten krystallisiren und wäscht die Schwefelsäure mit kaltem Wasser ab. FRICKLINGERS Methode hat das Bequeme, dass sich kein zusammenhängender Harzkuchen bildet, sondern das Gemenge pulvrig bleibt; daher wird auch die Benzoësäure vollständiger ausgezogen — der Rückstand ist aber zu Räucher- und Schönheitsmitteln nicht mehr so brauchbar.]

Reinste Benzoësäure ist geruchlos — doch riecht sie meist noch etwas vanillenartig; sie schmeckt säuerlich, erwärmend-scharf, schmilzt bei $120,5^{\circ}$, kocht bei 239° und destillirt unzersetzt über; doch sublimirt sie schon bei weit niedriger Temperatur in glänzenden, langen, platten, prismatischen Nadeln. Der Dampf hat ein spec. Gew. = 4,27. Angezündet brennt sie mit Flamme. Sie löst sich in 200 Th. kaltem, in weit weniger kochendem Wasser (daher auch die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten krystallinisch erstarrt), in Weingeist, Aether und Oelen. An der Luft verändert sie sich nicht. Schwefelsäurehydrat löst die Benzoësäure unverändert auf, wasserfreie Schwefelsäure giebt damit Benzoëschwefelsäure (s. d.). Salpetersäure, Chlor, Brom wirken nicht auf die Benzoësäure, doch verbindet sich Brom mit der Benzoësäure in *statu nascendi*, wenn man Brom über benzoësaures Silberoxyd leitet, zu Brombenzoësäure (s. d.). Von rothglühendem Eisen wird Benzoësäuredampf zersetzt und es bildet sich Benzin (s. d.). Dasselbe bildet sich auch bei Destillation der Benzoësäure mit einem Ueberschuss von Kalk, während durch Destillation des neutralen benzoësauren Kalks neben Benzin noch ein anderer Körper (Benzon) entsteht.

Die krystallisirte Benzoësäure besteht nach LIEBIG und WOELER aus 68 C, 5 H und 27 O; die im Silbersalze enthaltene Säure aber aus 74,4 C, 4,6 H, 21,0 O. Letztere ist daher = $C_{14}H_{10}O_2$ und die freie Säure ein Hydrat, welches 1 Atom oder 7,7 p. C. Wasser enthält. Atomgewicht der wasserfreien Säure = 1432,5. Diese Säure ist wahrscheinlich als das Oxyd eines Radikals $C_{14}H_{10}O_2$, Benzoyl genannt, anzusehen. Nach MITSCHERLICH hätte man dagegen die krystallisirte Säure als Benzin ($C_{12}H_{12}$) + 2 Atom Kohlensäure — Benzinkohlensäure — zu betrachten; bei ihrer Verbindung mit Basen verwandelt sich dieselbe dann in $C_{12}H_{10}$ (Benzid) + C_2O_2 , oder Benzidklee säure. Analog wären dann alle jene Säuren zu behandeln, welche sich im Hydratzustande als Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs mit Kohlensäure betrachten lassen. Mehr hierüber unter Benzoyl. Die Benzoësäure bildet mit den Basen neutrale Salze — mit Eisenoxyd und Bleioxyd auch basische. Die neutralen Salze, welche eigenthümlich nach Benzoësäure schmecken, sind fast alle in Wasser und wasserfreiem Alkohol löslich und krystallisiren in Nadeln. Unter den unlöslichen Salzen — welche nach

LECANU sämmtlich in einer Lösung von essigsauerm Kali oder Natron auflöslich sein sollen, ist namentlich das basische Eisenoxydsalz merkwürdig. Man bedient sich der Benzoësäure, oder des benzoësauren Natrons wie der Bernsteinsäure zu Scheidung des Eisenoxyds vom Manganoxydul und sie bietet in dieser Beziehung mehrere Vortheile vor der Bernsteinsäure dar*).

15) Hippursäure (Harnbenzoësäure, Pferdeharnsäure, Urinsäure, *ac. hippuricum*, *ac. hippurique*, *hippuric acid*).

Im Urin grasfressender Thiere kommt ein Natronsalz vor, welches lange für benzoësaures Natron gehalten wurde. LIEBIG wiess nach, dass die Säure dieses Salzes eine eigenthümliche ist, aber sich in der Wärme leicht unter Ammoniakentwicklung zu Benzoësäure und einigen anderen Produkten zersetzt. Wenn man daher den Pferdeharn, in welchem sie am reichlichsten vorkommt, sehr schnell abdampft, erhält man Benzoësäure. Dampft man aber langsam bis auf $\frac{1}{10}$ ein, setzt dann Salzsäure zu, kocht den gefärbten krystallinischen Niederschlag mit Kalkmilch, filtrirt, versetzt die Lösung mit unterchlorigsaurem Kalk (Chlorkalk) bis zur Entfernung des Harngeruchs, digerirt mit Thierkohle und filtrirt noch warm, so erhält man eine Lösung, welche, mit Salzsäure versetzt, beim Erkalten die Hippursäure in langen, farblosen Nadeln fallen lässt. Die Säure schmeckt nicht sauer, röthet aber Lackmus. Sie löst sich wenig in kaltem, (in 400 Th.), leicht in kochendem

*) In der Medicin wendet man nur die Benzoësäure selbst an und zwar ursprünglich die ganz einfach durch Erhitzung des Benzoëharzes in einem Topfe und Auffangung der sublimirten Benzoësäure in einer übergestülpten Papierdute erhaltenen Benzoëblumen (*flores Benzoës*). Diese Benzoëblumen sind von anhängendem Oele gelb gefärbt, aber natürlich von anorganischen Verunreinigungen frei. Mehrere Pharmakopöen z. B. die *Saxonica* und *Londinensis* lassen die Benzoësäure, wahrscheinlich aus medicinisch-praktischen Gründen, noch eben so bereiten, obgleich die Ausbeute weit geringer ist, als bei dem von der *Pharm. Bor.* adoptirten Verfahren mit kohlensaurem Natron (s. oben). Indessen liefert auch dieses Verfahren die Säure nicht ganz rein und farblos, was auch nicht verlangt wird. Zu starke Färbung zeigt einen zu grossen Harz- und Oelgehalt an, Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron erkennt man durch Prüfung der Auflösung mit Barytsalzen. Aus Harn bereitete Säure hat stets einen Harngeruch. Absichtliche Verfälschungen mit Gyps u. s. w. werden sich durch einen bei Verflüchtigung der Säure bleibenden Rückstand erkennen lassen. — Die aus dem Benzoëharze bereitete *Tinct. Benzoës*, von welcher mehr unter „Benzoë“, enthält natürlich auch Benzoësäure. Mit freien und kohlensauren Alkalien und Erden darf man natürlich die Benzoësäure nicht verbinden. Anm. des Uebers.

Wasser und in Weingeist. In der Wärme schmilzt sie und bei stärkerer Erhitzung sublimirt Benzoësäure, benzoësaures Ammoniak, ein harzartiger Körper, endlich auch Blausäure; Kohle bleibt zurück. Auch durch Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure wird Benzoësäure gebildet, obgleich beide Säuren in der Kälte nur auflösend wirken. In Salzsäure löst sie sich unverändert auf; von Chlor wird sie nicht angegriffen, aber durch Kochen mit einem Ueberschusse von unterchlorigsaurem Kalk allmählig in Benzoësäure übergeführt. Mit Kalk destillirt giebt sie Benzin und Ammoniak. Durch öfters wiederholte Behandlung der Hippursäure mit Bleihyperoxyd (wobei jedesmal das gebildete hippursaure Blei durch Schwefelsäure zersetzt wird) erhält man unter Entwicklung von Kohlensäure endlich eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Benzamidkrystalle liefert.

Die freie Hippursäure enthält 1 Atom Wasser und besteht aus $7,82\text{ N}$ $60,76\text{ C}$, $4,92\text{ H}$, $26,50\text{ O} = \text{N}_2\text{ C}_{18}\text{ H}_{16}\text{ O}_5 + \text{H}_2\text{ O}$, die Säure der wasserfreien Salze ist $= \text{N}_2\text{ C}_{18}\text{ H}_{16}\text{ O}_5$. Aus den Zersetzungen lassen sich verschiedene Theorien ableiten; so kann man nach MITSCHERLICH die freie Säure als Benzamid + Citronensäure ($\text{N}_2\text{ C}_{14}\text{ H}_{14}\text{ O}_3 + \text{C}_4\text{ H}_4\text{ O}_4$) ansehen; nach PELOUZE kann man darin Blausäure, Bittermandelöl und Ameisensäure finden — am wahrscheinlichsten aber ist es nach dem von FEHLING beobachteten Verhalten zu Bleihyperoxyd, dass die wasserfreie Säure aus Benzamid und einer Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{ H}_2\text{ O}_3$ (Maleinsäure, Fumarsäure u. s. w. s. d.), von deren Oxydation die entwickelte Kohlensäure herrührt, bestehe.

Die hippursäuren Salze sind den benzoësauren äusserst ähnlich; die auflöselichen fällen Eisenoxydsalze ebenfalls rostfarbig, wie Benzoësäure.

16) Zimmtsäure (*acidum cinnamomicum, acide cinnamomique, cinnamomic acid*).

Diese Säure setzt sich zuweilen von selbst in altem Zimmtöle ab in gelben prismatischen Krystallen, kommt auch nach FREMY und PLANTAMOUR fertig in den Balsamen vor. Man reinigt sie durch Kochen mit destillirtem Wasser und Krystallisirenlassen der Auflösung. Sie ist dann farblos, schmilzt bei 120° , kocht bei $292,5^\circ$ und destillirt unverändert über. Bei langsamer Erhitzung sublimirt sie in Nadeln, welche der Benzoësäure ähnlich sind. Sie löst sich äusserst wenig in kaltem, etwas besser in heissem Wasser, recht gut in Alkohol. Durch Salpetersäure wird sie unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt und dabei zuerst Bittermandelöl, später Benzoësäure gebildet.

Die freie Säure enthält 1 Atom Wasser, sie besteht aus $72,5\text{ C}$, $5,6\text{ H}$, $21,9\text{ O} = \text{C}_{18}\text{ H}_{14}\text{ O}_3 + \text{H}_2\text{ O}$. Die Säure des Silbersalzes ist $= \text{C}_{18}\text{ H}_{14}\text{ O}_3$. Die Salze dieser Säure — über deren Relation zum Zimmtöl das Weitere unter „Zimmtöl“ folgt — sind nicht weiter untersucht.

[Hierher würden auch noch mehrere theils in ätherischen Oelen, theils in Harzen vorkommende Säuren gehören z. B. Nelkensäure, Pininsäure u. s. w. Sie sind aber theils noch zu wenig untersucht, theils auch bequemer bei den entsprechenden Oelen und Harzen abzuhandeln.

Endlich sind auch einige Säuren der späteren Abtheilungen in der That wohl flüchtig, z. B. mehrere fette Säuren — sie konnten aber nicht wohl aus dem Zusammenhange der verwandten Säuren herausgerissen werden.]

Capitel II.

Fixe Säuren.

1) Aepfelsäure (*acidum malicum*, *acide malique*, *malic acid*, Vogelbeersäure, *acid. sorbicum*) M.

[Die Aepfelsäure kommt frei in allen sauren Fruchtsäften, insbesondere sauren Aepfeln, Vogelbeeren, Berberisbeeren u. s. w. vor, jedoch stets begleitet von Weinsäure, Citronensäure (namentlich in den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Erdbeeren, Himbeeren, Kirschen), Kleesäure u. s. w.; vielleicht auch in den Ameisen. An Kalk gebunden ist sie ein fast regelmässiger Bestandtheil aller Pflanzensäfte. Künstlich wird sie nicht gebildet. Vergl. Zuckersäure.

Sie wird dargestellt aus Aepfelsaft, Hauslauchsaff (von *Sempervivum tectorum*, welcher viel äpfelsauren Kalk enthält), am reichlichsten aber aus Vogelbeeren. Der ausgepresste Saft der Beeren (welche nach einigen nicht ganz reif, nach anderen gefroren sein sollen) wird geklärt, filtrirt, und entweder erst mit kohlen-saurem Kali zum Theil gesättigt oder auch sogleich durch essigsäures Bleioxyd niedergeschlagen. Der käsige Niederschlag wird beim Stehen in der Flüssigkeit allmählig krystallinisch und kann dann durch Schlemmen und Abspülen von beigemengten schleimigen Flocken (Farbstoff-Bleioxyd) getrennt werden. Man kocht es dann mit verdünnter Schwefelsäure, bis es nicht mehr körnig ist und setzt Schwefelbaryum-Auflösung zu bis eine filtrirte Probe durch Schwefelsäure getrübt wird. Das gebildete Schwefelblei reisst den Farbstoff mit nieder. Die filtrirte klare Flüssigkeit sättigt man mit kohlen-saurem Baryt, wodurch die Citronensäure und Weinsäure ausgefällt werden — die abfiltrirte Lösung zersetzt man mit Schwefelsäure, scheidet den schwefelsauren Baryt ab, verdampft zur Syrupsdicke und lässt die Säure krystallisiren. — Kürzere Methoden, nach welchen man das aus dem geklärten Aepfelsafte gefällte äpfelsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefern keine ganz reine Säure.

Dass die Aepfelsäure weder eine unreine Essigsäure, noch eine modificirte Citronensäure sei, ist jetzt erwiesen. Man kann sie nur schwer als Hydrat (mit 1 Atom Wasser) krystallisirt erhalten, da sie an der Luft zerfließt. Ihr Geschmaek ist stark sauer. In Wasser löst sie sich leicht, doch zersetzt sich die Lösung allmählig und wird schleimig. Auch durch längeres Kochen mit Weingeist, in dem sie ebenfalls löslich ist, scheint die Säure zersetzt zu werden. Die Krystalle schmelzen bei 83° , verlieren bei 120° noch kein Wasser, zersetzen sich aber in höherer Temperatur unter Abscheidung von Wasser in zwei neue Säuren, welche von PELOUZE Maleinsäure und Paramaleinsäure genannt wurden, aber, wie sich später ergab, mit der Equisetsäure und Fumarsäure übereinkommen. Es hängt von der Leitung der Operation ab, welche dieser beiden Säuren sich vorzugsweise bildet. — Kohle wird bei einer 176° nicht übersteigenden Temperatur nicht abgeschieden. Erhitzt man schnell bis 200° so destillirt fast nur Equisetsäure als eine beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit über und der Retortenrückstand enthält wenig Fumarsäure. — lässt man jedoch den Inhalt der Vorlage immer wieder zurückfließen, so verwandelt sich endlich auch die Equisetsäure in Fumarsäure, welche in der Retorte zurückbleibt (gegen das Ende z. Th. in Nadeln sublimirt). Wird nicht über 150° erhitzt, so bildet sich fast nur Fumarsäure. — Nach LIEBIG's neuesten Versuchen kann man durch sehr schnelle Destillation der krystallisirten Aepfelsäure bei der stärksten Hitze einer Spirituslampe zwar sehr viel Equisetsäure überdestilliren, aber es tritt stets ein Zeitpunkt ein, wo die Masse in der Retorte erstarret, und dann Fumarsäure darstellt. Dagegen kann man die Aepfelsäure, wenn man sie lange bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt wenig übersteigt, stehen lässt, allmählig total in Fumarsäure verwandeln, ohne ein anderes Nebenprodukt als Wasser. — Beide Brenzapfelsäuren, welchen Namen sie früher führten, sind gleich zusammengesetzt und werden weiter unten beschrieben und verglichen werden. — Durch Salpetersäure wird die Aepfelsäure in Kleesäure verwandelt, durch Erhitzung mit Schwefelsäure zerfällt sie in Essigsäure und Kohlenoxydgas. — Die Aepfelsäure unterscheidet sich theils durch ihr Verhalten in der Wärme theils dadurch von allen andern ihr ähnlichen Pflanzensäuren, dass sie mit Kalk ein in heissem und kaltem Wasser lösliches Salz giebt, also Kalksalze in keinem Falle niederschlägt; das Kalksalz wird von Alkohol als käsige Masse ausgefällt, welche in Wasser aufgelöst und abgedampft, nicht krystallisirt, sondern gummiartig wird.

Ueber die wahre Zusammensetzung der Aepfelsäure ist man lange ungewiss gewesen, da dieselbe Salze von verschiedenen Sättigungsstufen und verschiedenem Wassergehalte giebt. Nach der Analyse des wasserfreien Silbersalzes von LIEBIG (welches 66,6 p. C. Silberoxyd enthält) besteht die Säure aus 41,1 C, 3,5 H, 55,4 O, also entweder $C_4 H_4 O_4$ — nach welcher Ansicht

das äpfelsaure Silberoxyd ganz gleich mit dem citronensauren Silberoxyd, wie man es sonst annahm, zusammengesetzt wäre — oder $C_8 H_8 O_8$, in welchem Falle das Silbersalz zwei Atome Basis enthielte und das Aepfelsäurehyd at 2 Atome Wasser. Zu letzterer Ansicht neigt sich LIEBIG hin. Die Aepfelsäure würde dann zu den zweibasischen Säuren gehören (s. Einleitung). Diese Ansicht findet ihre Stütze in einigen Versuchen RICHARDSON's, nach welchen der sogenannte neutrale äpfelsaure Kalk seine 2 At. Wasser, die er bei gewöhnlicher Temperatur enthält, bei 200° ganz abgibt, während der sogenannte saure äpfelsaure Kalk bei 185° noch 1 Atom Wasser zurückhält; es wäre dann das Silbersalz $C_8 H_8 O_8 + 2 Ag O$; das neutrale Kalksalz, wasserfrei, $C_8 H_8 O_8 + 2 Ca O$; das saure Kalksalz $C_8 H_8 O_8 + Ca O + H_2 O$, die krystallisirte Säure $C_8 H_8 O_8 + 2 H_2 O$.

Die äpfelsauren Salze sind saure, neutrale, und basische (nach LIEBIG's Ansicht fallen natürlich diese Bezeichnungen weg.) Die neutralen und sauren sind fast alle in Wasser — die übrigen in Salpetersäure löslich. Die Löslichkeit des Kalk- und des Barytsalzes ist charakteristisch. Die neutralen Salze der Alkalien sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar, dagegen krystallisiren die sauren und zeigen eine grosse Neigung zu Bildung von löslichen Doppelsalzen. Der Wassergehalt der krystallisirten äpfelsauren Salze ist sehr verschieden, sie geben meist das letzte Wasseratom weit schwieriger ab, als die andern. Neuerdings ist von LIEBIG auch ein dem Brechweinstein analoges äpfelsaures Antimonoxyd-Kali entdeckt worden. Wichtig ist die Eigenschaft der Aepfelsäure, die Fällung des Eisenoxyds, Kupferoxyds u. s. w. durch Alkalien zu verhindern.

*) In der Medicin findet weder reine Aepfelsäure, noch ein Salz derselben in reiner Gestalt Anwendung. Officinell sind die Aepfel, *Poma acidula*, vornehmlich die säuerlichen Sorten, z. B. Borsdorfer, Reinetten. Der ausgepresste Saft, welcher neben Aepfelsäure noch Weinsäure, Citronensäure, äpfelsauren Kalk, Zucker, Gummi u. s. w. enthält, wird benutzt zu Darstellung des *Extractum ferri pomatum*, indem man ihn mit dem vierten Theile seines Gewichts Eisenfeile, oder auch Nägeln und Drahtstücken mehrere Tage unter Umrühren digerirt, dann zur Hälfte einkocht, durchsiebt und zur Extractconsistenz abdampft. Vortheilhafter ist es noch, das Eisen mit dem Aepfelbrei zu digeriren und dann erst den Saft auszupressen und abzdampfen. Das Mittel, welches grünlich-schwarz und in Wasser klar auflöslich sein soll, enthält natürlich äpfelsaures, citronensaures und weinsaures Eisen neben den übrigen Bestandtheilen des Aepfelsafts. Wurde Eisenfeile angewendet, so kann es Kupfer enthalten und ist darauf zu prüfen. Krystallkörner scheiden sich fast stets bei längerer Aufbewahrung aus. Das jetzt obsolete *Extr. ferri cydoniatum* wurde auf gleiche Weise aus Quitten bereitet, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Aepfel. Ann. des Uebers.

2) Maleinsäure (Malealsäure, Equisetsäure, Brenzäpfelsäure, Aconitsäure, *ac. equiseticum*, *ac. equisetique*, *equisetic acid*). $\bar{E}q.$

Diess ist die eine von den beiden Säuren, welche sich bei Erhitzung der Aepfelsäure bilden, und zwar vorzugsweise bei rascher Erhitzung auf 200° ; sie destillirt dabei als eine farblose, zu grossen Krystallen erstarrende Flüssigkeit über. [Es hat sich später gezeigt, dass diese Säure auch in der Natur gebildet vorkommt, indem nicht nur die von BRACONNOT in *equisetum fluviatile* und *limosum* aufgefundene Equisetsäure, sondern auch die von PESCHIER und BENNERSCHIEDT im *Aconitum* entdeckte Aconitsäure als identisch mit der Maleinsäure erkannt worden sind*). Die Darstellung der Säure aus der Aepfelsäure ergibt sich aus dem Obigen von selbst. Aus dem Equisetum, in welchem sie an Magnesia gebunden ist, erhält man sie nach REGNAULT, (dessen Verfahren dem früheren BRACONNOT'S vorzuziehen ist) durch Uebersättigung des durch Kochen geklärten und filtrirten Saftes mit kohlensaurem Natron, Füllen der vorhandenen Schwefelsäure und Phosphorsäure durch essigsäures Baryt, Filtriren, Füllen mit Bleizucker und Zersetzen des equisetsauren Bleioxyd mittels Schwefelwasserstoff. Man behandelt die Flüssigkeit mit Kohle, bindet die Säure an Kalk, zerlegt das Kalksalz durch kohlensaures Ammoniak, fällt wieder mit Bleizucker und zerlegt das gefällte Bleisalz abermals durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen freie Equisetsäure und equisetsaure Magnesia. Man zieht erstere durch Aether aus und lässt sie krystallisiren. — Aus dem Aconitsafte scheidet sich der aconitsaure Kalk freiwillig aus.]

Die Equisetsäure krystallisirt in verschoben vierseitigen Prismen, ist geruchlos, schmeckt aber sauer mit sehr unangenehmen Nachgeschmack. Sie schmilzt bei 75° ; die Krystalle geben bei dieser Temperatur zuerst ihr Wasser ab und verflüchtigen sich als wasserfreie Equisetsäure, werden aber bei einer wenig höheren Temperatur in Krystalle der folgenden Säure verwandelt, welche bei 200° weder schmelzen, noch sich verflüchtigen. Die Säure löst sich sehr leicht im Wasser und Alkohol; bei freiwilliger Verdunstung der wässrigen Lösung steigen die Krystalle über den Rand der Schale. Die Equisetsäure wird nicht von Kalk gefällt, wohl aber von Barytwasser; der

*) Letztere Annahme scheint sich jedoch nur darauf zu stützen, dass, nach einer Bemerkung von BERZELIUS DAHLSTROEM durch Erwärmung der Citronensäure eine Säure erhalten hat, welche, bei Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit der Aconitsäure (von der man nur das Kalksalz kannte), die Zusammensetzung der Maleinsäure d. h. $C_4 H_2 O_3$, haben aber doch in ihren Eigenschaften von der Fumarsäure verschieden sein soll.

Ann. des Uebers.

Niederschlag wird allmählig krystallinisch und ist im Ueberschusse sowohl der Säure, als des Barytwassers löslich. Chlorcalcium, Chlorbaryum, schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Silberoxyd werden von Equisetsäure nicht gefällt; dagegen fällt Bleizucker die sehr verdünnte Säure weiss, allmählig krystallinisch werdend; die concentrirte Säure giebt mit Bleizucker in Ueberschuss eine kleisterartige Masse. Mischt man Lösungen von equisetsaurem Kalk und Chlorcalcium, so entsetzt erst nach einigen Tagen eine Ausscheidung in Nadeln, welche aus equisetsaurem Kalk bestehen.

Die krystallisirte Equisetsäure besteht aus 40,75 C, 3,51 H, 55,75 O; die wasserfreie Säure, wie man sie durch wiederholte Destillation erhält, oder wie sie in dem Bleisalze und Silbersalze enthalten ist, besteht aber aus: 49,7 C, 2,4 H, 47,9 O. Erstere ist daher $C_4 H_2 O_3 + H_2 O$; letzteres $C_4 H_2 O_3$. Atomgewicht 618,22. Die Säure ist also = Aepfelsäure minus 1 Atom Wasser; nimmt man daher die Aepfelsäure = $C_8 H_8 O_8 + 2 H_2 O$ an, so ist die Equisetsäure auch $C_8 H_4 O_6 + 2 H_2 O$ und von ihren Salzen gilt dasselbe, wie von den äpfelsauren.

Equisetsaures Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser leicht löslich, desgleichen das neutrale Bleisalz, welches 3 Atome Krystallwasser enthält. Ebenfalls löslich sind das Kalk-, Kupfer- und Eisensalz, so wie die Verbindungen mit den Alkaloiden. Unlöslich ist das Barytsalz, welches in krystallinischem Zustande 1 Atom Krystallwasser enthält. Das Silbersalz ist sehr wenig löslich. In der Hitze zersetzt es sich plötzlich unter Entwicklung von Kohlensäure, Hinterlassung eines dunkelgrauen, metallglänzenden Rückstandes (welcher Kohlenstoffsilber ist) und Bildung weniger gelber krystallisirbarer Tropfen von saurem Geschmack.

[Nachtrag. Die Aconitsäure ist kürzlich von BUCHNER jun. untersucht worden, der sie aus dem aconitsauren Kalk, welcher bei Bereitung des officinellen Aconitextractes in grosser Menge erhalten wird, darstellte. Er hat dieselbe zwar mit der Maleinsäure ganz gleich zusammengesetzt gefunden, giebt aber folgende abweichende Eigenschaften an: Sie ist nicht deutlich krystallisirbar, schmeckt angenehm sauer, wird bei 136° braun, schmilzt bei 140°, kocht bei 160°, geht durch längere Erhitzung nicht in Fumarsäure über, sondern in eine braune, zähe Masse, und eine farblose bis hellgelbe flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu feinen Prismen erstarrt — die nicht mehr Aconitsäure — vielleicht aber Maleinsäure sind. Mit den Alkalien giebt sie nicht krystallisirbare Salze; der Niederschlag mit Barytwasser wird nicht krystallinisch. — BUCHNER hält auch Equisetsäure und Maleinsäure noch für verschieden, weil das Ammoniaksalz der letzteren nach PELOUZE leicht, das der ersteren nach REGNAULT gar nicht krystallisirt.]

3) Paramaleinsäure (Fumarsäure, Flechtensäure, Lichensäure, *acid. fumaricum*, *acide fumarique*, *fumaric acid*) Fu.

Ueber die Bildung dieser Säure bei Erhitzung der Aepfelsäure und Equisetsäure ist nichts beizufügen (s. oben). Es hat sich erwiesen, dass WINKLERS Fumarsäure aus *Fumaria officinalis* und PFAFFS Lichensäure aus *Cetraria islandica* identisch mit der Paramaleinsäure sind. [Die Säure lässt sich aus dem Kraute der *Fumaria* leicht erhalten, wenn man den ausgepressten Saft durch Kochen klärt, filtrirt, durch oxalsaures Kali den Kalk ausfällt, abermals filtrirt, die Fumarsäure durch Bleizucker niederschlägt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Behandlung mit Thierkohle und Krystallisiren reinigt man die Säure. — Im isländischen Moose ist sie an Kali und Kalk gebunden. Man erhält das Kalisalz und einen Theil des Kalksalzes, wenn man das alkoholische Extract des Moooses durch Aether von Harz und durch wenig Alkohol von Cetrarin und Syrup befreit. Man reinigt es durch Umkrystallisiren und kann dann durch Zersetzung mittels Bleizucker u. s. w. die Säure isoliren].

Die Säure krystallirt in langen rhombischen oder sechsseitigen, gestreiften Prismen, schmeckt einfach sauer. Sie schmilzt äussert schwer und sublimirt bei 200°. Von Wasser braucht sie gerade noch einmal so viel zur Auflösung, als Equisetsäure, nämlich 200 Theile. Von Salpetersäure wird sie unverändert aufgelöst. Sie wird nicht gefällt von Kalk- Baryt- und Strontianwasser. Bleizucker giebt einen nicht krystallinischen Niederschlag, welcher sich aber durch Erwärmung wieder auflöst und dann beim Erkalten krystallisirt. Sowohl freie Fumarsäure als fumarsaures Kali fallen selbst bei grosser Verdünnung das Silberoxyd vollständig aus seinen Lösungen. Diese Characterere unterscheiden die Säure bestimmt von der Equisetsäure.

In der Zusammensetzung kommt die Fumarsäure ganz mit der Equisetsäure überein. Auch die Salze beider scheinen sich zu gleichen, wenigstens enthält das fumarsaure Blei ebenfalls 3 Atom Krystallwasser. Vielleicht ist die Verschiedenheit beider Säuren nach LIEBIG dadurch zu erklären, dass sie sich zu einander verhalten wie Cyanursäure und Cyansäure, dass nämlich die Equisetsäure eine zweibasische Säure (s. d. Einleitung) = $C_4H_4O_6 + 2H_2O$, die Fumarsäure aber eine einbasische = $C_4H_2O_3 + H_2O$ ist.

4) Citronensäure (*acidum citricum*, *acide citrique*, *citric acid*) Ci.

[Auch diese Säure findet sich meist in Gesellschaft von Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. in sauren Pflanzensäften, besonders im Saft der Citronen, Pomeranzen, Johannisbeeren, Preiselbeeren, Tamarinden u. s. w. Künstlich ist sie noch nicht gebildet worden. Man stellt sie am vortheil-

haftesten aus dem Citronensaft und Johannisbeersafte dar. Im Allgemeinen verfährt man mit dem Citronensaft so, dass man ihn durch Stehen (noch besser durch Erhitzen mit Eiweiss) klärt, darauf mit kohlensaurem Kalk sättigt, den citronensauren Kalk durch Erhitzung zum Kochen abscheidet, abfiltrirt, mit Wasser auswäscht und mit einer Menge von Schwefelsäure, welche der zur Sättigung des Salzes verbrauchten Menge von kohlensaurem Kalk nahe gleich kommt, zersetzt. Ueberschuss von Schwefelsäure begünstigt bei dem nachherigen Abdampfen die Krystallisation der Säure. Ist die Citronensäure noch gelb gefärbt, so kann man sie ohne Gefahr durch Digestion mit etwas Salpetersäure entfärben. — Da der Citronensaft noch andre durch Bleiessig fällbare Substanzen enthält, lässt sich dieser nicht zu Darstellung der Citronensäure anwenden.] — Aus dem Johannisbeersafte stellt TILLOY die Citronensäure auf folgende Art dar: Er lässt die zerquetschten Johannisbeeren gähren, destillirt nach beendigter Gährung den Alkohol ab, sättigt den noch heissen Rückstand mit kohlensaurem Kalk und reinigt den citronensauren Kalk durch Waschen mit Wasser und Auspressen. Das noch gefärbte Salz wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, durch verdünnte Schwefels. zersetzt, die abgeschiedene Säure wieder mit Kalk gesättigt und nochmals eben so behandelt. Die nun gewonnene klare Citronensäurelösung wird durch Kohle entfärbt, etwas eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die noch etwas gefärbten Krystalle kann man durch Waschen mit Wasser (auf ähnliche Art wie beim Decken des Rohzuckers) entfärben und noch einmal umkrystallisiren.

[Die durch ihren angenehmen sauern Geschmack ausgezeichnete Citronensäure krystallisirt unter verschiedenen Verhältnissen mit verschiedenem Wassergehalte. Die bei 100° gesättigte Lösung setzt bei langsamen Erkalten unregelmässige, meist nicht durchsichtige, an der Luft unveränderliche und ohne Wasserverlust schmelzbare Krystalle ab, welche 13½ p. C. Wasser enthalten; aus der Mutterlauge schießen dann bei freiwilliger Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur grosse regelmässige Krystalle mit 17 p. C. Wasser an, welche aber bei raschem Erhitzen auf 100° oder durch Verwitterung bei 28—50° die Hälfte ihres Wassers verlieren und nur noch 8½ p. C. zurückhalten, welches aber nun nur bei Verbindung mit Basen ausgetrieben wird. — Die Citronens. löst sich in 0,75 Th. kaltem und 0,5 kochendem Wasser auf.] In der Wärme erleidet sie merkwürdige Veränderungen. — Schmilzt man die verwitterte Säure (mit 8½ p. C. Wasser), was bei 190° geschieht, so wird sie gelb, entwickelt Wasser und erstarrt zu einer gelben Masse, in welcher eine in Aether lösliche, sowohl für sich, als in Verbindung mit Natron körnig krystallisirende Säure enthalten ist, die nach DAHLSTROM mit der Aconit-säure übereinkommt und = C₄H₂O₃ ist (s. Maleinsäure). Sie ist um so mehr mit braunem Extracte verunreinigt, je länger man die Schmelzung

fortsetzt. — [Wenn man nach *LIEBIG* die krystallisirte Citronensäure schmilzt und die Erhitzung abbricht, sobald sich ein brenzlicher Geruch zeigt, so erhält man eine glasartige Masse, welche in Wasser leicht, aber anders wie Citronensäure krystallisirt, auch kein krystallinisches sondern ein pulveriges Silbersalz giebt, welches indessen in der Zusammensetzung mit dem citronensauren Silberoxyd übereinkommt.] — Unterwirft man die verwitterte und pulverisirte Citronensäure der trocknen Destillation, so geht sogleich eine klare Flüssigkeit in die Vorlage über, während sich Kohlenoxydgas entwickelt und ein nadelförmiges Sublimat im Retortenhalse absetzt. Weiterhin verschwindet dieses Sublimat wieder, es entwickelt sich Kohlen, bei gleichzeitiger Verminderung des Kohlenoxyds. Dabei steigt die Temperatur allmählig auf 175° . Die jetzt in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit ist Wasser, welches Aceton und Brenzcitronensäure aufgelöst enthält. Nun erhöht sich die Temperatur bis 210° und es geht ein farbloses Oel über, welches bei 240° gelb wird. Bei 270° schwillt die Masse in der Retorte auf, zersetzt sich unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe und Bildung einer gelben Masse von Speckconsistenz. Das früher übergehende Oel erstarrt ganz zu Krystallen von wasserhaltiger Brenzcitronensäure, das gelbe dicke Oel setzt nur wenig solche Krystalle ab und besteht übrigens aus wasserfreier, nicht erstarrender Brenzcitronensäure, welche jedoch in Berührung mit Wasser dieselben Nadeln giebt, wie die wasserhaltige. — [Nach dieser durch *ROBIGNON* gegebenen Darstellung des ganzen Processes ist es nicht wahrscheinlich, dass, wie man nach den frühern Untersuchungen glauben konnte, die Citronensäure zuerst nur einfach in Wasser, Kohlensäure und Brenzcitronensäure zerfällt, Aceton u. s. w. aber erst durch weitere Zersetzung dieser Letztern entsteht; denn das Aceton ist schon im Destillate ehe die Brenzcitronensäure wasserfrei übergeht. Ueber die Brenzcitronensäure siehe den folgenden Abschnitt. — Die wässrige Lösung der Citronensäure geht allmählig unter Schimmelbildung in Essigsäure über. Chlor wirkt nicht auf Citronensäure, Schwefelsäure zerlegt in der Wärme die Citronensäure in Kohlenoxyd und Essigsäure und in Folge weiterer Zersetzung der letztern erscheinen später Kohlensäure und Aceton. Salpetersäure zerlegt bei längerem Kochen die Citronensäure in Essigsäure, Kleesäure, Kohlensäure und Wasser. Durch Erhitzung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. Durch Erhitzung mit Kalium entsteht unter Absatz von Kohle kohlen-saures Kali; Erhitzung mit Kalihydrat liefert dagegen klees- und essigs- saures Kali. Das Goldchlorid wird von Citronensäure reducirt. — Characteristisch für die Citronensäure ist, dass sie in der Kälte von Kalkwasser im Ueberschuss nicht gefällt wird, aber beim Erhitzen citronensaurer Kalk niederfällt, der sich auch nach dem Erkalten nicht wieder auflöst.

Was die Zusammensetzung der Citronens. anlangt, so wird deren Beurtheilung durch den verschiedenen Wassergehalt der freien Säure sowohl, als der Salze sehr schwierig, wozu noch die verschiedenen Verhältnisse kommen, in denen sich die Säure mit den Basen verbindet. Nach den Analysen des neutralen Silbersalzes und Bleisalzes glaubte man die wasserfreie Säure = $C_4 H_4 O_4$ (also der Aepfels. isomerisch) annehmen zu müssen. Dann würden aber die drei Hydrate der freien Säure $1\frac{1}{2}$, 1 und $\frac{3}{2}$ Aq. enthalten. Man würde in dem sauern Bleisalze auf 1 At. Basis $1\frac{1}{2}$ Säure und 1 Wasser, im basischen Bleisalze auf 2 At. Basis $1\frac{1}{2}$ Säure, in dem sauern Kalk- und Barytsalze auf 1 At. Basis $1\frac{1}{2}$ Säure und $\frac{1}{2}$ — 2 At. Wasser annehmen müssen. Diess scheint sich erklären zu lassen, wenn man annimmt, die Citronensäure sei zwar stets aus gleichen Atomen C, H und O zusammengesetzt, aber erscheine in verschiedenen Modificationen, welche = $C_3 H_3 O_3$, $C_4 H_4 O_4$, $C_5 H_5 O_5$, $C_6 H_6 O_6$ sind. Es wäre dann:

die bei gewöhnl. Temperatur kryst. Säure	$C_3 H_3 O_3 + Aq.$
die bei 100° kryst. Säure	$C_4 H_4 O_4 + Aq.$
die verwitterte Säure	$C_6 H_6 O_6 + Aq.$
das basische bei 120° getrocknete Bleisalz	$C_3 H_3 O_3 + Pb O$
das neutrale Kalk-, Blei- und Silbersalz	$C_4 H_4 O_4 + Ca O (Pb O, Ag O)$
das saure Kalksalz	$C_5 H_5 O_5 + Ca O + Aq.$
das saure Bleisalz, bei 120° getrocknet	$C_6 H_6 O_6 + Pb O + Aq.$

Nach dieser Erklärung, wenn sie sich mit allen Thatsachen vereinigen liesse, wäre dieser Fall dem ganz analog, was bei der Phosphorsäure Statt findet. Auch dort findet durch Wärme eine scheinbare Verminderung der Sättigungscapacität Statt, welche sich aber erklären lässt durch ein Eingehen neuer Mengen der Elemente in das Radical ohne Veränderung der Sättigungscapacität oder, was dasselbe sagen will, des basischen Wassers, Vergl. Weinsäure.

Nun tritt aber der merkwürdige Umstand ein, dass das neutrale citronensaure Natron, welches bei 110° der Formel $C_4 H_4 O_4 + Na O + Aq$ entspricht, bei 260° noch $1\frac{1}{2}$ At. Wasser verliert. Dasselbe geschieht bei dem neutralen Barytsalze, ohne dass in beiden Fällen Zeichen einer Zersetzung bemerkbar sind. Man muss also annehmen $\frac{3}{2}$ At. Wasser sei auf Kosten der Säure gebildet und in den Salzen nur noch $C_4 H_3 \frac{1}{2} O_3 \frac{2}{3}$ enthalten. LIEBIG hat jedoch durch eine wiederholte Untersuchung des Silbersalzes und THAULOW durch Analyse des citronensauren Antimonoxyd-Kali's dargethan, dass die Säure in diesen Salzen = $C_{12} H_{10} O_{11}$ sei. Er rechnet daher die Citronensäure zu den dreibasischen Salzen, und giebt folgende Formeln für die Zusammensetzung:

wasserfreie Säure der Salze	$C_{12} H_{10} O_{11}$
bei gewöhnl. Temp. kryst. Säure	$C_{12} H_{10} O_{11} + 5 Aq.$

bei 100° Temp. kryst Säure	$C_{12}H_{10}O_{11} + 4 \text{ Aq.}$
verwitterte	$C_{12}H_{10}O_{11} + 3 \text{ Aq.}^*)$
Silbersalz; Natronsalz bei 260°	$C_{12}H_{10}O_{11} + 3 \text{ AgO} (3 \text{ NaO}) \text{ u. s. w.}$

In den andern Salzen, deren Zusammensetzung in Bezug auf ihren Wassergehalt einer nochmaligen Revision bedarf, werden die drei basischen Wasseratome nur zum Theil durch eine Basis ersetzt. — Wir haben bei dieser Auseinandersetzung etwas länger verweilt, weil gerade die Citronensäure einen Normalfall für die in der Einleitung gegebene LIEBIG'sche Theorie der organischen Säuren darbietet. — BERZELIUS kann sich noch nicht entschliessen für diese Ansicht zu stimmen, er bleibt dabei, dass die Citronensäure = $C_4H_4O_4$ sei und nimmt in den angeführten Fällen die Entstehung einer Verbindung von zwei Atomen citronensauren Salzes mit 1 At. eines Salzes der Brenzsäure $C_4H_2O_3$ an. Dass das vollständig entwässerte citronsaure Natron bei Auflösung in Wasser wieder das verlorne Wasser aufnimmt, ist ihm noch kein Beweis, dass dieses Wasser wirklich als solches vorhanden war. Die erwähnte Erfahrung DAHLSTROEMS, dass die geschmolzene Citronensäure = $C_4H_2O_3$ sei, scheint dieser Ansicht zur Stütze zu dienen. Die LIEBIG'sche ist jedoch die consequentere und einfachere. Eine genaue Untersuchung der geschmolzenen Citronensäure und ihrer Salze bleibt immerhin sehr wünschenswerth].

[Die Citronensäure liefert mit fast allen Basen Salze, welche mit Ausnahme der alkalischen und weniger andern in Wasser unlöslich, aber in Citronensäure löslich sind. Aus dem Vorhergehenden sind die scheinbaren Anomalien in ihrer Zusammensetzung und die wahrscheinliche Erklärung derselben klar geworden. Wichtig für die Zusammensetzung der Citronensäure ist ein neuerdings von THAULOW entdecktes Doppelsalz, das citronensaure Antimonoxyd-Kali (citronensaures Brechweinstein), welches genau wie das entsprechende weinsaure Salz dargestellt wird (s. d.). Es bildet blendendweisse, büschelförmig gruppirte, sehr harte, prismatische Krystalle, welche 21 p. C. Kali und 22,7 p. C. Antimonoxyd enthalten, bei 190° 6,7 p. C. oder 5 At. Wasser abgeben. Das entwässerte Salz ist = $(C_{12}H_{10}O_{11} + 3 \text{ KaO}) + (C_{12}H_{10}O_{11} + \text{Sb}_2\text{O}_3)$, wonach es unmöglich ist, nach BERZELIUS'scher Ansicht das krystallisirte Salz = $3(C_4H_4O_4 + \text{KaO}) + (3C_4H_4O_4 + \text{Sb}_2\text{O}_3) + 3 \text{ Aq.}$ zu setzen. Durch Zersetzung der Auflösung dieses Salzes mittels salpeters. Silbers erhält man ein citronens. Silberoxyd-Antimonoxyd = $C_{12}H_{10}O_{11} + 2 \text{ AgO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$.**)]

*) Nach LIEBIG's Hypothese (s. Einleit.) $C_{12}H_{10}O_{11} + H_6$ und das Silbersalz = $C_{12}H_{10}O_{11} + \text{Ag}_3$.

***) In der Medicin findet jetzt ebenfalls die reine Citronensäure keine Anwendung, wenigstens ist sie nirgends officinell, obgleich sie für Ver-

5) Brenzcitronensäure (*acidum pyrocitricum*, *ac. pyro-*
citrique, *citribique*, *pyrocitric acid*). pC.
und

6) Para-Brenzcitronensäure (*acidum parapyrocitricum*,
*ac. citricque**), *citric acid*.)

Früher war nur die von LASSAIGNE entdeckte Brenzcitronensäure bekannt. Man erhält sie, wenn man die Citronensäure ohne die oben angegebene Scheidung der verschiedenen Produkte vorzunehmen, hintereinander

fertigung von Limonadenpulvern (1 Theil Citronensäure, 6 Theile Zucker und etwas Citronenöl) und der Brausepulver angenehmer ist, als Weinsäure (s. d.). Officinel ist der Citronensaft (*Succus Citri*) und zwar in der Regel so, wie er im Handel vorkommt; nur bei ausdrücklicher Vorschrift braucht ihn der Apotheker selbst zu bereiten. Der Saft wird gewonnen durch Auspressen der von den Kernen befreiten Citronen; man lässt ihn durch Stehen sich klären und zieht ihn auf Flaschen. Abkochen befördert seine Conservation. Im Handel kommt der Saft oft trübe, durch Schimmeln verdorben und dann von unangenehm bitterlichem Geschmacke vor. 128 Th. eines guten Citronensafts sollen in der Regel 1 Theil Kali sättigen. Man verdünnt ihn aber oft absichtlich oder versetzt ihn mit Essigsäure und anderen Säuren; um diese zu ermitteln sättigt man ihn mit Kali, verdampft, übergiesst das Salz mit Schwefelsäure wobei man die Essigsäure am Geruche erkennen wird, löst einen andern Theil des Salzes in Wasser, wobei Weinstein zurückbleibt, wenn Weinsäure vorhanden war, prüft dann die Lösung mit Chlorbaryum (nicht mit Bleiessig, da dieser auch die Citronensäure fällt) auf Schwefelsäure und mit Kalkwasser, welches in der Hitze einen Niederschlag geben muss, wenn der Saft nicht ein untergeschobener, nur Aepfelsäure enthaltender ist. Endlich wird eine Probe des Salzes auf Kohlen verpuffen, wenn Salpetersäure vorhanden war. Auch mit unreifem Traubensaft wird der Citronensaft verfälscht. Bitterkeit kann er auch von unvorsichtigem Auspressen haben.— Der Citronensaft wird oft zu Saturationen benutzt, von denen ehemals das *Kali citratum* officinell war; es versteht sich von selbst, dass ein durch Sättigung des Citronensafts mit kohlensaurem Kali bereitetes Salz kein reines citronensaures Kali sein kann. Noch gebräuchlich ist der *Syrupus Citri* (*acetositatis citri*), welcher mittels Citronensaft wie der Himbeersyrup bereitet wird. — Nach THAULOW'S Vorschläge wäre der erwähnte citronensaure Brechweinstein ein wegen seiner grossen Beständigkeit und Unzersetzbarkeit durch Säuren schätzbare Mittel, über dessen Wirkung aber erst Versuche anzustellen sind.

Anm. d. Uebers.

*) BAUFF hat einen, nicht weiter befolgten, Vorschlag gethan, die Namen der Brenzsäuren durch Aufnahme eines Consonanten, nach der

weg destillirt, das Destillat, welches sich von selbst in Wasser, Brenzcitronensäure und Aceton scheidet, etwas abdampft und krystallisiren lässt. Es setzen sich zunächst nur prismatische Nadeln von Brenzcitronensäure ab; man fährt mit Abdampfen und Krystallisiren fort, bis man ganz kleine Nadelchen bemerkt. Nun beginnt sich die in weit geringeren Menge vorhandene Parabrenzcitronensäure BAUFF'S in kleinen Octaëdern mit rhombischer Basis auszuscheiden, welche man für sich sammelt. Man reinigt beide Säuren durch öftere Krystallisation und wenn man will noch durch Sättigung mit kohlensaurem Natron, Behandlung mit Kohle, Fällung durch Bleizucker und Zersetzung des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff.

Beide Säuren kommen darin überein, dass sie farb- und geruchlos sind, stark sauer schmecken und reagiren. Sie unterscheiden sich aber ausser der Krystallisationsform noch dadurch, dass die Brenzcitronensäure in 3 Theilen, die Parabrenzcitronensäure in 12—17 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temp. löslich ist. Beide krystallisiren beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung. Sie schmelzen bei 161° und verflüchtigen sich in stechenden Dämpfen, welche sich zu weissen Nadeln condensiren. [Beide unterscheiden sich daher eigentlich nur durch die verschiedene Löslichkeit im Wasser, da es sich bei genauerer Untersuchung der Nadeln der Brenzcitronensäure wohl ergeben dürfte, dass sie auch vom rhombischen Prisma abgeleitet sind.]

Beide haben auch ganz gleiche Zusammensetzung. Krystallisirt enthalten sie ein At. Wasser. Wasserfreie Brenzcitronensäure scheint, wie oben erwähnt, das von ROBIQUET bemerkte gelbe Oel zu sein. Nach den Analysen der wasserfreien Salze, namentlich den zuletzt von LIEBIG angestellten der Silbersalze, besteht die wasserfreie Säure aus $54\text{C } 3,5\text{H } 42,5\text{O}$ und ist $= \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_6$, oder nach LIEBIG, welcher die Brenzcitronensäure zu den zweibasischen rechnet, $= \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$. Krystallisirte Brenzcitronensäure entsteht also, wenn die Citronensäure 2 Atom Kohlensäure und 1 Atom Wasser aus dem Radical und eines von den basischen Wasseratomen verliert. Die Vermuthung von BERZELIUS, dass die Brenzcitronensäure mit der Brenzweinsäure übereinkomme, hat sich also nicht bestätigt. Die Salze sind theils sauer, theils neutral (mit 1 oder 2 Atom Basis), im Allgemeinen in Wasser, Weingeist und Aether löslich und krystallisiren leichter, als die neutralen, welche zum Theil zerfliesslich sind. Die krystallisirten Salze enthalten meist Krystallwasser.

Reihenfolge der Entdeckung, in das Wort zu Bilden, daher also *ac. citribique* und *citricique*. Ann. des Uebers.

7) Weinsäure (Weinsteinsäure, *acidum tartaricum*, *acide tartarique*, *tartaric acid*) T.

[Die Weinsäure kommt in den sauern Pflanzensäften sehr häufig vor, theils frei (vergl. Citronensäure und Aepfelsäure), theils an Basen gebunden, als Weinstein, wie namentlich im Saft der Trauben. Der Weinstein, ein unreines saures weinsaures Kali, setzt sich bei der Gährung des Traubensaftes von selbst ab. Ueber denselben und seine Reinigung sehe man die Anmerkung. Die Rückbildung der geschmolzenen Weinsäure durch Wasser in Weinsäure kann man kaum als künstliche Bildung der Weinsäure ansehen. Durch anhaltendes Schmelzen der Traubensäure entsteht Weinsäure.

Man stellt die Säure aus dem gereinigten Weinstein dar, indem man denselben in heissem Wasser auflöst, durch Kreide sättigt, wodurch weinsaurer Kalk niederfällt, während neutrales weinsaures Kali aufgelöst bleibt. Ist es bloß auf Gewinnung der Säure abgesehen, so zersetzt man auch dieses durch Chlorcalcium. Der gesammte weinsaurer Kalk wird durch verdünnte Schwefelsäure (mindestens 2 At. auf jedes At. angewendeten gereinigten Weinstein, also 98–100 auf 188) versetzt, der schwefelsaurer Kalk abfiltrirt und die Säure durch Abdampfen krystallisirt, was durch überschüssige Schwefelsäure begünstigt, aber durch unzersetz gebliebenen weinsaurer Kalk verhindert wird. Die anhängende Schwefelsäure und den Farbstoff kann man durch Digestion mit Bleioxyd und Kohle und Umkrystallisiren entfernen.

Die Weinsäure krystallisirt in sechsseitigen Säulen und Tafeln, welche sich an der Luft nicht verändern, stark sauer schmecken, in Wasser (bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{7}{13}$ Theile) und Weingeist löslich sind. Die wässrige Lösung schimmelt leicht und es bildet sich Essigsäure. Ihr Verhalten in der Wärme ist sehr merkwürdig. Dass die krystallisirte Säure, welche 11,85 p. C. basisches (nicht Krystall-) Wasser enthält, durch Schmelzen bei 120° unter Entweichung von Wasser in eine unkrystallisirbare Säure übergeht, deren wässrige Lösung an der Luft allmählig wieder in Weinsäure übergeht, und welche mit Basen Salze giebt, deren Säure die Zusammensetzung der wasserfreien Weinsäure zeigt, hatte schon BRACONNOT und nach ihm ERDMANN beobachtet. Letzterer nannte die Säure Metaweinsäure, hielt sie aber in Folge eines Irrthums für identisch mit der durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure entstehenden, früher für Aepfelsäure gehaltenen, Zuckersäure (s. d.). FREMY hat nun ausser Zweifel gestellt, dass die Weinsäure durch mehr oder minder anhaltende Erhitzung allmählig ihr Wasser abgiebt und durch zwei Zwischenstufen in wasserfreie Weinsäure übergeht. Diese Zwischenstufen stellen unkrystallisirbare Säuren dar, welche bei ihrer Verbindung mit Basen eine geringere Sättigungscapacität zeigen, als

Weinsäure. Schmilzt man Weinsäure im Oelbade bei etwa 200° und bricht ab, noch ehe eine Färbung eingetreten ist, so erhält man eine nicht krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol lösliche Säure, welche sich für sich unverändert hält, in Berührung mit Wasser aber allmählig in Weinsäure übergeht und mit den Alkalien und Erden auflösliche, durch Alkohol fällbare Salze giebt. Diese Säure (Tartralsäure, *acide tartrique*) hat, durch Baryt von anhängender, unzersetzter Weinsäure gereinigt, die Zusammensetzung $C_8 H_{11} O_{11} \frac{1}{2}$ (34 C, 4 H, 62 O). Ihre Salze, welche sich des leichten Uebergangs in weinsäure Salze wegen, schwer darstellen lassen, bestehen aus $C_8 H_8 O_{10}$ und $1\frac{1}{2}$ Atom Basis; das Kalk und Barytsalz noch ausserdem $1\frac{1}{2}$ Atome Wasser. — Erwärmt man die geschmolzene Weinsäure weiter, bis sich die Masse färbt, so hat man eine zweite, ebenfalls nicht krystallisirbare, in Alkohol und Wasser lösliche, aber weniger zerfliessliche Säure, (Tartrelsäure, *acide tartrelique*), welche sich schwer ganz von der vorigen und folgenden trennen lässt. In Berührung mit Wasser geht sie durch die vorige Säure in Weinsäure über. Sie enthält $\frac{1}{2}$ Atom Wasser weniger, als die vorige Säure und auch ihre Salze (von denen die Erdsalze unlöslich sind) enthalten nur 1 Atom Basis auf $C_8 H_8 O_{10}$. Die im Ganzen wenig bestimmten Salze gehen in Wasser ebenfalls in tartralsäure und weinsäure Salze über. — Erhitzt man die Tartrelsäure bei einer nicht über 180° steigenden Temperatur weiter, so bläht sie sich auf und man erhält bei gehöriger Vermeidung zu starker Hitze (welche Zersetzung bedingt) eine unschmelzbare, in Wasser unlösliche Säure, deren Zusammensetzung mit der wasserfreien Weinsäure übereinkommt. Diese wasserfreie Weinsäure, welche man am besten so erhält, dass man die krystallisirte Weinsäure durch rasche Erhitzung in wenig Minuten durch die beiden Zwischenstufen hindurchführt, löst sich in Kalilauge auf, aber die Lösung enthält je nach der verflossenen Zeit, ein tartralsäures, tartrelsäures oder weinsäures Salz. — Merkwürdig ist, dass man die krystallisirte Weinsäure auch durch mässige Erwärmung mit ihrem 3—4fachen Gewichte Schwefelsäure in Tartralsäure und Tartrelsäure überführen kann. — Durch stärkere Erhitzung zersetzt sich die Weinsäure und zerfällt in Brenzweinsäure (oder bei einer nicht über 220° steigenden Temperatur Brenztraubensäure) Kohlensäure und Wasser; Essigsäure, Kohlenwasserstoff und brenzliche Oele treten, wahrscheinlich als secundäre Zersetzungsprodukte, ebenfalls auf. — Salpetersäure verwandelt die Weinsäure in Kohlensäure und Kleesäure; durch Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man Ameisensäure; mit Bleihyperoxyd zusammengerieben verglimmt die Weinsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Ameisensäure. — Durch Schwefelsäure in der Kälte geht die Weinsäure in Tartralsäure (an der Auflöslichkeit des Kalksalzes erkennbar) über, in der Hitze tritt Zersetzung ein. — Chlor wirkt nicht ein — Kalium giebt kohlen-säures

Kali und Kohle. — Nach *Arvus* geht die Weins. durch Erhitzung mit Kalium oder metall. Eisen in Ameisens. über. — Mit Kalihydrat geschmolzen liefert die Weins. klee-saures, essig-saures Kali und Wasser. — Charakteristisch für die unveränderte Weinsäure ist der in Salmiak auflösliche Niederschlag, welchen Kalkwasser in ihren Lösungen erzeugt (Tartralsäure wird von Kalk nicht, Tartrelsäure syrupartig gefällt). Goldchlorid wird von Weinsäure reducirt. — Bei Gegenwart von Weinsäure werden Eisenoxyd und andere Metalloxyde aus ihren Lösungen durch Ammoniak nicht gefällt.

Es ist kein Zweifel darüber, dass die krystallisirte Weinsäure 11,85 p. C. Wasser enthält und dass die wasserfreie Säure (wie sie nun auch im freien Zustande bekannt ist) aus 36,8 C, 3,0 H und 60,2 O besteht. Atomgewicht 830,71. Man schrieb früher die Formel $C_4 H_4 O_4 + Aq$. Berücksichtigt man aber das Verhalten zu Basen, mit welchen sich die Weinsäure in 2 Verhältnissen verbindet, so ist die Säure $C_4 H_4 O_{10} + 2 Aq$ und gehört zu den zweibasischen Säuren*) Die Modificationen erklären sich dann sehr einfach, wie bei der Phosphorsäure, durch ein Eingehen neuer Mengen der Elemente in das Radikal ohne Veränderung des basischen Wassers; Tartralsäure ist dann $= C_{12} H_{12} O_{12} + 2 Aq$ und Tartrelsäure $C_{16} H_{16} O_{20} + 2 Aq$. In den früher sogenannten neutralen Salzen sind beide Wasserat. durch eine Basis ersetzt, in den sauren nur eins, in den Doppelsalzen beide, aber durch zwei verschiedene Basen.

Hieraus ist die, die Weinsäure characterisirende, Neigung zu Bildung von sauren Salzen und Doppelsalzen erklärlich. Von diesen Salzen sind in Wasser löslich: die neutralen mit Ammoniak, Kali, Natron, Kupferoxyd; die anderen neutralen Salze sind schwer löslich, aber in freier Weinsäure löslich. Schwerlöslich sind ferner die sauren Salze mit Ammoniak, Kali und Natron (namentlich das Kalisalz), daher giebt Weinsäure in Ueberschuss mit Kali und dessen Salzen einen krystallinischen Niederschlag von doppeltweinsäurem Kali, der sich in freiem Kali auflöst. Durch Erhitzung geben diejenigen Salze, deren Basen die Kohlensäure festhalten, kohlensaure Salze. Viele von diesen Salzen sind officinell. Merkwürdig ist das weinsaure Antimonoxydkali; dieses Doppelsalz ist nämlich nach *Liebig's* neuester Untersuchung bei 250° getrocknet $= C_4 H_4 O_8 + Ka O + Sb_2 O_3$; dennoch kann man nicht annehmen, dass die wasserfreie Weinsäure $= C_4 H_4 O_8$ sei; es scheint also, dass ein Theil des Antimonoxyds durch Wasserstoff reducirt und als Antimonmetall in dem bei 250° getrockneten Brechweinstein vorhanden sei. Bei Auflösung in Wasser wird die Weinsäure reconstituirt. — Die Weinsäure bildet auch mit einigen Säuren z. B. Boraxsäure, Verbindungen, in denen die letzteren die Rolle einer Basis spielen**).

*) Nach *Liebig's* Hypothese wäre die Säure $C_4 H_4 O_{12} + H_4$.

***) In der Medicin findet sowohl die freie Weinsäure, als das neutrale und saure weinsaure Kali und mehrere mit letzterem erzeugte Doppel-

8) Traubensäure (Paraweinsäure, Vogesensäure, *acid. racemicum s. paratartaricum*, *acide racémique*, *paratartarique*, *racemic acid*, *vinic acid*).

[Diese, der Weinsäure sehr nahe verwandte Säure, findet sich mit derselben öfters (vielleicht immer) im Traubensaft und dann auch in dem

salze Anwendung. Die Mutter aller dieser Präparate ist der Weinstein (*Tartarus*) oder das saure weinsaure Kali. Der rohe Weinstein (*Tartarus crudus*), wie er sich bei der stillen Gährung in den Weinfässern absetzt, bildet krystallinische Rinden, welche ausser dem sauren weinsauren Kali noch Farbstoff, Hefe, sauren weinsauren Kalk u. s. w. enthalten, zuweilen auch Krystalle von neutralem weinsauren Kalk zeigen. Er kommt in dem Handel in der Gestalt, wie er von den Fassdauben gelöst wird. Etwa beigemengter Sand, Thon u. s. w. bleibt bei Auflösung des Weinsteins in Kalilauge zurück. Schon in den Fabriken unterwirft man den Weinstein einer Reinigung und stellt daraus die Weinsteinkrystalle (*Crystalli tartari*) durch Kochen mit Wasser und mehrmahliges Krystallisirenlassen der kochend gesättigten Lösung dar; durch Zusatz von etwas weissem Thone befördert man die Entfärbung und Entfernung des weinsauren Kalkes. Indessen sind diese Krystalle noch keineswegs kalkfrei. Sie sind klein, vierseitig prismatisch, nicht ganz durchsichtig, sehr schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol löslich. Sie können mit schwefelsaurem Kali verfälscht sein, auch in Folge unvorsichtiger Bereitung etwas Kupfer enthalten; beides ist nicht schwer zu erkennen. Diejenigen Salztheile, welche sich beim Raffiniren als Salzhäutchen abscheiden und ein feines Pulver darstellen, sind der eigentliche Weinsteinrahm (*Cremor tartari*), doch giebt man jetzt dem chemisch reinen, sauren weinsauren Kali der Officinen diesen Namen. Bei seiner Verbrennung liefert der Weinstein kohlen-saures Kali, und zwar ist auf diesem Wege das reinste kohlen-saure Kali zu gewinnen. Das so bereite-te kohlen-saure Kali nannte man sonst *Sal tartari*, Weinstein-salz (jetzt *Kali carbonicum e tartaro*) und daher kommen denn auch die Namen: *Oleum tartari per deliquium*, *terra foliata tartari* (essigs- saures Kali), *tartarus vitriolatus* (schwefel-saures Kali) u. s. w., obgleich alle diese Präparate keine Weinsäure enthalten. Aus den käuflichen Weinsteinkrystallen be-reitet man nun folgende pharmaceutische Präparate: 1) Weinsäure *Sal essentielle tartari*, *acidum tartaricum*). Zu Bereitung dieser, welche aber so rein aus den Fabriken bezogen werden kann, dass sie die *Ph. Bor. Sax.* gar nicht mehr unter die *Präparanda* rechnet, wird in der *Ph. Bor.* das oben angegebene Verfahren vorgeschrieben. Man erhitzt 1 Th. kohlen-sauren Kalk (*Conchae praeparatae*) mit 20 Th. Wasser zum Sieden, setzt pulverisirten gereinigten Weinstein zu, so lange Aufbrausen ent- steht, lässt den weinsauren Kalk in der Ruhe absetzen, fällt die abge-

Weinstein als saures traubensaures Kali. Um sie darzustellen, sättigt man den Weinstein mit kohlen-saurem Natron, lässt das weinsaure Kali-Natron

gossene Flüssigkeit mit Chlorcalcium, trocknet den gesammten, wohl abgewaschenen weinsauren Kalk, rührt 16 Th. desselben mit 80 Th. destillirtem Wasser an, setzt 7 Th. Schwefelsäure (vorher mit 14 Th. Wasser verdünnt) zu und digerirt 24 Stunden unter Umrühren. Dann giesst man klar ab, presst und wäscht den Rückstand aus und dampft die Flüssigkeiten zur Krystallisation ab. Die Weinsäure hat die oben angegebenen Eigenschaften. Ein Schwefelsäuregehalt giebt sich schon durch das Feuchtwerden der Krystalle zu erkennen; die Auflösung giebt dann auch mit Barytsalzen den bekannten Niederschlag; indessen wird die Weinsäure schwerlich vollkommen frei von Schwefelsäure sein. Anwesender Kalk verräth sich durch unvollständige Löslichkeit in Alkohol; Verfälschung mit saurem schwefelsaurem Kali, durch den Schwefellebergeschmack des Verkohlungsrückstandes. Metalle werden wie gewöhnlich nachgewiesen; ein Kupfergehalt wird schon durch die grünliche Farbe angedeutet. Die Säure wird angewendet als Reagens auf Kali, zu Limonadenpulver mit Zucker und Citronenöl (s. Citronensäure), mit kohlen-saurem Natron oder kohlen-saurer Magnesia zu den Brausepulvern (*pulveres aërophori*), welche beim Auflösen in Wasser Kohlensäure entwickeln u. s. w.

2) Saures weinsaures Kali (Weinsteinrahm, gereinigter Weinstein, *cremor tart.*, *tart. dep.*). Die *Crystalli tartari* werden ausgelesen, mit kaltem Wasser abgewaschen, getrocknet und pulverisirt. Es gilt daher hier dasselbe, wie von den *Crystalli tartari*; das Salz enthält 70 Säure, 25 Kali, 5 Wasser und ist $\text{= T Ka O} + \text{Ta Aq.}$

3) Neutrales weinsaures Kali (*Kali tartaricum*, *tartarus tartarisatus*). Eine Auflösung von kohlen-saurem Kali wird mit Weinstein bis zur Sättigung versetzt, die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, 36 Stunden hingestellt, dann filtrirt und bei gelinder Wärme abgedampft. Man erhält das Salz nur als ein weisses Pulver von mild salzigem, etwas bitterlichem Geschmacke, welches an der Luft etwas feucht wird und sich in Wasser leicht (in 3—4 Th.), in Alkohol schwer (in 240 Th. kochendem) auflöst. Die wässrige Lösung welche sich an der Luft leicht zersetzt, ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Wegen der Neigung zu Bildung von saurem weinsaurem Kali darf man das Salz selbst mit den schwächsten Säuren, sogar mit den meisten Salzen nicht verbinden, da sich dadurch Weinstein und freie Weinsäure bildet. Das Salz kann natürlich alle Verunreinigungen des angewendeten Weinsteins und kohlen-sauren Kali's enthalten und ist letzteres aus der Potasche gewonnen, so wird es, ausser etwas Kalk aus dem Weinstein, auch stets bemerkbare Spuren von schwefelsauren und salzsauren Salzen enthalten. Die vollkommene Abwesenheit dieser Stoffe ist also nicht zu verlangen. Metalle dürfen aber nicht vorhanden sein, auch muss das Salz eine rein weisse Farbe und vollkommene Löslichkeit im Wasser besitzen.

4) Wein-

krystallisiren, entfärbt die Mutterlauge, welche das nicht krystallisirende traubensaure Kali-Natron enthält, durch Kohle, bindet die Säure an Kalk

saures Kali-Natron (Natronweinstein, *tartarus natronatus*, *sal Seignette*). Man erhält dieses Doppelsalz durch Sättigung einer Auflösung von kohlenurem Natron mit Weinstein (gereinigtem), Filtriren, Krystallisiren und Umkrystallisiren. Es schießt in grossen, farblosen und vollkommen durchscheinenden Säulen an, welche im Bruche dem Alaun gleichen. Es verwittert ein wenig an der Luft. Von Säuren wird es zersetzt, wie einfach weinsaures Kali. Es löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers vollständig auf. Es besteht aus 14,3 Kali, 13,3 Natron, 41,3 Weinsäure und 31,3 Wasser ist also $= \text{T Ka O} + \text{T Na O} + 10 \text{ Aq.}$ Von Verunreinigungen kommt Kalk am häufigsten vor, andere Säuren weniger da das kohlenure Natron meist reiner ist, als das kohlenure Kali.

5) Weinsaures Kali-Ammoniak (Ammoniakweinstein, *tartarus ammoniacus*, *tart. solubilis ammoniacalis*). Durch Sättigung einer Auflösung von gereinigtem Weinstein mit kohlenurem Ammoniak und Krystallisation erhält man ein dem vorigen analoges Doppelsalz in farblosen vierseitigen Säulen, welche mit der Zeit etwas undurchsichtig werden und in 2 Th. kalten Wassers löslich sind. An der Luft zersetzen sie sich allmählig unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Weinstein. Sie enthalten 21,9 Kali, 7,9 Ammoniak, 61,8 Weinsäure und 8,4 Wasser; sind also $= \text{T Ka O} + \text{T N}_2 \text{ H}_6 + 2 \text{ Aq.}$

6) Boraxweinstein (*Tartarus boraxatus*, *Cremor tartari solubilis*). Wenn man 1 Th. Borax in 10 Th. kochendem Wasser löst, in der Flüssigkeit noch 3 Th. gereinigten Weinstein auflöst, zur Syrupsdicke eindampft, wieder mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Lösung zur Trockne bringt, so erhält man ein sauer schmeckendes, an der Luft stark feucht werdendes, in gleichen Theilen Wasser lösliches Pulver. Dasselbe enthält 20,8 Kali, 4,1 Natron, 61,2 Weinsäure, 10,1 Borsäure und 3,8 Wasser. Es ist wahrscheinlich zu betrachten als Verbindung von weinsaurem Kali, weinsaurem Natron und boraxsaure Weinsäure. Aus Borsäure und Weinstein bereitet man in Frankreich ein ähnliches, auflöslicheres, aber weniger zerfliessliches Salz, welches nur aus weinsaurem Kali und borsaurer Weinsäure besteht. Kalk enthält das Salz fast stets, daher auch der Absatz, welchen die Lösung desselben beim Stehen an der Luft absetzt, meist neben Weinstein auch weinsuren Kalk enthält.

7) Weinsaures Kali-Eisenoxyd (eisenhaltiger Weinstein, *tartarus ferruginosus*, *martiatum*, *ferratum*, *chalybeatum*). Man fällt aus Eisenchloridlösung durch Aetzkali Eisenoxydhydrat, wäscht dieses aus, kocht es mit Weinstein und Wasser ein, zieht die Masse durch Wasser aus, filtrirt und verdampft zur Trockne. Man erhält ein dunkelgrünliches, sehr zerfliessliches und in Wasser leicht lösliches Salz, welches 31,3 Kali, 13,0 Eisenoxyd und 55,7 Weinsäure enthält, also $= 4 \text{ T Ka O} + \text{T Fe}_2 \text{ O}_3$ ist. Durch Säuren wird es zersetzt unter Bildung eines schwärzlichen Niederschlags von basisch weinsaurem Eisenoxyd. In unreiner Gestalt ist dieses Salz

oder Bleioxyd, zersetzt den Niederschlag und scheidet dann die Traubensäure durch Krystallisation von der später krystallisirenden Weinsäure.

Die Säure krystallisirt in klaren, schiefen rhombischen Prismen, welche sich nur in 5 $\frac{1}{2}$ Theilen kaltem Wasser auflösen, an der Luft verwittern, in-

auch enthalten in den Stahlkugeln (*Globuli tartari ferruginosi, globuli ferrati s. martiales*), welche man durch Digestion von 1 Th. Eisenfeile mit 4 Th. rohem Weinstein und etwas Wasser und Formen der entstandenen schwarzen, harzigen Masse in Kugeln darstellt. Diese Kugeln sollen kein Eisenoxyd in freiem Zustande enthalten und sich in Wasser fast völlig auflösen. Ihrer Bereitung nach enthalten sie alle Verunreinigungen des Weinstein; wegen Anwendung von Eisenfeile auch etwas Kupfer; die schwarze Farbe rührt zum Theil vom Gerbstoffgehalte des rohen Weinstein her. 8) Weinsaures Kali-Antimonoxyd (Brechweinstein, *tartarus emeticus s. stibiatus*). Dieses wichtigste der weinsauren Salze wird bereitet, indem man entweder graues Antimonoxyd mit gleichen Theilen gereinigtem Weinstein und Wasser in allmählig bis zum Kochen steigender Wärme digerirt, die Flüssigkeit mit heissem Wasser verdünnt, filtrirt, zur Krystallisation bringt (*Ph. Bor.*); oder indem man *Antimon-crud.* und Salpeter mit kochendem Wasser, dem Schwefelsäure zugesetzt ist, vermischt, zur Trockniss einkocht, die Masse mit Wasser aussüsst und den ausgesüsstten Rückstand mit gereinigtem Weinstein und etwas Wasser bei 60—70° sechs Stunden lang digerirt, worauf man mehr kochendes Wasser zusetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde kocht, heiss filtrirt und durch Erkalten krystallisiren lässt (*Ph. Sax.*). Letztere Vorschrift rührt von Pfaff her. In beiden Fällen werden die erhaltenen Krystalle in 15 Theilen Wasser gelöst, der ungelöste weinsaure Kalk abfiltrirt, und die Lösung nochmals zur Krystallisation gebracht. In den so bereiteten Brechweinstein geht kein Arsen aus dem Antimon über. Er bildet farblose, glänzende, meist gestreifte, oktoedrische Krystalle, welche an der Luft undurchsichtig werden, sich in 14 Th. kaltem und nicht ganz 2 Th. kochendem Wasser auflösen und einen metallischen Nachgeschmack haben. Die Auflösung reagirt sauer. Aus diesem Sa'ze wird das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas vollständig, durch Alkalien unvollständig ausgeschieden. Säuren zersetzen es unter Ausscheidung eines basischen Antimonoxydsalzes; Essigsäure trübt jedoch die Auflösung nicht. Der Brechweinstein enthält 43 p C. Antimonoxyd und man hielt ihn früher für analog mit dem weinsauren Eisenoxydkali zusammengesetzt. Oben ist jedoch angegeben, wie man sich nach LIEBIG's neuesten Versuchen seine Constitution zu denken hat. Der Brechweinstein wird als Pulver aufbewahrt; dieses Pulver muss rein weiss sein, an der Luft ganz trocken bleiben, sich in Wasser ohne Rückstand lösen und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung darf sich mit Blutlaugensalz nicht blaufärben. — Ueber den Brechweinstein als Gift und seine Nachweisung kann hier nicht geredet werden, da dabei hauptsächlich das Antimon in Frage kommt.

Ann. des Uebers.

dem sie die Hälfte ihres Wassers abgeben und dann ganz gleiche Zusammensetzung wie die krystallisirte Weinsäure zeigen. Uebrigens verhält sich die Traubensäure ganz wie Weinsäure, selbst durch Schmelzung giebt sie, nachdem sie einmal die Hälfte ihres Wassers verloren und sich in eine ganz wie Weins. auf Kalk reagirende Säure (nach ARTUS wirklich Weins.) verändert hat, genau dieselben Produkte, wie Weinsäure; welche man daher wohl kaum *acide paratartrique* und *paratartrelique* nennen darf, da in der That völlige Identität Statt zu finden scheint. Vielleicht findet bei der trocknen Destillation ein Unterschied Statt, indem die Traubensäure zwar auch Brenztraubensäure und Brenzweinsäure liefert, aber erstere in grösserer Menge; weiterhin erscheinen auch mehrere gefärbte, zum Theil saure Produkte; indessen scheint BERZELIUS bei seiner Beschreibung der Destillationsprodukte Weinsäure und verwitterte Traubensäure gleich zu setzen. In der Zusammensetzung unterscheiden sich, wie gesagt, krystallisirte Traubens. und krystallisirte Weins. nur durch 1 At. Wasser, welches die erstere mehr enthält. Zwischen den wasserfreien Säuren und den Salzen beider ist kein Unterschied der Zusammensetzung.]

Dennoch unterscheidet sich nicht allein die freie Traubensäure durch die oben angegebenen Eigenschaften von der Weinsäure, auch die Salze zeigen in Auflöslichkeit und Krystallisationsform trotz der gleichen Zusammensetzung Unterschiede. Die wesentlichsten Unterschiede sind folgende: das doppelt traubensaure Kali ist in Wasser löslicher, als das entsprechende weinsäure Salz. Traubensaures Kali-Natron krystallisirt nicht. Traubensaurer Kalk ist in Salmiak unauflöslich, daher wird eine Auflösung von traubensau-rem Kalk in Salzsäure durch Ammoniak sogleich krystallinisch gefällt und der durch Kalkwasser in Traubensäure entstehende Niederschlag von Salmiak nicht aufgelöst. Gypslösung wird nicht von Weinsäure, aber nach einiger Zeit von Traubensäure gefällt. Auch Chlorcalcium wird von Traubensäure unmittelbar niedergeschlagen. Traubensaures Antimonoxydkali krystallisirt in vierseitigen Prismen und enthält 1 Atom Wasser weniger, als Brechweinstein *).

9) Brenzweinsäure (*acidum pyrotartaricum*, *acide pyrotartarique*, *pyrotartaric acid*) pT.

und

10) Brenztraubensäure (*acidum pyruvicum*, *acide pyruvique*, *pyruvic acid*) pU.

Wir fassen diese Säuren zusammen, wegen ihrer gleichzeitigen Entstehung bei trockner Destillation der Weinsäure und verwitterten Trauben-

*) Man würde wohl in den meisten Fällen die Traubensäure und ihre Salze ganz wie die Weinsäurepräparate benutzen können, doch ist es bis jetzt nicht geschehen. Anm. des Uebers.

säure. Manche saure weinsäure Salze geben sie auch in geringer Menge; roher Weinstein nicht*). Durch Erhitzung auf 175—190° zersetzt sich die Weinsäure sehr langsam und scheint dann nur Wasser, Kohlensäure und Brenzweinsäure zu geben. Destillirt man mit der gehörigen Vorsicht bei 200°, so bildet sich auch Brenztraubensäure und mannichfaltige Zersetzungsprodukte, von denen namentlich Essigsäure und harzartige Stoffe in das Destillat übergehen, während ein schwarzer Rückstand bleibt, in welchem unter anderen mehrere verschieden gefärbte nicht näher untersuchte, schwache Säuren enthalten sind. Brandöl enthält das bei 200—210° erhaltene Destillat nicht, auch keine Ameisensäure, aber wahrscheinlich ausser den erwähnten Säuren noch Holzgeist. Destillirt man nun dieses Destillat nochmals im Wasserbade, bis der Rückstand Syrupsdicke hat, so gehen nur die Essigsäure und Brenztraubensäure über, während die Brenzweinsäure zurückbleibt. Letztere krystallisirt dann durch Erkältung des Syrups und wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier, Wiederauflösen, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt. Die Brenztraubensäure dagegen fällt man durch Sättigung des Destillats mit feuchtem kohlen-sauren Bleioxyd. Das nach 24 Stunden vollständig abgesetzte Bleisalz wird in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die abfiltrirte Lösung in *Vacuo* neben Schwefelsäure verdunstet.

Die Brenzweinsäure bildet geruchlose, sehr sauer schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 100° schmelzende, bei 180° siedende, aber sich auch fast gleichzeitig schon z. Th. zersetzende Krystalle. Sie wird von kalter Salpetersäure und Schwefelsäure nicht angegriffen, von heisser Salpetersäure unter Bildung von Blausäure zersetzt.

Die Brenztraubensäure ist unkrystallisirbar, bildet nur einen zähen Syrup, welcher sich in der Hitze so leicht zersetzt, dass man ihn nicht ohne Hinterlassung eines gefärbten Rückstandes destilliren kann. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Weingeist und riecht beim Erwärmen wie Salzsäure. Sie reducirt Goldchlorid, aber Platinchlorid nicht.

Die krystallisirte Brenzweinsäure enthält 1 Atom Wasser; die Säure der Salze besteht aus 53,2 C, 5,2 H, 51,6 O und ist = $C_5 H_6 O_5$. Die Brenztraubensäure in ihren wasserfreien Salzen ist hiervon um die Elemente eines Atoms Kohlensäure verschieden, nämlich = $C_6 H_6 O_5$. Man kann sich beide Säuren entstanden denken aus der Weinsäure ($C_8 H_8 O_{10}$) durch Verlust von 1 Atom Wasser und resp. 2 oder 3 Atomen Kohlensäure. Bei Destillation der Weinsäure wird auch Kohlensäure entwickelt. Was das Verhalten zu Basen anlangt, so fällt die Brenzweinsäure Kalk-, Baryt- und

*) Nämlich nach BERZELIUS; andere behaupten das Gegentheil. Siehe die folgende Anmerkung. Anm. des Uebers.

Strontianwasser, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze, neutrale Bleisalze, Quecksilbersalze, Eisenoxyd-, Zink-, Kupfer- und Mangansalze nicht, dagegen basisch essigsäures Blei weiss (sowohl im Ueberschusse der Säure als des Bleisalzes löslich). Das Kalisalz ist zerfliesslich und giebt mit mehr Säure kein schwerlösliches saures Salz; es fällt salpetersaures Quecksilberoxydul weiss, schwefelsaures Eisenoxyd gelb, schwefelsaures Kupferoxyd grün, neutrales essigsäures Blei gleich nicht, aber nach längerem Stehen weiss.

Die brenztraubensauren Salze haben das charakteristische, dass sie sämmtlich in einer krystallisirten und einer gummiartigen Modification existiren. Erstere kann nur in der Kälte erhalten werden; bei Anwendung von Wärme erhält man die zweite. In der Hitze werden diese Salze bald gelb, geben Brenztraubensäure und Essigsäure aus und hinterlassen eine schwarze Masse. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich; mit Zink, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Silber hat man sehr wenig auflöslliche, mit Thonerde und Bleioxyd unlöslliche Salze. Das Silbersalz ist schneeweiss. Charakteristisch ist die feuerrothe Färbung, welche die Auflösungen brenztraubensaurer Salze annehmen, wenn man einen kleinen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul hineinbringt *).

11) Zuckersäure (Hydroxalsäure, *acidum saccharicum s. hydroxalicum, acide oxalhydrique, saccharique, oxalhydic acid*). Sa.

[Es ist schon erwähnt worden, dass SCHEELÉ die bei Behandlung von Zucker, Gummi und Stärkmehl mit verdünnter Salpetersäure neben der Kleesäure entstehende Säure fälschlich für Aepfelsäure hielt. GUERIN VARRY nannte die in ihrer Eigenthümlichkeit erkannte Säure in Folge einer unrichtigen Vorstellung von ihrer Zusammensetzung Hydroxalsäure (*acide oxal-*

*) Die durch trockene Destillation des Weinstein und Reinigung des Destillats durch öftere Filtration von empyreumatischem Oele erhaltene Flüssigkeit ist als *Spiritus tartari foetidus, (liquor pyrotartaricus s. tartari empyreumaticus, brenzliche Weinsteinflüssigkeit)* officinell. Sie ist klar, rothbraun, von einem spec. Gew. = 0,995—1,005. Sie schmeckt und riecht brenzlich und giebt bei vorsichtiger Verdunstung Blättchen, welche in stärkerer Hitze völlig verschwinden, in Wasser auflösllich sind. Die *Ph. Sax.* lässt die rohe Flüssigkeit durch nochmalige Rectification farblos herstellen, als *liquor tartari empyreumaticus rectificatus*. Ausser der Brenzweinsäure, deren Anwesenheit in diesem Destillate wohl aus dem krystallinischen Abdampfungsrückstande hervorgeht, sind noch Essigsäure und empyreumatische Stoffe vorhanden. Etwa untergeschobener Holzessig wird keinen krystallinischen Rückstand geben. Anm. d. Uebers.

hydrique). Später hielt ERDMANN die Säure in Folge eines Irrthums für identisch mit der geschmolzenen Weinsäure (s. d.); HESS schrieb ihr eine gleiche Zusammensetzung mit der wasserfreien Schleimsäure zu. Neuerdings scheint durch THAULOW die wahre Natur derselben ermittelt worden zu sein, wenigstens ist gewiss, dass geschmolzene Weinsäure und Zuckersäure verschieden sind und dass letztere nie in Weinsäure übergeht.]

GUERIN VARRY stellte seine Hydroxalsäure dar, indem er *Gummi arabicum* mit 2 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Wasser in einem Destillationsapparate mässig erwärmte bis die Auflösung vollständig und eine etwa eintretende Entwicklung von salpetriger Säure vorüber war. Darauf wurde 1 Stunde lang gekocht, das Produkt mit Wasser verdünnt, durch Ammoniak gesättigt, die Kleesäure durch salpetersauren Kalk ausgefällt, darauf aus der filtrirten Flüssigkeit die Hydroxalsäure durch essigsäures Blei niedergeschlagen, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die unreine Säure wurde wieder mit Ammoniak gesättigt, mit Thierkohle behandelt, durch Bleizucker gefällt und mittelst Schwefelwasserstoff ausgeschieden, worauf man sie zur Syrupconsistenz verdampfte und im *Vacuo* neben Schwefelsäure trocknete.

[Aehnlich verfuhr ERDMANN, nur dass er die saure Flüssigkeit nach der Sättigung mit Ammoniak und Ausfällung der Kleesäure durch Alkohol fällte, den Niederschlag mit kohlen saurem Ammoniak digerirte, in Wasser löste und dann mit Bleizucker fällte. Die völlige Reinigung der Säure gelang ihm nicht durch Thierkohle, sondern nur durch öftere Bindung der Säure an Bleioxyd, Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und Digestion der Flüssigkeit mit dem frisch gefällten Schwefelblei. Die erhaltene Säure sättigte ERDMANN, weil er annahm, dass sie, nach Massgabe der Dauer der Operationen, mehr oder weniger Weinsäure enthalte, nochmals mit Ammoniak, fällte durch salpetersauren Kalk, filtrirte, schlug die filtrirte Flüssigkeit durch Bleizucker nieder, zersetzte den Niederschlag wie oben und dampfte endlich die Lösung im *Vacuo* ab. Die verdünnte Lösung der so dargestellten Säure wird durch Chlorcalcium und Ammoniak nicht gefällt.]

THAULOW zersetzte die durch Kochen von Zucker mit Salpetersäure erhaltene Flüssigkeit vollständig mit kohlen saurem Kalk, filtrirte, fällte die Lösung durch Bleizucker, wusch den Niederschlag aus, zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoff, kochte die ausgeschiedene wässrige Säure mit Kaliüberschuss, filtrirte, sättigte den Kaliüberschuss durch Essigsäure, fällte wieder durch Bleizucker, zersetzte den Niederschlag wie oben und concentrirte die Säure durch Abdampfen.]

Die Zuckersäure krystallisirt nicht, schmeckt angenehm sauer, wird an der Luft feucht und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht auf, wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Kleesäure, Kohlensäure und Wasser, durch Braunstein und Schwefelsäure in Ameisensäure, Kohlensäure und

Wasser zerlegt. Sie giebt mit Barytwasser und Kalkwasser weisse Niederschläge, die sich im Ueberschuss der Säure auflösen, Kalk- und Barytsalze fällt sie jedoch nicht. Mit Kali giebt sie ein saures, in vierseitigen Prismen krystallisirendes, schwerlösliches Salz, welches von ERDMANN mit Weinstein verwechselt wurde. Salpetersaure Silberlösung fällt die freie Säure nicht, beim Erhitzen findet aber Reduction Statt. An der Luft hält sich die concentrirte Lösung der Säure gut, besonders in Berührung mit etwas Salpetersäure; die verdünnte zersetzt sich — aber bildet keine Weinsäurekrystalle. Auch die Auflösungen der zuckersauren Salze gehen nicht in weinsaure Salze über, zu welcher Vermuthung nur der Umstand Anlass gegeben hat, dass die mit Kali nicht ganz gesättigte Lösung der Säure nach einigen Tagen Krystalle von saurem zuckersaurem Kali absetzte. Auch mit Ammoniak giebt die Säure ein analoges krystallisirbares saures Salz.

[Hiernach ist es erklärlich, wie man die freie Säure mit der geschmolzenen Weinsäure verwechseln (obgleich letztere Kalkwasser nicht fällt) und annehmen konnte, dass sie, wie diese in Weinsäure übergehe. Durch THAULOW ist nun auch nachgewiesen, wie ERDMANN das zuckersaure Bleioxyd wie weinsaures Bleioxyd und HESS die Säure des zuckersauren Kali's und des daraus dargestellten Bleisalzes wie wasserfreie Schleimsäure zusammengesetzt finden konnte. Die Säure ist nämlich = $C_{12}H_{10}O_{11} + 5Aq$ (dem einen Hydrate der Citronensäure isomerisch) und alle 5 Wasseratome sind basisch — daher die Säure 5 Reihen von Salzen mit 1—5 At. fixer Basis geben kann; es ist also

das saure Kalisalz = $C_{12}H_{18}O_{15} + KO$ oder $C_{12}H_{10}O_{11} + KO + 4Aq$

das Ammoiaksalz = $C_{12}H_{18}O_{15} + N_2H_6 + Aq$

das Zinksalz = $C_{12}H_{16}O_{14} + 2ZnO$ oder $C_{12}H_{10}O_{11} + 2ZnO + 3Aq$

die drei Bleisalze } = $C_{12}H_{16}O_{14} + 2PbO$ oder $C_{12}H_{10}O_{11} + 2PbO + 3Aq$

 } = $C_{12}H_{14}O_{13} + 3PbO$ oder $C_{12}H_{10}O_{11} + 3PbO + 2Aq$

 } = $C_{12}H_{10}O_{11} + 5PbO$ oder $C_{12}H_{10}O_{11} + 5PbO$.

Hiernach kommt freilich die Säure des 2 atomigen Bleisalzes, was HESS analysirte mit der wasserfreien Schleimsäure ($C_6H_8O_7$) überein und das 3 atomige Bleisalz zeigt eine dem weinsauren Bleioxyd sehr ähnliche Zusammensetzung.

Nach einer neueren Bemerkung von ERDMANN scheinen hierdurch wohl alle Zweifel über die von HESS und THAULOW untersuchte Säure jenes schwerlöslichen, von ERDMANN früher für Weinstein gehaltenen Kalisalzes (welche auch offenbar GUERIN's Hydroxals. ist) gelöst zu sein, dagegen wäre in der von jenem Salze befreiten Flüssigkeit noch eine Säure enthalten, und diese war es, welche ERDMANN untersuchte. Bei nochmaliger Revision wird sich ergeben, ob diese letztere Säure vielleicht doch Metaweinsäure ist.]

12) Schleimsäure (Milchzuckersäure, *acidum mucicum*, *acide mucique*, *mucic acid*) $\overline{\text{Mu}}$.

und

13) Paraschleimsäure (Schleimsäure, *acidum paramucicum*, *acide paramucique*, *paramucic acid*).

[Man erhält die Schleimsäure durch Behandlung von 1 Th. Gummi arabicum mit 2 Th. Salpetersäure oder von 1 Th. Milchzucker mit 6 Th. Salpetersäure, neben Oxalsäure und Zuckersäure. Sie fällt beim Erkalten der Flüssigkeit als weisses Pulver aus, welches sich mit kaltem Wasser auswaschen lässt. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, Auflösen in kochendem Wasser und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung reinigt man sie von anhängendem Kalk. Die Säure bildet ein weisses, krystallinisches, schwach sauer schmeckendes, in kaltem Wasser fast gar nicht, aber in 60 Th. kochendem Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver, welches in der Hitze unter Bildung von Brenzschleimsäure zersetzt wird. Dampft man die kochend gesättigte wässrige Lösung schnell ab, so verwandelt sich die Schleimsäure in eine isomerische Modification, Paraschleimsäure, welche sich in Wasser weit leichter löst, auch in Alkohol auflöslich ist und aus dieser Lösung in quadratischen Blättern krystallisirt. Durch langsames Erkalten der kochend gesättigten Lösung geht die Paraschleimsäure wieder in Schleimsäure über. In der Hitze giebt die Paraschleimsäure ebenfalls Brenzschleimsäure.]

In der Zusammensetzung kommen beide Modificationen überein, sie bestehen nämlich aus 34,7 C, 4,7 H, 60,6 O. Sowohl die freie Säure, als die Säure der meisten Salze zeigt diese Zusammensetzung. Indessen hat sich durch Analysen des Schleimsäure-Aethers und des Silbersalzes ergeben, dass diese Säure noch 1 Atom Wasser enthält, also $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{Aq}$ ist, während die wasserfreie Schleimsäure die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ und das Atomgewicht 1208,546 hat.]

Die schleimsauren Salze sind im Allgemeinen sehr schwerlöslich; aus ihren wässrigen Lösungen fallen andre Säuren die Schleimsäure aus. Die paraschleimsauren Salze sind, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, leichtlöslicher, ihre siedendheiss gesättigten Lösungen setzen aber bei langsamem Erkalten schleimsaure Salze ab. Wenn man daher Paraschleimsäure in der Wärme mit Natron sättigt und erkalten lässt, so erhält man schleimsaures Natron. Ammoniak giebt mit einer heiss gesättigten Lösung von Paraschleimsäure sogleich krystallinische Blättchen — während man mit Schleimsäure unter gleichen Umständen solche erst beim Erkalten erhält. Salpetersaures

Quecksilberoxydul wird von Schleimsäure sogleich weiss und reichlich gefällt, Paraschleimsäure giebt erst nach einiger Zeit einen körnig-pulvrigen Niederschlag. Salpetersaures Silber giebt mit Schleimsäure sogleich einen schleimigen, mit Paraschleimsäure nur langsam einen käsigen Niederschlag.

14) Brenzschleimsäure (*acidum pyromucicum*, *acide pyromucique*, *pyromucic acid*) pMu.

[Beide Modificationen der Schleimsäure geben bei der trocknen Destillation ein saures braunes Destillat, und ein krystallinisches Sublimat; man löst letzteres in ersterem auf, filtrirt, dampft ab und reinigt die erhaltne Brenzschleimsäure durch Destillation bei nicht über 141° und Umkrystallisiren. Die erhaltne Säure beträgt nur circa 6 p. C. der angewendeten Schleimsäure.

Die Säure bildet farb- und geruchlose Nadeln von scharf saurem Geschmacke, welche bei 130° schmelzen und bald darauf unverändert zu Tropfen sublimiren, welche in der Kälte krystallinisch erstarren. Sie löst sich in 26 Th. kaltem, 4 Th. heissem Wasser, auch in Alkohol. Aus der heissen wässrigen Lösung schießt sie beim Erkalten in Blättchen an. Von Salpetersäure wird sie nicht verändert.

Die freie Säure enthält 1 Atom Wasser ($C_{10}H_8O_6$ das Doppelte der wasserfreien Brenzcitronensäure); die Säure des Silbersalzes besteht aus 58,8 C, 3,1 H, 38,1 O und ist = $C_{10}H_6O_5$.

Die wenig bestimmt charakterisirten Salze geben bei 130—140° ein Sublimat von Brenzschleimsäure, welches sich von der Bernsteinsäure und Benzoëssäure durch Geschmack und verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Die alkalischen Salze sind leichtlöslich, und krystallisiren schwierig. Die Erdsalze sind schwerlöslich, in Alkohol unlöslich und krystallisiren in Nadeln. Charakteristisch ist das neutrale Bleisalz, welches in Wasser löslich ist und sich beim Verdampfen in ölartigen Tropfen absetzt, die in der Kälte zu einer weissen undurchsichtigen Masse erstarren.

15) Mekonsäure (Opiumsäure, Mohnsäure, *acidum meconicum*, *acide meconique*, *meconic acid*) Me.

Diese Säure kommt nur vor im Opium an Morphin gebunden; künstlich wird sie nicht gebildet. Man stellt sie am besten nach ROBERTSON und GREGORY dar, wenn man Opium mit kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser auszieht, den Auszug mit Chlorcalcium fällt, den Niederschlag (schwefels. und mekons. Kalk) mit Wasser und zuletzt mit kochendem Alkohol auswäscht, mit seinem zehnfachen Gewichte Wasser mischt, auf 90° erwärmt

und allmählig unter Umschütteln mit so viel Salzsäure versetzt, dass sich der mekonsaure Kalk (indem er sich in ein auflösliches saures Salz verwandelt) auflöst. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit und lässt in der Kälte den doppelt mekonsauren Kalk anschiessen. Die Krystalle werden ausgepresst, in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure bei einer Temperatur von 90° zersetzt. Beim Erkalten setzen sich Krystalle von Mekonsäure ab, welche durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung oder durch Schlämmen von dem damit noch vermengten doppelmekonsauren Kalke getrennt werden. Man bindet dann die Säure an Kali, löst das Salz in heissem Wasser, lässt es erkalten, presst das entstehende Megma aus, löst es wieder auf und krystallisirt von Neuem, worauf man endlich die reine Säure durch Salzsäure abermals abscheidet. Kohle, so wie eine über 90° steigende Temperatur sind bei der Darstellung zu vermeiden.

Die Mekonsäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weissen, glänzenden, durchsichtigen Schuppen, welche sich in 4 Th. kochendem Wasser auflösen, von Schwefelsäure und Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen, von Salpetersäure aber in Kleesäure und Kohlensäure zersetzt werden. Die wässrige Lösung färbt sich durch längeres Kochen unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Komensäure gelb; beim Erkalten fällt diese Säure nieder. Noch besser und ohne andre Nebenprodukte als Kohlensäure erhält man die Komensäure, wenn man Mekonsäure oder auch ein mekonsaures Salz mit Salzsäure kocht — wobei die Salzsäure nur durch Contact wirkt. In der Wärme (nicht über 200°) giebt die krystallisirte Mekonsäure erst ihre beiden Wasseratome ab, dann aber auch Kohlensäure und verwandelt sich in Komensäure, indem sie undurchsichtig und weiss wird. In stärkerer Hitze, etwa 250°, dagegen zersetzt sie sich noch mehr und giebt zuerst ein Destillat, welches Brenzmekonsäure und etwas Essigsäure enthält, während Kohlensäure entwickelt wird; später erscheint ein erstarrendes Oel und neben der Kohlensäure etwas Kohlenwasserstoffgas; zuletzt ein federförmiges Sublimat von sauren Eigenschaften, welches noch nicht näher untersucht ist, [aber nach ROBIQUET die Eisenoxydsalze roth färbt (wie Brenztraubensäure)]. BERZELIUS schlägt für diese letztere Säure den Namen Brenzkomensäure vor.

[Die bei 100° getrocknete Mekonsäure besteht nach LIEBIG aus 42,3 C, 2,0 H, 55,7 O und ist = $C_{14}H_2O_{14}$; die Analysen der Salze zeigten, dass man die Säure als $C_{14}H_2O_{11} + 3 Aq$ (oder nach der Hypothese = $C_{14}H_2O_{14} + H_2$), nämlich als eine dreibasische Säure betrachten müsse.]

Mit Basen giebt die Mekonsäure drei verschiedene Reihen von Salzen mit 1, 2 und 3 Atomen fixer Basis. Im Allgemeinen sind die mekonsauren Salze schwerlöslich und zwar, was die Alkalien anlangt, die 1 atomigen am schwersten, daher sich bei unvollständiger Sättigung mit Kali zuerst ein Nie-

erschlag bildet, der sich aber bei fortgesetztem Kalizusatz wieder auflöst. Aehnlich mit Ammoniak. Dagegen sind die Erdsalze mit 1 Atom Basis löslicher, als die mit 2 At. [Fällt man Mekonsäurelösung unmittelbar mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher sich bei 120° trocknen lässt und dann 2 Atome Silberoxyd enthält. Durch Kochen mit Wasser wird er gelb und kommt dann mit dem gelben Silber-Salze überein, welches man durch Fällung der mit Ammoniak gesättigten Mekonsäure mittelst salpetersaurem Silber erhält. Das gelbe Salz, bei 120° getrocknet, enthält 3 Atome Silberoxyd. Das gelbe Salz verpufft beim Erhitzen, das weisse nicht. Durch Erwärmung mit wenig Salpetersäure giebt mekonsaures Silberoxyd Cyansilber, mit mehr Salpetersäure erhält man nur kleesaures Silberoxyd.] — Die meisten mekonsauren Salze sind auch in Alkohol unlöslich — essigsaures Natron giebt daher mit Opiumtinctur einen Niederschlag von mekonsaurem Natron. — Charakteristisch für die Mekonsäure ist die rothe Färbung, welche sie und ihre Salze den Eisenoxydsalzen, aber nicht den Eisenoxydulsalzen ertheilen.

16) Komensäure (Metamekons., Paramekons., *acid. comenicum* etc., *acide comenique* etc., *comenic acid* etc.).

Diese früher mit der Mekonsäure für isomerisch gehaltene Säure wird auf die oben angegebene Weise gebildet. Am besten erhält man sie durch Kochen einer Auflösung von mekonsaurem Kali oder Kalk mit Salzsäure. Die Komensäure fällt so fast rein nieder und kann durch Behandlung mit Kohle vollends entfärbt werden. Sie bildet körnige, harte Krystalle, welche sich in 16 Th. kochendem Wasser auflösen, von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, von Salzsäure und Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert werden und bei trockner Destillation Brenzmekonsäure, Wasser, Kohlensäure und andre Zersetzungsprodukte liefern.

[Die Säure, bei 100° getrocknet, besteht aus 46,6 C, 2,5 H, 50,9 O. Nach LIEBIG'S Untersuchung der beiden Silbersalze, welche sie unter gleichen Umständen, wie die Mekonsäure liefert und von dem eins 2, das andre 1 Atom Silberoxyd enthält, ist sie eine zweibasische Säure = $C_{12}H_4O_8 + 2Aq$ (oder $C_{12}H_4O_{10} + H_2$). Sie entsteht also aus Mekonsäure, indem 2 Atome Kohlensäure abgegeben werden und 1 Atom des basischen Wassers in das Radikal eintritt.]

Die komensauren Salze sind sehr schwer löslich. Auf Eisenoxydsalze reagiren sie und die Komensäure wie die Mekonsäure.

17) Brenzmekonsäure (*acidum pyromeconicum, acide pyromeconique, pyromeconic acid*).

[Die Brenzmekonsäure ist namentlich in den ersten Portionen des bei trockner Destillation der Mekonsäure erhaltenen Destillates enthalten. Sie erstarrt beim Erkalten und wird durch Auspressen zwischen Fließpapier, Sublimiren und Umkrystallisiren gereinigt.]

Die Säure bildet farblose Nadeln und Tafeln von stechend saurem Geschmack, welche bei 120° schmelzen, sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Die krystallisirte Säure besteht nach ROBIQUET aus 52,7 C, 3,6 H, 43,7 O; die Säure der Salze aus 58,7 C, 2,9 H, 38,4 O. [Die freie Säure ist also $= C_{10}H_6O_5 + Aq$, und einbasich. Sie entsteht auf ganz gleiche Art aus der Komonsäure, wie diese aus der Mekonsäure.

Mit Basen giebt die Brenzmekonsäure nur eierlei Salze, welche im Allgemeinen leichtlöslich sind. Das in Wasser unlösliche brenzmekonsaure Bleioxyd löst sich in freier Essigsäure, daher die Säure Bleizuckerlösung nicht fällt.] Gegen Eisenoxydsalze findet dieselbe Reaction Statt, wie bei den vorigen Säuren.

18) Chinasäure (*acidum kinicum s. cinchonicum, acide kinique, kinic acid*) K.

[Diese Säure findet sich (an Kalk gebunden) in der Chinarinde, nach BERZELIUS auch im Splinte der Tannen und wahrscheinlich der meisten Bäume. Sie wurde zuerst von HOFFMANN, nicht von VAUQUELIN, als eigenthümlich erkannt. Man macerirt, um sie darzustellen, die Chinarinde mit kaltem Wasser, giesst die Flüssigkeit ab, fällt das rohe Chinin durch Kalkmilch, filtrirt, dampft ein, lässt den chinasauren Kalk sich in der Kälte krystallinisch ausscheiden und reinigt ihn durch Auspressen und Umkrystallisiren. 6½ Th. dieses Salzes werden mit 1 Th. vorher verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Abscheidung des schwefelsauren Kalks durch Zusatz von Alkohol, welchen BAUPP mit Unrecht für schädlich hielt, befördert und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht. Nach OENICKE lässt sich der aus dem wässrigen Chinaextracte freiwillig ausscheidende chinasaurer Kalk recht gut zu Darstellung der Säure benutzen.

Die Säure krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen von stark saurem Geschmack, welche sich in 2½ Th. kalten Wassers, auch in Weingeist lösen, an der Luft unveränderlich sind, mit Salpetersäure, Keesäure und bei der trocknen Destillation neben andern Produkten Brenzchinasäure und einen kohligen Rückstand geben. Bei 155° schmilzt die Säure, indem sie 5 p. C. Wasser verliert. Durch Erhitzung mit etwa 4

Theilen Braunstein, 1 Th. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Th. Wasser entwickeln sich nach WOSKRESENSKY aus der Chinasäure Dämpfe, welche sich zu feinen goldgelben Nadeln condensiren. Diese Nadeln sind eine eigenthümliche Substanz, Chinoyl, welche sich durch Sublimation reinigen lässt. Ihre Dämpfe riechen durchdringend und reizen zu Thränen. Sie schmilzt bei 100° , löst sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter. Sie giebt mit Chlor eine blassgelbe, flüchtige, in Berührung mit Ammoniak smaragdgrün werdende Verbindung. Ihre Auflösung wird durch Alkalizusatz schwarzbraun und beim Abdampfen erhält man eine schwarze Masse, deren Lösung in kochendem Wasser von Säuren und metallischen Basen braun gefällt wird. Das Chinoyl besteht aus 67,3 C, 3,7 H, 29,0 O, also C, H und O in dem Verhältnisse der Atome 3 : 2 : 1.

Ueber die wahre Zusammensetzung der Chinasäure ist man lange in Zweifel gewesen, da sie sich mit Basen in verschiedenen Verhältnissen verbindet. Nach den neusten Untersuchungen von WOSKRESENSKY und LIEBIG besteht die krystallisirte Säure aus 44,3 C, 6,3 H, 49,4 O, also $= C_{14} H_{24} O_{12}$. Bei 150° wird 1 Atom Wasser abgegeben. Nach den Untersuchungen verschiedener Salze hat man die Säure wahrscheinlich als eine vierbasische $= C_{14} H_{16} O_8 + 4 Aq.$ anzusehen.

Die Salze der Chinasäure sind, so weit jetzt bekannt ist, viererlei Art: mit 1, 2, 3 und 4 Atomen fixer Basis; davon hat man die 1atomigen bis jetzt für die neutralen gehalten. Fast alle sind in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Von den 1atomigen Salzen sind besonders merkwürdig das Kalksalz und Silbersalz. Das Kalksalz krystallisirt in glänzenden, rhombischen Blättern, welche bei 100° 29,58 p. C. oder 10 Atome Krystallwasser verlieren und dann $= C_{14} H_{16} O_8 + Ca O + 3 Aq$ sind. Das Silbersalz kann man erhalten durch Sättigung der verdünnten Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd (denn wenn man Chinasäure in salpetersaures Silberoxyd bringt, findet Reduction Statt) im Ueberschuss, Filtriren und Abdampfen unter der Luftpumpe im Dunkeln. Es bildet weisse, warzenförmige Krystalle ohne Krystallwasser von einer dem trocknen Kalksalze analogen Zusammensetzung. Durch Erwärmung von Chinasäure mit kohlen-saurem Kupferoxyd oder durch Zersetzung chinasaurer Baryts mit schwefel-saurem Kupferoxyd unter Zufügung einiger Tropfen Barytwasser erhält man ein Salz in grünen Krystallen, welches an der Luft von seinen 5 Atomen Krystallwasser die Hälfte verliert, bei 150° getrocknet aber $= C_{14} H_{24} O_8 + 2 Cu O + 2 Aq$ ist. Mit Bleioxyd giebt die Säure ein auflösliches neutrales Salz; versetzt man die kochende Lösung dieses Salzes mit etwas Ammoniak, so fällt ein weisses, fast unlösliches basisches Salz nieder, welches bei 200° getrocknet $= C_{14} H_{16} O_8 + 4 Pb O$ ist. — Verbrennt man ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze, so entwickelt sich Wasser, Amei-

sensäure und ein goldgelbes Sublimat von Chinoyl. Auch bei Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein liefern die chinasauren Salze Chinoyl.]

19) Brenzchinasäure (*acidum pyrokinicum* s. *pyrocinchonicum*, *acide pyrokinique*, *pyrokinic acid*) pK.

[Die Brenzchinasäure ist sehr wenig untersucht; man erhält sie, wenn man nach trockner Destillation der Chinasäure das krystalinische Sublimat im wässrigen Destillate auflöst, durch ein feuchtes Filter filtrirt, mit Kohle behandelt und krystallisiren lässt. Sie bildet farblose Nadeln; mit Alkalien und Erden giebt sie lösliche, mit Bleioxyd und Silberoxyd schwerlösliche Verbindungen; Eisenoxydsalze färbt und fällt sie schon bei ziemlicher Verdünnung grün und ist dadurch ein empfindliches Reagens auf Eisen. Brechweinsteinlösung fällt sie nicht. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt; jedoch durch WOSKRESENSKY eine Untersuchung zu hoffen.]

20) Eichengerbsäure (Eichengerbstoff, *acidum quercitanicum*; Gerbsäure, Gerbstoff *ζαροχην*, Eisen schwarzblau fällender Gerbstoff, Tannin; *acidum scytodephicum*, *acidum tannicum*, *tanninum*; *tannin*, *acide tanique*; *tannin*, *tannic acid*) Qt.

[Unter dem Namen Gerbstoff vereinigte man sonst eine Gruppe von Körpern, welche in saurer Reaction, zusammenziehendem Geschmacke und in den beiden Eigenschaften mit thierischen Geweben Leder zu geben und Eisenoxydsalze dunkel zu fällen übereinkamen und die man sogar nicht einmal für eigenthümliche Säuren, sondern für Verbindungen der durch Oxydation an der Luft aus ihnen sich bildenden Säuren mit irgend einem indifferenten Stoffe hielt. Man hat sie jetzt nicht nur als selbstständige Säuren erkannt *), sondern auch bis jetzt vier bestimmt verschiedene Arten unterschieden, welche man nach ihrem Vorkommen benennt und durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen und Brechweinstein unterscheidet **). Wir beginnen mit der verbreitetsten, Eisenoxydsalze allein schwarzblau fällenden

*) Was indessen neuerdings wieder zweifelhaft wird.

Anm. des Uebers.

**) Nach den bisherigen Erfahrungen kommen in ein und derselben Pflanze nie zwei verschiedene Gerbsäuren zusammen vor; MARQUART will jedoch im Stamme der *Musa rosacea* neben Eisen braunfällendem Gerbstoff auch Eisen grünfällende Catechusäure gefunden haben.

Anm. des Uebers.

Art, welche sich in der Rinde und dem Holze vieler Bäume (namentlich Eiche, Rosskastanie, Ulme, Weide), in den Blättern einiger Kräuter (*Saxifraga crassifolia*) und vieler Sträucher und Bäume (Arbutusarten, Sumach, Rosen, Granaten, Thee), in manchen Wurzeln (*Tormentilla erecta*, *Lythrum salicaria*, *Polygonum bistorta*), in den Blumenblättern der Rose und Granatblüthe, in vielen Fruchtschalen und Hülsen, besonders reichlich aber in den sogenannten Galläpfeln findet und allen sie enthaltenden Stoffen einen adstringirenden Geschmack ertheilt.]

Von den früher angegebenen fast unzähligen Methoden, die Gerbsäure aus dem wässrigen Auszuge der Galläpfel zu gewinnen, liefert keine die Säure völlig rein. In dieser Beziehung genügt nur die Methode von PELOUZE, welche auf dem Umstande beruht, dass der Gerbstoff unter allen Bestandtheilen der Galläpfel am löslichsten in Wasser ist und sich sogar des letztern mit einer gewissen Begierde bemächtigt. Füllt man also einen langen, unten mit etwas Baumwolle verstopften, oben aber verschliessbaren Trichter bis zur Hälfte mit feinem Galläpfelpulver, welches man schwach zusammendrückt, giesst dann den Trichter mit gewöhnlichem, wasserhaltigem Aether voll, verschliesst und lässt ruhig stehen, so bemächtigt sich die Gerbsäure vorzugsweise des Wassers aus dem Aether und die durchgelaufene Flüssigkeit besteht aus einer unteren, syrupsdicken, leicht gelblichen Schicht, welche eine concentrirte wässrige Gerbstofflösung ist, und aus einer obern, welche nur reinen Aether mit sehr wenig Gerbstoff und Gallussäure enthält. Alle andern in Aether unlöslichen Stoffe bleiben aus Mangel an auflösendem Wasser im Pulver zurück. Man trennt die Schichten durch den Scheidetrichter, wäscht die untern 2 — 3 mal mit Aether aus und verdunstet sie dann im *Vacuo* über Schwefelsäure, wobei man unter Entwicklung reichlicher Aether- und Wasserdämpfe eine aufgeblähte, schwammige, fast rein weisse, glänzende Masse von reiner Gerbsäure erhält. — Da man den Aether fast ganz wiedergewinnen kann, ist diese Methode auch nicht sehr kostspielig. 100 Galläpfel liefern 35 — 40 reine Gerbsäure.

Reine Gerbsäure ist farblos, geruchlos, nicht krystallisirbar, von ausgezeichnet adstringirendem, nicht bitterem Geschmacke, sie löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt sauer. In Alkohol und Aether löst sich die Säure weniger auf und zwar in Aether nur dann, wenn sie völlig vom Wasser befreit ist. Die wässrige Lösung der Gerbsäure hält sich nur im *Vacuo* unverändert, an der Luft wird sie bald trübe und giebt einen etwas graugefärbten krystallinischen Absatz von Gallussäure; in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas geschieht dasselbe und dabei wird Sauerstoff absorbiert, aber durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt, so dass keine Volumenverminderung eintritt — die Gallussäure erscheint dabei in Gestalt

feiner farbloser Nadeln *). Die wässrige Lösung der Gerbsäure zersetzt kohlensaure Alkalien mit Aufbrausen, wird von den meisten Metallsalzen gefällt (darunter namentlich auch von Brechweinstein; von Eisenoxydsalzen schwarzblau, von Eisenoxydsalzen gar nicht); die Pflanzenalkaloide geben sämmtlich damit schwerlösliche, aber in Essigsäure lösliche Niederschläge; Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arseniksäure fällen die Gerbstofflösung weiss, organische Säuren, flüchtige Säuren und Kleesäure nicht. Leimlösung giebt mit Gerbsäure einen Niederschlag, welcher so lange beim Erwärmen sich wieder auflöst, als die Gerbsäure nicht im Ueberschuss vorhanden ist, dann aber sich in der Wärme zu einer grauen, elastischen Haut zusammenzieht. Bringt man eine enthaarte thierische Haut in Berührung mit Gerbsäurelösung, so entzieht diese der Lösung allen Gerbstoff; ähnlich frisch gefällte Alaunerde. War in diesen drei letztern Fällen die Gerbsäurelösung ganz frei von Gallussäure, so wird die filtrirte Flüssigkeit gegen Eisenoxydsalze indifferent sein — sie färbt letztere aber blau, wenn Gallussäure vorhanden war, welche durch die erwähnten drei Mittel nicht abgeschieden wird **). — Salpetersäure bildet in der Wärme mit Gerbstoff Kleesäure. Chlorwasser trübt und fällt die Gerbsäurelösung und zerstört sie im Ueberschuss gänzlich. Gold- und Silberlösung wird reducirt unter Bildung von Kohlensäure und vielleicht auch Gallussäure. — Die Gerbsäure verbrennt ohne Rückstand. Bei 210 — 215° trocken destillirt, giebt sie Brenzgallussäure und Kohlensäure, bei 250° Melangallussäure, Wasser und Kohlensäure ***). [Für Beurtheilung des Verhältnisses zwischen Gerbsäure und Gallussäure sind noch folgende Beobachtungen von *LIEBIG* wichtig: Wenn man reine Gerbsäure (oder auch Galläpfelabkochung) in kochende Kalilauge bringt, so dass letztere etwas im Ueberschuss bleibt, und kurze Zeit kocht, so verwandelt sie sich in Gallussäure; denn mit Schwefelsäure zersetzt giebt die Flüssigkeit ein Gemenge von Gallussäure und schwefelsaurem Kali; die Menge der Gallussäure richtet sich nach der Dauer des Versuchs und bei längerem Kochen scheint sich sogar die Gallussäure wieder in Kohlensäure und Brenzgallussäure zu zerlegen. — Fällt man Gerbsäurelösung durch verdünnte Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag mit etwas Schwefelsäure und bringt ihn dann in kochende Schwefelsäure, so löst er sich reich-

*) Neben der Gallussäure bildet sich auch Ellagsäure und zwar hat *ERDMANN* durch Zersetzung reinen Gerbstoffs an der Luft einmal nur letztere erhalten. Anm. d. Uebers.

**) Ganz ähnlich verhält sich natürlich wässrige Galläpfelinfusion, nur dass die Reactionen durch Anwesenheit fremder Stoffe etwas getrübt sind.

***) Nach *ROBIQUETS* Erfahrungen ist der Zersetzungsprocess nicht ganz so einfach. Anm. des Uebers.

lich auf und beim Erkalten krystallisirt Gallussäure. — In beiden Fällen entwickelt sich keine Essigsäure bei der Umwandlung. — Nach Erfahrungen von ROBIQUET kann sich auch bei Abschluss der Luft Gallussäure aus der Gerbsäure bilden.]

Die bei 120° getrocknete Gerbsäure besteht aus 51,1 C, 4,1 H, 44,8 O; ist also = $C_{18}H_{16}O_{12}$. Atomgewicht 2675,724. Auch in dem Bleisalz schien diese Säure enthalten, also wasserfrei zu sein. [Nach LIEBIG's jüngsten Versuchen enthält jedoch das von BERZELIUS untersuchte Bleisalz auf 2 Atomen Bleioxyd (33,9 p. C.) 52,5 C, 3,5 H, 44,0 O, ist also = $C_{36}H_{30}O_{24} + 2PbO$ oder $C_{18}H_{10}O_9 + PbO + 2H_2O + \frac{1}{2}Ag$. Ein fast unlösliches Bleisalz, welches man durch Fällung überschüssiger kochender Bleizuckerlösung mit Gerbsäure erhält, bestand nach LIEBIG aus $C_{18}H_{10}O_9 + 3PbO$. Die Gerbsäure ist demnach eine dreibasische Säure = $C_{18}H_{10}O_9 + 3Ag$ (oder $C_{18}H_{10}O_{12} + H_6$). Man könnte sie dann auch als Gallussäure + Essigsäure ($C_{14}H_4O_6 + C_4H_6O_3$) ansehen und nach den zuletzt angeführten Versuchen von LIEBIG scheint einiges für die (bekanntlich schon alte) Annahme fertig gebildeter Gallussäure in der Gerbsäure zu sprechen. Auch ROBIQUET ist letzterer Ansicht geneigt, hat aber ebenfalls nur Vermuthungen über den mit der Gallussäure verbundenen Körper.]

Schon aus den oben angegebenen Reactionen der Gerbsäure geht hervor, dass sie fast nur schwerlösliche und unlösliche Salze bildet. Allein das Natriumsalz krystallisirt. Die andern alkalischen Salze lösen sich leicht in überschüssigem Alkali, die Lösung zersetzt sich an der Luft, färbt sich und enthält dann kohlen-saures Salz. Die Niederschläge mit Metalloxydsalzen sind gerbsaure Salze, von diesen sind charakteristisch das schwarze Eisenoxydsalz und das weisse Antimonoxydsalz (welches von Gerbsäure aus einer Brechweinsteinlösung gefällt wird). — [Auch mit jenen Säuren, von denen sie gefällt wird, giebt die Gerbsäure Verbindungen. Nach dem oben erwähnten Versuche von LIEBIG ist es jedoch zweifelhaft, ob die durch Schwefelsäure gefällte, in kalter Schwefelsäure unlösliche, in reinem Wasser lösliche Verbindung nur schwefelsaure Gerbsäure ist.] *)

*) Obgleich die Gerbsäure oder eines ihrer Salze bis jetzt noch keine allgemeine Anwendung in der Medicin gefunden hat, ist sie doch in mehrfacher Beziehung wichtig. Was zuvörderst die medicinische Anwendung anlangt, so verdanken wohl im Allgemeinen die sogenannten *adstringentia* dem Gerbstoff hauptsächlich ihre Wirksamkeit, obgleich hier nicht der Ort ist, zu erörtern, inwiefern die fiebertreibende Wirkung der Chinasurrogate — unter denen sich bekanntlich auch viele gerbstofffreie befinden — mit dem Gerbstoffgehalte zusammenhänge. Ueber die einzelnen dieser adstringirenden Stoffe sehe man die Pflanzenanalysen im letzten Abschnitte. Gerbstoffhaltige Mittel geben ihren Gerbstoff au

21) Gallussäure (Galläpfelsäure, *acidum gallicum*, *acide gallique*, *gallic acid*) \overline{G} .

[Früher nahm man an, dass die Gallussäure in den Galläpfeln und vielen andern Pflanzentheilen, in deren wässrigen Auszügen sie sich findet,

Wasser und Alkohol ab, man darf also deren Decocte, Infusionen und Tincturen durchaus nicht mit Erd- und Metallsalzen, Leimlösung oder auch alkaloidhaltigen Mitteln verbinden, wenn sich nicht Niederschläge bilden sollen. Aus Opiumtinctur wird bei Verbindung mit einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit alles Alkaloid ausgefällt. Nach einigen Versuchen von CAVARRA soll sich der Gerbstoff auch im lebenden Körper mit den Häuten verbinden und sie gewissermassen gerben — er kann daher nicht endermatisch angewendet werden. Am gewöhnlichsten wird der Gerbstoff, ausser in jenen adstringirenden Pflanzen, in den Galläpfeln angewendet und zwar theils im Decoct, im Infusum, in der alkoholischen Tinctur (*tinctura Gallarum*, namentlich neuerdings in Frankreich die durch *Displacement* bereitete, mit ätherischen Oelen versetzte *tinctura Gallarum aromatica*), theils im Pulver für sich und mit Fett zur Salbe verbunden. Der wässrige und geistige Galläpfelauszug enthalten neben der Gerbsäure auch eine nicht bestimmte Menge Gallussäure, Farbstoff und Extractivstoff. In Frankreich wendet man neuerdings auch den reinen, nach der oben angegebenen einfachen Methode von PELOUZE bereiteten Gerbstoff (*Tannin*) in wässrigen und weinigen Auflösungen, auch äusserlich in Salben an. Von allen diesen Mitteln gilt natürlich das oben Gesagte in noch höherem Grade. Von den Salzen der Gerbsäure ist neuerdings das gerbsaure Bleioxyd (*Plumbum tannicum* s. *scytodephicum*) wieder durch YORR als äusseres Mittel gegen *Decubitus* in Aufnahme gekommen; man erhält durch Fällung einer Bleizuckerlösung mit Gerbstoff einen weissen Niederschlag; dieser ist ein saures Salz und geht durch Kochen mit Wasser in ein neutrales Salz über, welches 38 p. C. Bleioxyd enthält. Dieses letztere, welches man auch durch Fällung eines Eichenrindedecocts mit essigsauerm Blei für den Zweck rein genug erhält, wird getrocknet und mit *Unguentum rosatum* verbunden. — In technischer Hinsicht ist der Gerbstoff wichtig als eigentliches Agens beim Lohgerbeprocess — welcher nur auf Herstellung einer Verbindung des Hautgewebes mit dem Gerbstoffe der angewendeten Gerbemittel beruht — und als Hauptmittel zur Tintenbereitung, insofern durch Behandlung von Galläpfeldecocct mit Eisenvitriol gerbsaures und gallussaures Eisenoxyd gebildet wird, welches man dann durch einen Gummizusatz in der Flüssigkeit suspendirt hält. Es ist hier jedoch weder der Ort in eine Erörterung des Gerbeprocesses oder Aufzählung der unzähligen Tintenrecepte, in denen oft noch viele andere Stoffe figuriren, einzugehen. — Endlich ist der Gerbstoff sehr wichtig als chemisches Reagens. Man

fertig gebildet sei. Gegenwärtig ist dagegen die Ansicht am verbreitetsten, dass dieselbe nur durch Einwirkung der Luft auf Gerbsäure entstehe und also, wenn ein Stoff Gallussäure enthält, diese immer nur von einer Zersetzung des Gerbstoffs beim Trocknen an der Luft u. s. w. herrühre. Indessen haben neuere Versuche von ROMQUET, nach welchen Galläpfelaufguss auch in verschlossenen Gefässen viel Gallussäure liefert, und reine Gerbstofflösung viel

wendet ihn zu diesem Behufe gewöhnlich in einem Auszuge der Galläpfel an. Die mit 6 Th. Alkohol auf 1 Th. Galläpfel bereitete Tinctur ist dunkel gefärbt und daher als Reagens, wegen Färbung der Niederschläge, weniger brauchbar, als der wässrige Auszug. Man bereitet letztern durch kalte Maceration der gröblich zerstoßenen Galläpfel mit 10 Th. Wasser während 6—8 Stunden in einem verschlossenen Glase, setzt dann der filtrirten Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Th. Alkohol zu, wartet, bis sie wieder klar geworden ist und hebt sie dann in wohlverschlossenen Gläsern auf. Der Alkoholzusatz vermehrt die Haltbarkeit, indessen schimmelt der Aufguss doch leicht und geht dabei in Gallussäure und Humussäure über. Man muss ihn daher öfters erneuern. Am zweckmässigsten wäre jedenfalls eine wässrige Lösung des reinen Gerbstoffs. Die meisten Metalloxyde werden von diesem Reagens gefällt, sobald die Flüssigkeit kein freies Kali oder keine freie Säure enthält, in denen sich die Niederschläge auflösen. Als charakteristisch benutzt werden nur die Niederschläge mit Eisenoxyd (schwarz) und Brechweinstein (weisslich) und zwar letzterer mehr zu Erkennung der Gerbsäure, als des Antimons. Ferner ist Gerbstofflösung das beste Mittel um Leim nachzuweisen, mit welchem ein unlöslicher Niederschlag entsteht — so wie umgekehrt durch Hausenblasenlösung der Gerbstoff nachgewiesen wird. Endlich ist die Gerbsäure dadurch sehr wichtig, dass sie alle Pflanzenalkaloide fällt und somit nicht nur ein sehr passendes Mittel zu Prüfung des Alkaloidgehalts einer Flüssigkeit, sondern auch in vielen Fällen zu Darstellung der Alkaloide bietet. In ersterer Beziehung ist Gerbstofflösung auch bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu Nachweisung kleiner Alkaloidmengen sehr anwendbar. Die Niederschläge, welche aus 2 At. Gerbstoff und 1 At. Alkaloid bestehen, sind sämmtlich weiss, käsig, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser besser, in Alkohol und verdünnten Säuren löslich, durch andre Basen zersetzbar. Wenn das Alkaloid vollständig gefällt werden soll, muss die Flüssigkeit etwas sauer sein. Am besten ist es, die betreffenden Auszüge mit etwas Schwefelsäure zu versetzen, die filtrirte Flüssigkeit nicht ganz mit Ammoniak zu sättigen, dann durch Galläpfeldecocct zu fällen, den Niederschlag durch Behandlung mit Kalk zu zersetzen und dann aus der Masse das Alkaloid durch Alkohol oder Aether auszuziehen. — Bei allen Anwendungen des Gerbstoffs ist die Hauptsache Abhaltung der Luft, um den Uebergang in Gallussäure zu verhindern.

Ann. des Uebers.

langsamer und auch viel weniger Gallussäure giebt, als Galläpfelauszug, zusammengenommen mit der Erfahrung, dass einige gerbstoffarme Substanzen z. B. die Mango-Körner, viel Gallussäure liefern, so wie dass die Gerbs. bei trockener Destillation direct Brenzgallussäure liefert — zwar nicht bewiesen, dass die Gallussäure nicht aus Gerbstoff entstehe, wohl aber, dass diese Umwandlung eine ganz andere sei, wie man sie nach PELOUZE annimmt. Diess führt wieder zu Beachtung der alten Annahme, dass in unserer Gerbsäure Gallussäure präexistire. Jedenfalls sind die Akten hierüber noch nicht geschlossen. — Gewiss ist, dass die Galläpfel nur höchst wenig Gallussäure in dem hier geltenden Sinne enthalten.

Die ergiebigsten Darstellungsmethoden der Gallussäure gründen sich auf die allmähliche Zersetzung des Gerbstoffs an der Luft, welche von SCHEELE zuerst beobachtet wurde. Man lässt mit Wasser befeuchtetes Galläpfelpulver einen Monat lang bis 20—25° stehen, indem man es von Zeit zu Zeit wieder etwas anfeuchtet. Die Masse quillt auf und schimmelt. Man presst sie aus, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt und presst wieder ab. Die sich beim Erkalten absetzenden Krystalle reinigt man durch Behandlung mit Thierkohle.]

Reine Gallussäure krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln von säuerlich-zusammenziehendem Geschmacke. Sie verliert bei 120° 9,45 p. C. Wasser. [Etwas unter 210° schmilzt sie, wird bräunlich und geht zum Th. in eine nicht näher untersuchte Substanz über, welche die Eigenschaft hat, Leimlösungen zu fällen. Bei 210° zersetzt sich nach PELOUZE die Gallussäure in Kohlensäure und Brenzgallussäure, bei 250° in Kohlensäure, Wasser und Melangallussäure. ROBIQUET hat die Sache weniger einfach gefunden, indem sich wohl Kohlensäure und Brenzgalluss. bilden, aber der Rückstand, welcher im Anfange, bei 210°, wo sich nur wenig Brenzgallussäure bildet, noch viel Gallussäure, später bei etwas höherer Temperatur, wo die Gallussäure schmilzt und kocht, eine schwarze, in Wasser lösliche, Leimlösung fällende Substanz und erst bei grösserer Hitze Melangallussäure enthält.] Galluss. löst sich in 100 Theilen kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol, schwerer in Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Schimmel und einer schwarzen Substanz (Ulmin, Extractabsatz, *Apothema* s. d.). Gallussäurelösung fällt Leimlösung und die Alkaloide nicht, wird auch von enthaarter Haut nicht verändert. Baryt-, Strontian- und Kalkwasser werden weiss gefällt, die Niederschläge lösen sich in Gallussäure, schießen in Nadeln an, färben sich an der Luft grün bis dunkelroth und zersetzen sich. Bleisalze werden weiss gefällt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht ein schwarzblauer Niederschlag, welcher aber auflöslicher ist, wie gerbsaures Eisenoxyd, sich daher allmählig in der Flüssigkeit wieder auflöst, namentlich bei Gegenwart freier Schwefel-

säure; in letzterem Falle reducirt sich das Eisenoxyd zu Oxydul und die Lösung enthält Eisenvitriol. Gold- und Silberlösungen werden von Gallussäure reducirt. Chlor und Brom, so wie Salpetersäure zersetzen die Gallussäure, letztere unter Bildung von Kleesäure. Schwefelsäure, mit Gallussäure vorsichtig auf 140° erhitzt, verwandelt dieselbe nach ROBIQUET in Para-Ellagsäure, welche bei Verdünnung mit Wasser niederfällt.

Die bei 100° getrocknete Gallussäure besteht nach übereinstimmenden Analysen aus 50,0 C, 3,5 H, 46,5 O ist also $C_7H_6O_5$, Atomgewicht 1072,50. Die Krystalle enthalten, wie schon erwähnt, 9,45 p. C. oder 1 At. Hydratwasser. [Nach den Analysen einiger Salze von ORTO, ist die Gallussäure eine zweibasische Säure $= C_7H_2O_5 + 2 Aq$. Wenn man überschüssigen Bleizucker durch Gallussäure fällt, so entsteht ein weisser, beim Kochen gelb und krystallinisch, beim Trocknen grau werdender Niederschlag, welcher $= C_7H_2O_5 + 2 PbO$ ist; fällt man aber überschüssige Gallussäure mit Bleizucker, so ist der krystallinische Niederschlag, bei 160° getrocknet $= C_7H_2O_5 + PbO + Aq$. Nach dem, was schon über das Verhältniss der Gallussäure zum Gerbstoff gesagt wurde, ist es gegenwärtig unmöglich, etwas Bestimmtes über deren Bildung zu vermuthen — der Möglichkeiten sind viele gegeben.]

Die Gallussäure giebt mit den Alkalien saure (1 atomige) und neutrale (2 atomige) Salze; beide sind in Wasser löslich, aber nur die sauren halten sich in Auflösung, während die neutralen an der Luft schnell braun werden, indem sich ein färbender Stoff und kohlen. Salz bildet. [Das Ammoniaksalz absorbirt dabei soviel Sauerstoff, dass dieser 29 p. C. der im Salze enthaltenen Gallussäure beträgt. Mit den Erden und Metalloxyden bildet die Gallussäure unlösliche oder schwerlösliche Salze, von denen bereits oben bei den charakteristischen Niederschlägen die Hauptsache erwähnt ist.]

22) Ellagsäure (*acidum ellagicum, acide ellagique, ellagic acid*),

und

23) Paraellagsäure (Metaellagsäure, metamorphische Ellagsäure, *acidum paraellagicum, acide para-ellagique, paraellagic acid*).

[Bei Zersetzung der Gallussäure an der Luft bildet sich auch in geringer Menge eine andere Säure, welche nach GRISCHOW sich in der *Tormentilla erecta* schon gebildet finden soll, und welche man nach BRACONNOT am Besten dadurch erhält, dass man Galläpfelpulver mit wenig Wasser bedeckt und bei angemessener Temperatur gähren lässt. Nach beendigter

Kohlensäureentwicklung presst man die Masse ab, rührt sie mit kochendem Wasser an und lässt die Flüssigkeit durch ein Seihetuch laufen. Das trübe Filtrat setzt Ellagsäure als weisses Pulver ab, welches von der überstehenden Gallussäurelösung abfiltrirt, mit heissem Wasser abgewaschen und durch Auflösen in Kali und Wiederausfällen mittels Salzsäure gereinigt wird.] Die Paraellagsäure, von der ROBQUET ohne alle weitere Begründung vermuthet, dass sie in den Galläpfeln gebildet vorhanden und die Ursache der ausgezeichneten Wirkung der Galläpfel beim Türkischrothfärben sei, erhält man durch allmähliche Erwärmung von 1 Theil krystallisirter Gallussäure mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bis sich die erstere vollständig aufgelöst und die Lösung eine carmoisinrothe Farbe angenommen hat, worauf man die entstandene Paraellagsäure durch Vermischung mit kaltem Wasser ausfällt und durch Waschen mit Wasser reinigt.

Beide Säuren sind in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich und geben bei Erhitzung auf 120° 10,5 p. C. oder 1 Atom Krystallwasser ab. Ellagsäure bildet ein nur sehr schwach gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unschmelzbar ist und bei trockener Destillation unter Hinterlassung von Kohle ein grünes krystallinisches Sublimat giebt, welches wieder mit Hinterlassung von etwas Kohle sublimirt werden kann. Von Schwefelsäure wird sie unverändert aufgelöst, ohne in Paraellagsäure überzugehen; von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Die Paraellagsäure dagegen bildet glänzende, rothbraune, fast scharlachrothe Krystalle, welche in der Hitze schwierig verkohlen und sich mit kleinen rothen Prismen von wasserfreier Paraellagsäure bedecken.

Beide Säuren bestehen im wasserfreien Zustande aus 54,5 C, 2,5 H, 43,0 O und sind $=C, H_4 O_4$, die Hydrate $=C, H_4 O_4 + Aq.$ lassen sich daher betrachten als Gallussäure, von deren basischen Wasseratomen das eine ins Radikal übergegangen ist. Ellagsäure giebt gelbe, schwer- oder unlösliche Salze, aus einer Auflösung derselben in überschüssiger Kalilauge scheiden sich daher in dem Masse, als das Kali an der Luft Kohlensäure anzieht, Blättchen von ellagsauren Kali aus. Die Paraellagsäure dagegen löst sich in Kali bis zur völligen Neutralisation und aus der Lösung setzen sich nach einiger Zeit rothe, leichtlösliche Krystalle ab. Die Paraellagsäure hat die Eigenschaft, Zeuge, welche vorher mit Eisen- oder Thonerde-Beize bedruckt sind, mit fast denselben Nüancen, wie Krapp, zu färben.

24) Brenzgallussäure (*acidum pyrogallicum, acide pyrogal-lique, pyrogallic acid*) pG.

Man hielt diese, schon SCHEELE bekannte Säure früher allgemein für Gallussäure und glaubte daher auch, dass man diese durch Sublimation reinigen könne. BRACONNOT behauptete zuerst die jetzt allgemein anerkannte

Verschiedenheit. Wie man sie darstellt ist schon bei Gallussäure erwähnt worden; bei sehr starker Hitze erhält man weniger oder gar keine Brenzgallussäure, sondern nur die folgende. Man erhält die Brenzgallussäure gleich rein als schneeweisses Sublimat im Retortenhalse.

Sie bildet weisse, glänzende Krystallblättchen ohne Krystallwasser, von kühlendem und bitterem Geschmacke und saurer Reaction. Sie schmilzt bei 150° und kocht bei 210° , bei welcher Temperatur sie sich in wenig stechenden, farblosen Dämpfen verflüchtigt. Rasch auf 250° erhitzt wird sie unter Wasserentwicklung schwarz und verwandelt sich in nicht flüchtige Melangallussäure. Sie löst sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser, auch in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählig an der Luft, färbt sich und setzt eine humusartige Substanz ab. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein, Salpetersäure bildet Kleesäure. Schwefelsaures Eisenoxyd wird von einer Auflösung der Säure sogleich ohne Kohlensäureentwicklung zu Oxydulsalz reducirt und die Lösung roth gefärbt. Die brenzgallussäuren Salze dagegen fällen sowohl Eisenoxyd, als Eisenoxydul-Salze intensiv schwarzblau. Gold- und Silbersalze werden von der Säure ohne Kohlensäureentwicklung reducirt. Diese Reductionen sind, da sich dabei keine Kohlen. entwickelt, nur durch theilweise oder gänzliche Oxydation der Säure zu erklären.

Die Säure besteht sowohl frei, als in ihren Salzen (soweit sie bis jetzt untersucht sind) aus 57,6 C, 4,7 H 37,7 O, ist also $= C_6 H_6 O_3$, Atomgewicht 796,05. [Nach LIEBIG'S Ansicht würde bei ganz gleicher Zusammensetzung der freien Säure mit der Säure der Salze nicht begreiflich sein, wie sie Salze geben könnte. Man muss daher die Salze auf ihren Wassergehalt wieder untersuchen. Vielleicht ist die Säure $= C_6 H_4 O_2 + Aq.$ oder $C_6 H_4 O_3 + H_2$. Wäre sie eine Wasserstoffsäure, so erklärten sich jene Reductionerscheinungen leicht.]

Die Alkalien geben mit dieser Säure leicht lösliche Salze, das Kalisalz krystallisirt in weissen rhombischen Tafeln. Auch Baryt- und Strontianwasser trüben die Säure nicht. Das Ammoniaksalz absorbirt an der Luft 39 p. C. Sauerstoffgas. Das charakteristische Verhalten der löslichen brenzgalluss. Salze zu Eisensalzen ist oben angeführt.

25) Melangallussäure (Metagallussäure, *acidum melangallicum* s. *metagallicum*, *acide metagallique*, *metagallic acid*).

Es ist oben schon erwähnt worden, dass Gallussäure und Brenzgallussäure, bei 250° zersetzt, einen schwarzen, glänzenden, geschmacklosen, in Wasser unlöslichen Körper zurücklassen. Man reinigt diesen durch Auflösen in Aetzkali und Fällen mittels Salzsäure.

Die Säure ist der Kohle ähnlich, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. In starker Hitze zersetzt sie sich unter Bildung von Essigsäure und empyreumatischen Stoffen.

Die freie Säure enthält 1 Atom Wasser, welches sie jedoch nur bei ihrer Verbindung mit Basen abgibt. Die Säure der Salze besteht aus 73 C, 3 H, 24 O, sie ist = $C_{12}H_6O_3$. Atomgewicht 1254,69. Die Melangallussäure treibt aus der Auflösung kohlenaurer Alkalien die Kohlensäure aus. Sie löst sich in Kali, Ammoniak und Natron, aber nicht in Barytwasser. Säuren fallen schwarze Flocken aus diesen Lösungen. Durch Kochen von Kali mit überschüssiger Melangallussäure erhält man eine neutrale Auflösung, welche mit den Lösungen der Metall- und Erdsalze schwarze Niederschläge giebt.

26) Catechugerbsäure (Catechugerbstoff, Eisengrünfallender Gerbstoff zum Theil, Tanningensäure zum Theil; *acidum mimotannicum*) Ct.

[Das Extract, welches man in Hindostan durch Auskochen des inneren gefärbten Holzes der *Minosa Catechu* bereitet, und welches man *Catechu* oder *terra japonica* nennt, enthält eine dem Eichengerbstoff sehr ähnliche Säure, welche früher mit Eichengerbsäure zusammengeworfen, aber von PELOUZE als eigenthümlich nachgewiesen wurde. Ihre richtige Erkennung ist auch dadurch erschwert worden, dass sie mit der folgenden Säure in Verbindung vorkommt. Nach RUXCE ist sie in Catechu zum Theil an eine unbekannt Base gebunden und diese Verbindung kann man in Krystallen erhalten, wenn man Aether mit Catechu schüttelt und dann freiwillig verdunsten lässt*). Vielleicht enthält auch der Saft der *Musa rosacea* diese Varietät des Gerbstoffs, so wie er wahrscheinlich auch in einigen dem Catechu mehr verwandten und mit ihm oft verwechselten Pflanzensäften vorkommt. Da die folgende Säure in Aether löslich ist, so wird man, obgleich diess angegeben wird, den Catechugerbstoff schwerlich ganz rein durch Behandlung von wasserhaltigem Aether erhalten. Man bekommt dabei nur eine einzige Schicht Flüssigkeit, welche beim Abdampfen unter der Luftpumpe eine gelbliche, der Eichengerbsäure ähnliche Masse hinterlässt. Die Gewinnung aus dem wässrigen Catechuauszuge ist sehr umständlich. Im Allgemeinen verhält sich die Catechugerbsäure der Eichengerbsäure ganz gleich, sie unterscheidet sich aber von derselben in folgenden Stücken: die wässrige Lösung wird an der

*) DOEBEREINER hielt diese in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystalle, welche nach Vermischung mit Essigsäure Leimlösung fällen, für krystallisirte Catechugerbsäure.

Anm. d. Uebers.

Luft allmählig roth, dampft man sie dann an der Luft ab, so giebt sie einen dunkelrothen Rückstand, welcher sich nur zum Theil in Wasser löst und dabei eine Substanz hinterlässt, welche sich verhält, wie der in Wasser unlösliche Antheil des Catechu. Die Verbindungen der Catechugerbsäure mit Säuren sind löslicher, als die der Eichengerbsäure, können daher nur bei Vermischung concentrirter Lösungen niederfallen. Das Kalisalz ist braun, extractartig, auflöslich. Eisenoxydsalze werden graugrün, Brechweinsteinlösung gar nicht gefällt. Die anderen Niederschläge sind wie bei Eichengerbsäure. Das Verhalten dieser Säure in der Hitze ist nicht untersucht.

Nach PELOUZE soll die Catechugerbsäure 4 Atom Sauerstoff weniger, als Eichengerbsäure enthalten, nämlich $\equiv C_{13}H_{16}O_8$ sein *.)]

27) Catechusäure (Tanningensäure, *acidum catechucicum*, s. *tanningicum*, *acide cachouique*, *catechuic acid*.)

Diese Säure ist neben dem Catechugerbstoff im Catechu, im Saft der *Musa rosacea* und wahrscheinlich in allen Stoffen enthalten, in denen der Catechugerbstoff vorkommt. Die oben angeführte Beobachtung von Zersetzung der Catechugerbsäure an der Luft scheint zwar für eine ähnliche Entstehung der Catechusäure wie der Gallussäure zu sprechen, doch ist noch keine directe Erfahrung vorhanden, welche diess bewiese.

Die früher von BUECHNER angegebene Darstellungsmethode ist von SVANBERG vereinfacht worden. Man rührt Catechupulver mit vielem kaltem Wasser an, lässt 24 St. maceriren, und trennt das Ungelöste durch Filtriren, Abpressen und Auswaschen. Das Ungelöste verhält sich wie die rothbraune Substanz, welche Catechugerbsäure an der Luft absetzt, und besteht zum grossen Theil aus Catechusäure. Man löst diese in kochendem Wasser auf, fällt die mit in Auflösung gegangene Gerbsäure und den Farbstoff durch essigsaures Blei aus, so lange noch ein gefärbter Niederschlag entsteht und bis die Flüssigkeit nur noch weingelb ist. Man filtrirt heiss, entfernt noch in der Hitze den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder und lässt erkalten, wobei sich die rohe Säure absetzt. Anstatt aber diese nun wieder aufzulösen u. s. w. ist es besser, sogleich aus der vom catechugerbsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Catechusäure durch weiteren Zusatz von Bleizucker zu fällen, das catechusaure Blei durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und aus dem Niederschlage die Säure durch Wasser von $+90^\circ$ (nicht kochendem) auszuziehen, wobei der Farbstoff beim Schwefelblei bleibt. Die Säure setzt sich beim Erkalten völlig weiss ab; man

*) Ueber *Catechu* und *Kino* s. d. Anm. am Ende der Gerbsäuren.
Anm. d. Uebers.

presst sie schnell aus und trocknet sie im *Vacuo*, da sie durch Auswaschen und Trocknen an der Luft gelb wird.

Die Catechusäure ist weiss, geruch- und geschmacklos, krystallisirt nicht, löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, aber in 3–4 Theilen kochendem, auch in Alkohol (6–8 Theilen kaltem) und Aether. Die Lösungen röthen Lackmus. In Berührung mit Wasser an der Luft zersetzt sie sich zu einer rothbraunen Masse. In der Wärme schmilzt sie erst zu einer klaren Flüssigkeit; bei trockener Destillation giebt sie unter anderen auch ein nicht näher untersuchtes krystallinisches Sublimat. Von Salpetersalzsäure wird sie in ein rothgelbes Pulver zersetzt. Die Säure vermag aus kohlensaurem Kalk die Kohlensäure nicht auszutreiben, und kohlensaures Kali wird erst durch einen grossen Ueberschuss zersetzt. — Dampft man jedoch eine Auflösung von Catechusäure in kohlensaurem Kali an der Luft ab, so erhält man kohlensaures und rubinsaures Kali. Aetzende Alkalien führen die Catechusäure an der Luft unter Absorption von Sauerstoffgas durch alle Nüancen von Roth in einen schwarzen Körper über, welcher aus kohlensaurem und japonsaurem Kali besteht. Ammoniakgas wird zwar von trockener Catechus. absorbirt, aber durch Erwärmung gleich wieder ausgetrieben. Die Lösung der Catechus. reducirt in der Wärme Chlorgoldkalium, und Chlorplatinkalium, sie fällt essigsauren Kalk und essigsaurer Blei weiss, an der Luft werden jedoch die Niederschläge braun; Essigsaurer Kupferoxyd wird in der Wärme braun gefällt, in der Kälte nur gefärbt und erst durch Zusatz von Ammoniak erscheint ein Niederschlag. Auch salpetersaures Silber giebt unter ähnlichen Umständen einen schwarzen, in Ammoniak und Salpetersäure auflöselichen Niederschlag. Essigsaurer Baryt und Leimlösung werden nicht gefällt. Die freie Säure enthält 1 At. Wasser. Die Säure des im *Vacuo* getrockneten Bleisalzes ist wasserfrei. Erstere besteht aus 61,7 C, 4,7 H, 33,6 O, letztere aus 62,5 C, 4,7 H, 32,8 O. Die Säure ist also $= C_{13}H_{10}O_5 + Aq$.

28) Japonsäure (*acidum japonicum, acide japonique, japonic acid.*)

Durch Behandlung mit Alkalien an der Luft geht die Catechusäure in diese Säure über. Wenn man Catechusäure in überschüssiger Kalilauge löst, die Lösung einige Tage in der Wärme an der Luft stehen lässt, dann mit Essigsäure in Ueberschuss versetzt, zur Trockniss abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, bleibt saures japonsaures Kali ungelöst, welches man durch Abwaschen mit Alkohol reinigt, in Wasser auflöst und durch Salzsäure möglichst genau zersetzt. Je mehr Salzsäure überschüssig ist, desto unvollständiger fällt die Japonsäure nieder.

Die Säure ist schwarz, in kaltem Wasser kaum, dagegen, wenn sie auch feucht ist, in heissem Wasser ziemlich löslich. Beim Erkalten fällt sie in schwarzen Körnern nieder. In Alkohol löst sie sich nicht. Die wässrige Lösung röthet Lakmus.

Die Japonsäure besteht aus 61,3 C, 4,3 H, 34,4 O. An Silberoxyd gebunden, verliert sie 1 At. Wasser. Sie ist also $= C_{12} H_4 O_4 + Aq$.

Ihre Salze krystallisiren nicht, sondern trocknen zu harten Massen ein. Ein neutrales Kalisalz erhält man durch Kochen des oben erwähnten sauren Salzes mit Kaliüberschuss und Entfernung des überschüssigen Kalis durch Weingeist. Die Lösung dieses Salzes fällt die Salze der Erden schwarz (in Salpetersäure unlöslich), schwefelsaures Kupferoxyd dunkelgrün, salpetersaures Silber schwarz. Essigsäure fällt aus der Lösung keine Japonsäure, dampft man aber mit überschüssiger Essigsäure ab, so entsteht saures japonsaures Kali.

29) Rubinsäure (*acidum rubinicum, acide rubinique, rubinic acid*).

Bildet sich durch Behandlung von Catechus. mit kohlenurem Kali. Man lässt eine Lösung der ersteren in letzterem an der Luft stehen, dunstet dann im *Vacuo* ab, pulvert die getrocknete Masse fein, lässt sie mit kaltem Wasser stehen, filtrirt nach einiger Zeit, sättigt die Lösung mit Essigsäure, wobei Kohlen. entweicht, und vermischt sie schnell mit Weingeist, wodurch das rubinsaure Kali niederfällt. Bei der ganzen Darstellung ist Wärme und Luftzutritt möglichst zu vermeiden, weil sich sonst Japonsäure bildet; ein Essigsäureüberschuss verhindert die vollständige Fällung des rubinsauren Kalis. Das rubinsaure Kali, mit Alkohol ausgewaschen, ist ein in Wasser lösliches Salz, dessen Lösung mit Erd- und Metallsalzen rothe, beim Auswaschen etwas in Wasser lösliche Niederschläge giebt. Zersetzt man das rubinsaure Kali durch Salzsäure, so besteht der Niederschlag aus Japonsäure. Man kennt also die freie Rubinsäure nicht. Nach dem Silbersalze besteht die Säure aus 58,5 C, 3,2 H, 38,3 O = $C_{12} H_{12} O_9$.

30) Chinagerbsäure (Eisengrünfällender Gerbstoff zum Theil, *acidum cinchotanicum*.)

[In den Chinarinden kommt, wahrscheinlich mit den Alkaloiden verbunden, eine besondere Varietät des Gerbstoffs vor, welche sich von Eichengerbsäure dadurch unterscheidet, dass sie Eisenoxydsalze grün fällt, von der Catechugerbsäure aber dadurch, dass sie Brechweinsteinlösung niederschlägt. Man kann sie nicht, wie die anderen, durch Aether darstellen. Am besten ist es, die Chinarinde mit salzsäuerlichem Wasser auszuziehen, den Auszug mit frischgefälltem Magnesiahydrat zu kochen, den Niederschlag (welcher

auch die Alkaloide enthält) in Essigsäure zu lösen und aus der Lösung die Gerbsäure durch Bleizucker zu fällen. Man zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, dampft unter der Luftpumpe ab und reinigt den Gerbstoff durch Auflösung in Aether.

Die Chinagerbsäure ist etwas gelblich und verhält sich, namentlich auch in Beziehung auf Leimlösung und thierische Haut, wie die Eichengerbsäure, nur fällt sie Eisenoxydsalze grün. Ihre Lösung zersetzt sich an der Luft und setzt unter Absorption von Sauerstoff einen rothen Körper, Chinarothe, ab. Das Chinarothe ist etwas in Wasser mit gelber Farbe, in Essigsäure mit rother Farbe löslich. Auch beim Abdampfen einer Chinagerbstofflösung an der Luft bildet sich Chinarothe. Die auflöselichen chinagerbsauren Salze zersetzen sich an der Luft ebenfalls unter Sauerstoffabsorption und es bilden sich kohlen-säure und chinarothe-säure (?) Salze. Es ist aber noch gar nicht untersucht, ob das Chinarothe in einem ähnlichen Verhältnisse zur Chinagerbsäure steht, wie Gallussäure zur Eichengerbsäure, auch kennt man weder die Zusammensetzung des Chinagerbstoffes, noch des Chinarothes. *)]

31) Kinogerbsäure (Eisengrünfällender Gerbstoff zum Theil, *acidum coccotannicum.*)

[Aus dem *Gummi Kino* wird durch Auslaugung mit Wasser, Fällung des Auszugs durch Schwefelsäure, Auflösung des ausgewaschenen Niederschlags in heissem Wasser, Ausfällung der Schwefelsäure aus der erkalteten Lösung durch Barytwasser, Filtration und Abdampfung im *Vacuo* eine rothe, durchsichtige, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether fast unlösliche, rein adstringirende Masse gewonnen, deren wässrige Lösung durch Säuren gefällt wird und sich an der Luft unter Bildung eines hellrothen Absatzes zersetzt. Brechweinsteinlösung fällt sie nicht, aber Leimlösung roth, Eisenoxydsalze dunkelgrün, Bleizucker braunroth.

Einen ebenfalls Brechweinsteinlösung nicht fällenden und sich an der Luft zersetzenden, sonst der Chinagerbsäure sehr ähnlichen Gerbstoff erhält man, wenn der wässrige Auszug der inneren Rinde von Tannen und Fichten durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

*) Die Chinagerbsäure bildet einen Hauptbestandtheil der Chinaextracte, von denen jedoch erst im letzten Abschnitte unter Chinarinden gehandelt werden kann.

Auch das Campecheholz (*lignum Campechianum* s. den letzten Abschnitt) scheint einen eigenthümlichen Gerbstoff zu enthalten. *)]

*) Die beiden Hauptarten des Eisen grünfallenden Gerbstoffs bilden die Hauptmasse der unter den Namen *Catechu* und *Kino* in der Medicin angewendeten Pflanzenextracte, welche am besten hier abgehandelt werden, da man über deren Ursprung noch nicht durchgängig gewiss ist. Dass ächte *Catechu* oder *terra japonica* ist nach den übereinstimmenden neueren Nachrichten stets ein durch Auskochen des inneren Holzes von *Acacia* (*Mimosa*) *Catechu* gewonnenes Extract, welches 3—4 Unz. schwere, runde, plattgedrückte mit Samen bestreute Kuchen bildet, bestehend aus einer chocoladenbraunen, zerreiblichen, im Munde zerfliessenden und adstringirend schmeckenden Substanz. Man hat nach Farbe und Consistenz verschiedene Sorten unterschieden. Sie kommen alle aus Bengalen, wenigstens ist DAVY'S Annahme, dass es auch eine Bomboy-Sorte gebe, widerlegt worden. Statt dieses ächten *Catechu* ist jedoch längere Zeit fast ausschliesslich das durch Auskochen der Blätter von *Nauclea Gambir* (*Cinchona Cattucambar*) gewonnene Extract in den Handel gekommen, welches kleine braune viereckige Stücke bildet und durch Thon, mit einem adstringirenden Decocte getränkt, nachgeahmt wird. Der Saft der *Acacia Catechu* kommt jedoch keineswegs als *Catechu* in den Handel. Er unterscheidet sich auch dadurch von den obigen Sorten, dass er Gallussäure und Eichengerbstoff enthält, während jene Catechugerbstoff und Catechusäure enthalten. Dsdurch ist auch erwiesen, dass das Gambir-Catechu oder Kattukambar, nicht *Kino* ist, für welches man es auch gehalten hat, da ächtes *Kino* keine Catechusäure sondern Kinogerbstoff enthält. Im Gambir-Catechu ist die Catechusäure eigentlich zuerst von NEES v. ESENBECK nachgewiesen worden (als harziger, weisser, in kaltem Wasser unlöslicher, eisengrünender Gerbstoff). Im ächten *Catechu* ist wohl DAVY'S eigenthümlicher Extractivstoff für Catechusäure zu nehmen — später hat sie BÜCHNER darin als Tanningensäure nachgewiesen. Das *Catechu* besteht aus Gerbstoff (34—50 p. C.), Catechusäure (welche zusammen mit dem oben erwähnten rothbraunen Stoffe DAVY'S eigenthümlichen Extractivstoff bildet; 34—36 p. C.), etwas Gummi, Kalk, Thonerde, Sand. Es ist natürlich um so vorzüglicher, je ausschliesslicher es aus den beiden ersten Stoffen besteht; es muss daher bei Auflösung in sehr vielem Wasser oder in Alkohol nur wenig Rückstand lassen; ein Aufguss mit wenigem Wasser wird natürlich fast nur Gerbstoff enthalten und steht zu der Catechugersäure in demselben Verhältniss, wie Galläpfelaufguss zu Eichengerbsäure. — Aehnliches gilt von der officinellen Catechutinctur, welche auch die Catechusäure enthält, schön rothbraun ist und durch Wasser kaum getrübt wird. Mit Rücksicht auf die angegebenen Verschiedenheiten in den Reactionen lässt sich daher Catechuaufguss anwenden wie Galläpfelaufguss. In medicinischer Hinsicht wird wohl kein Unterschied sein, als dass Catechuaufguss noch etwas

32) Künstliche Gerbsäuren.

[Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure auf Pflanzenstoffe bilden sich zuweilen Substanzen, welche mit dem Gerbstoff darin übereinkommen, dass sie Leimlösung fällen. Da sie Produkte der

reiner ist. Ueber die durch Aether aus Catechu von DOEBEREINER erhaltenen Krystalle s. oben. Catechu war namentlich sonst ausserordentlich in Anwendung und in den verschiedensten Formen; man muss dabei dieselben Stoffe vermeiden, wie bei Eichengerbstoff. Officinell ist jetzt nur noch die *tinctura Catechu* (nämlich bei uns); die meisten sonst gebräuchlichen Verbindungen enthalten nur noch andere aromatische und adstringirende Stoffe. Dass Verbindungen mit Kalkwasser oder gar mit *acetum plumbicum*, wie sie auch vorkommen, unchemisch sind, geht aus dem früher Gesagten hervor. — Das Kattukambar von *Nauclea Gambir* scheint sich fast eben so zu verhalten und der von NEES v. ESENBECK angegebene rothe Gerbstoffabsatz ist wohl derselbe, wie der unlösliche rothbraune Rückstand des ächten Catechu. — Weniger Sicherheit herrscht über das *Kino* oder *Gummi Kino*. Man scheint hauptsächlich vier Arten *Kino* unterscheiden zu können: a) östindisches; dieses ist wahrscheinlich das oben erwähnte Kastukambar von *Nauclea Gambir*, also kein ächtes *Kino*. Es kommt in verschiedenen Sorten, meist in kleinen, spröden, dunkelbraunen, zerreiblichen Stücken vor, welche sich nur zu $\frac{1}{3}$ in Wasser lösen und deren Tinctur sich wie Catechinctur verhält; nach einigen ist es doch dieses unächte *Kino*, welches man jetzt in den Apotheken hat. Die Ph. Dubl. leitet jedoch das ostindische *Kino* von *Butea frondosa* Roxb. ab. b) afrikanisches, von Senegal, Saft des *Pterocarpus erinaceus* oder *Senegalensis* — nach mehreren das jetzt im Handel vorkommende *Kino*. c) westindisches, von *Coccoloba uvifera* (Beeren und Stengel); diese, in kleinen, spröden fast schwarzen Stückchen mit glänzendem Bruche und rothbraunem Striche vorkommende Sorte, ist diejenige, welche von BERZELIUS für die ächte gehalten wird — wenigstens soll der oben beschriebene *Kino*-gerbstoff davon herrühren; d) neuholländisches, von *Eucalyptus resinifera*. Diese Sorte, welche grosse, chocoladenbraune Stücken von glasigem Bruche bildet, sich nur zur Hälfte in Wasser, und zu $\frac{1}{3}$ in Alkohol löst, ist wahrscheinlich kein *Kino*. Mehrere Swietenien geben auch kinoähnliche Extracte. Bei dieser Unsicherheit kann man sich nur an die Qualität des Produktes halten. Ein gutes *Kino* bildet kleine, eckige, glänzende, fast schwarze, zerreibliche Stückchen, welche auf der Zunge zerfliessen, rein zusammenziehend schmecken und ein rothes Pulver geben. Da es fast nur aus Gerbstoff und einem Extractivstoff (vielleicht der Catechusäure analog?) besteht, so muss es sich bis auf einen verhältnissmässig geringen Rückstand von Schleim u. s. w.

zunächst auf den Wasserstoff gerichteten zerstörenden Wirkung der concentrirten unorganischen Säuren sind, welche am Ende auf Ausscheidung des Kohlenstoffes gerichtet ist, *) so sind sie bei ziemlich verschiedenartigen Stoffen gleicher oder ähnlicher Natur.

HATCHER erhielt mit Oel, Talg, Kampher, Terpentin und vielen Harzen und Balsomen viel, mit Wachs und Gummi wenig, mit Gummi, Zucker und andern durch Salpetersäure viel Oxalsäure liefernden Stoffen keinen künstlichen Gerbstoff. Man erhält denselben durch Maceration der Pflanzsubstanz mit Schwefelsäure und Erwärmung bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Aus der kohligen Masse wäscht man die Schwefelsäure weg und zieht dann durch Alkohol die künstliche Gerbsäure aus. Ungelöst bleibt eine schwefelsäurehaltige Kohle. Die künstliche Gerbsäure bildet ein schwarzbraunes, in Wasser und Alkohol lösliches, stickstoffreies Extract, welches von concentrirter Schwefelsäure weiter verkohlt, von Salpetersäure in eine andere Gerbsäure übergeführt wird und dessen Lösung Leimlösung fällt, Häute etwas gerbt, auch mit mehreren Metallsalzen braune Niederschläge giebt.

Salpetersäure giebt mit sehr kohlenstoffreichen Stoffen, auch mit der oben beschriebenen Gerbsäure einen anderen künstlichen Gerbstoff, der am reinsten durch anhaltende Behandlung ausgelaugten Holzkohlenpulvers mit Salpetersäure erhalten wird. Dabei bleibt ein schwarzes, zerreibliches Skelet zurück und die Auflösung enthält künstliche Gerbsäure; man verdünnt sie nach einiger Concentration mit Wasser, wodurch ein schwarzes Pulver (vielleicht mit dem erwähnten schwarzen Skelet identisch) niederfällt, filtrirt und verdampft zur Trockne. Diese Gerbsäure ist schwarz, geruchlos, von zusammenziehendem Geschmack, reagirt sauer, löst sich in Wasser und Alkohol, enthält Stickstoff und giebt daher auch bei trockener Destillation ammoniakalische Produkte. An der Luft verändert sie sich nicht; mit Säuren verbindet sie sich, wie Eichengerbsäure; von Leimlösung wird sie gefällt und die vom

in Alkohol mit rothbrauner Farbe lösen; auch in sehr vielem Wasser muss das meiste auflöslich sein. Von dem Aufgusse und sonst gilt hier dasselbe, wie beim Catechu, auch die Anwendung ist dieselbe. Das sonst officinelle *Alumen kinosatum*, ist ein styptisches Pulver, mechanisches Gemenge von Alaun und Kino. Catechu und Kino werden sich auch oft gegenseitig substituirt. — Sowohl Catechu als Kino werden in der Hitze weich, schmelzen am Ende, blähen sich auf und verbrennen schwer mit Hinterlassung einer Asche, welche nicht bedeutend sein darf und Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde enthält. — Etwa vorkommende absichtliche Verfälschungen und Nachahmungen werden sich hiernach leicht erkennen lassen.

Ann. d. Uebers.

*) Daher die Schwärzung der meisten Pflanzenstoffe durch concentr. Schwefelsäure.

Anmerk. d. Uebers.

Niederschlag abfiltrirte Lösung giebt beim Abdampfen einen dem Dammerd-extract ähnlichen Rückstand. Sättigt man sie mit Kali, so lässt sie sich aus der Lösung nicht wieder erhalten, da sie sich in die bald abzuhandelnden beiden Quellsäuren und eine eigenthümliche, gelbe, extractförmige Substanz zersetzt hat. — Das erwähnte kohlige Skelet löst sich sehr schwer in Wasser, besser in Alkohol. Nach Verdunstung der letzteren bleibt es als braunes, sauer reagirendes Extract zurück, welches sich in Ammoniak, kohlensauren und essigsäuren Alkalien auflöst. Diese Auflösungen enthalten dann drei stickstoffhaltige Quellsäuren in Verbindung mit Alkali und jene gelbe Substanz.

Aus Indigo, Harzen u. s. w. erhält man durch Behandlung mit Salpetersäure neben anderen Produkten auch Substanzen von ähnlichen Eigenschaften, wahrscheinlich Verbindungen der oben beschriebenen künstlichen Gerbsäure mit anderen Stoffen.]

33) Humussäure, Humin (Ulmin, Ulminsäure; *acidum humicum, huminum, acide ulmique, ulmic acid.*)

[Bei der Verwesung organischer Körper an der Luft (Bildung der Dammerde, des Torfes), bei langedauernder Einwirkung der Schwefelsäure und der Alkalien auf Holz, der verdünnten Säuren und Alkalien auf Zuckerlösung, bei unvollkommener Zerstörung der Vegetabilien durch Hitze u. s. w., bildet sich ein allen diesen Fällen gemeinschaftliches Zersetzungsprodukt, welches in zwei Modificationen vorkommt, von denen die eine deutlich saure Eigenschaften hat. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass dieser Stoff einen wesentlichen Theil jenes Extractabsatzes (*Apothema**) ausmache, welches sich durch allmähliche Zersetzung vieler vegetabilischen Extracte und des Gerbstoffs bildet. Dieser Stoff bildet in seinen beiden Modificationen einen Hauptbestandtheil der Dammerde (Humus) und des Moders und gehört, wie die oben beschriebenen künstlichen Gerbstoffe und die im folgenden Abschnitte zu behandelnden Quellsäuren unter die allgemeinen, den Uebergang zur anorganischen Natur bildenden Zersetzungsprodukte organischer Körper. In dem den Zersetzungen gewidmeten Abschnitte mehr hiervon. Die Humussäure ist noch gar nicht von allen Seiten vollständig untersucht. Ihr alter Name Ulmin rührt davon her, dass man glaubte, der zuweilen von den Ulmen ausgeschwitzte Stoff (s. Pflanzenschleim), welcher vielleicht an der Luft zum Theil in Humussäure übergehen mag, sei identisch mit dem Stoffe der Dammerde.

*) Vergl. den Abschnitt Extracte.

Ann. d. Uebers.

Man kann die Humussäure aus der Dammerde (s. d.), in der sie grösstentheils an Basen gebunden vorkommt, ausziehen. Leichter gewinnt man sie durch Erhitzung von Kalihydrat mit Sägespänen, Ausziehen der homogen gewordenen Masse mit Wasser und Zersetzen des so erhaltenen humussäuren Kalis durch Schwefelsäure. Das Verhältniss ihrer beiden Modificationen lässt sich am besten studiren, wenn man 10 Theile Rohrzucker mit 1 Theil Schwefels. und 30 Theilen Wasser an der Luft unter Ersatz des verdunstenden Wassers und Entfernung des sich bildenden braunen Schaumes längere Zeit kocht. Dieser Schaum wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er besteht aus Schuppen und einem Pulver. Erstere sind Huminsäure, letzteres Humin; erstere reagirt sauer und löst sich in Alkalien, letzteres ist neutral und in Alkalien unlöslich. Durch Kochen in Wasser geht die Humins. in Humin über.

Weder die Eigenschaften des Humins noch der Humins. sind mit grosser Genauigkeit studirt. Die Säure ist in wasserfreien Zustande ein schwarzbraunes, schuppiges, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver. Frisch aus ihren Verbindungen mit Alkalien gefällt, enthält sie Hydratwasser und ist dann etwas in Wasser und Weingeist löslich und röthet Lakmus schwach. An der Luft erhitzt verbrennt sie, bei trockener Destillation liefert sie Essigsäure, Kohlens., brenzliche Stoffe und einen kohligten Rückstand. Die Huminsäure löst sich leicht in Alkalien, treibt selbst in der Wärme die Kohleus. aus. Diese Lösungen schäumen beim Schütteln, geben mit Säuren einen schwarzbraunen, mit Erd- und Metallsalzen ebenfalls dunkle unlösliche Niederschläge.]

Nach MALAGATI besteht Huminsäure sowohl, als Humin aus 57,8 C, 4,7 H, 37,8 O, d. h. die drei Elemente im Verhältnisse 2:2:1. Es ist daher erklärlich, dass sich gleichzeitig mit Humin oft Ameisensäure bildet, welche sich nur durch 2 Atome Sauerstoff unterscheidet. Nach der Untersuchung einiger Salze scheint das Atomgewicht der wasserfreien Huminsäure jedoch 4060 – 4146 zu sein, [und demnach würde man (mit BERZELIUS) die freie Säure als ein Hydrat = $C_{32}H_{36}O_{15} + H_2O$ ansehen dürfen. Vielleicht beruht dann die Umwandlung in das isomerische, indifferente Humin auf der Rückführung in die einfachere Verbindung C_2H_2O . Uebrigens lässt sich die Bildung der Huminsäure aus den Zuckerarten, der Stärke, der Holzfaser ganz einfach durch Wasserentziehung erklären, wie an den einzelnen Orten nachgewiesen werden soll. Man vergleiche übrigens zu diesem ganz n. Abschnitte den später folgenden Artikel von der Fäulniss.

34) Quellsäure (*acidum crenicum, acide crénique, crenic acid.*)

[Die sogenannten Quellsäuren, so genannt, weil sie von BERZELIUS zuerst im Wasser der *Porta*-Quelle nachgewiesen wurden, gehören ebenfalls unter die Substanzen, welche aus der Zersetzung und Verwesung organischer, und namentlich stickstoffhaltiger Körper hervorgehen; sie finden sich sehr häufig in Quellwässern aufgelöst und in den Absätzen derselben — oft an Eisenoxyd gebunden — und geben diesen eine gelbe Färbung. Möglicherweise gehört alles, was in den Mineralwasseranalysen als Extractivstoff vorkommt, hierher. Im Raseneisenerze finden sich diese Säuren an Eisen gebunden und jedenfalls ist ihre Verbreitung eine sehr bedeutende; man kennt sie aber noch unvollständig. Die künstliche Bildung der Quellsäuren durch Behandlung des künstlichen Gerbstoffes mit Alkalien ist oben erwähnt worden.]

Im Allgemeinen erhält man diese Säuren durch Behandlung des ockrigen Absatzes derjenigen Quellen, in denen man sie vermuthet, mit verdünnter Kalilauge. Man kocht damit so lange, bis das Eisenoxyd sich in Hydratflocken verwandelt hat, filtrirt die tiefbraune Auflösung, übersättigt sie mit Essigsäure und fällt sie mit essigsauerm Kupferoxyd, so lange ein brauner Niederschlag fällt. Dieser ist quellsatzsaures Kupfer. Man filtrirt dieses ab, macht die Flüssigkeit durch kohlen-saures Ammoniak alkalisch und fällt wieder mit essigsaueren Kupfer; jetzt fällt das quellsaure Kupfer mit grünlichweisser Farbe heraus. Man erwärmt einige Zeit, filtrirt dann den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, rührt ihn mit etwas Wasser an, zersetzt durch Schwefelwasserstoff und dampft die Flüssigkeit im *Vacuo* ab. Die Säure ist jetzt gelblich braun und hinterlässt bei Auflösung in Alkohol gewöhnlich noch quellsauren Kalk. Um diesen ganz zu entfernen, löst man die Säure wieder in Wasser auf, fällt durch essigsaueres Blei und zersetzt den Niederschlag abermals durch Schwefelwasserstoff. Durch Abdampfen im *Vacuo* erhält man die Säure jetzt als gelbe, durchsichtige, nicht krystallisirbare Masse, von scharfem, anfangs säuerlichem, später zusammenziehendem Geschmacke. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, die wässrige Lösung wird an der Luft braun, indem sich Quellsatzsäure bildet. Von Salpetersäure wird sie nicht verändert. Durch trockene Destillation liefert sie eine saure Flüssigkeit und ein bräunlichgelbes Oel; Kali entwickelt aus den Produkten Ammoniak. Die Salze der Quellsäure sind sämmtlich unkrystallisirbar, extractähnlich, meist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich; an der Luft gehen sie in quellsatzsaure Salze über. Unlöslich sind das Eisenoxyd-, Bleioxyd-, Silberoxydsalz — letzteres schwärzt sich nicht am Lichte. Die unlöslichen

Salze lösen sich meist im Ueberschuss der Quellsäure und anderen Säuren. Am verbreitetsten sind die löslichen Verbindungen mit Kalk und Eisenoxydul.

35) Quellsatzsäure (*acidum apocrenicum, acide apocrénique, apocrenic acid.*)

Die Bildung dieser Säure aus der Quellsäure, so wie die Darstellung des quellsatzsauren Kupferoxyds ist oben erwähnt worden. Man wäscht das quellsatzsaure Kupfer aus, und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff. Dabei bleibt aber sowohl Schwefelkupfer in der Flüssigkeit, als Quellsatzsäure bei dem abfiltrirten Schwefelkupfer. Man muss daher Erstere abdampfen und mit Alkohol ausziehen, aus Letzteren aber die Quellsatzsäure durch essigsäures Kali fortwaschen und nach Abdampfung des Filtrats ebenfalls Alkohol von 0,86 anwenden, welcher quellsaures Kali ungelöst lässt. Letzteres zersetzt man durch Salzsäure. — Die Quellsatzsäure bildet ein braunes, adstringirend schneckendes Extract, welches sich schwer in Wasser, leicht in einer Lösung von Quellsäure und in essigsäurem Kali auflöst. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Salmiak in schwarzen Flocken niedergeschlagen. Sie giebt mit Alkalien dunkelbraune, völlig neutrale, in absolutem Alkohol unlösliche extractartige Salze. Essigsäure treibt sie aus ihren Verbindungen aus. Das quellsatzsaure Eisenoxydul ist in Wasser auflöslich.

36) Brunnensäure (*acidum puteanicum, acide putéanique, puteanic acid.*)

HAENLE fand in dem okrigen Absatze eines Brunnens bei Lahn eine eigenthümliche Quellsäure, welche er wie oben darstellte, nur dass er die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Bleizucker fällte. Dieselbe ist braun, harzig, in dünnen Schichten durchscheinend, geruchlos. Sie unterscheidet sich von der Quellsäure: durch dunklere Farbe, Unlöslichkeit in absolutem Alkohol, gelblichweisse Fällung durch essigsäures Kupferoxyd — von der Quellsatzsäure: durch scharfen Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Nichtfällbarkeit durch Salmiak aus dieser Lösung. Sonst verhält sie sich, namentlich bei trockener Destillation wie jene. Das Eisenoxydulsalz ist löslich, das Eisenoxydsalz unlöslich.

[BUCHNER hat früher schon im Kanizer Brunnen bei Partenkirchen, später wieder im Greifenberger Wasser eine an Natron gebundene Quellsäure aufgefunden, — welche er provisorisch Kanizsäure nannte. Diese Säure ist nur im Natronsalze bekannt. Das Salz ist gelb, extractähnlich, in Weingeist löslich, wird von Silberlösung wie quellsaures Natron, dem es bis hie-

her gleich ist, gefällt, Salzsäure fällt aber die Säure aus, welche demnach in Wasser unlöslich wie Quellsäure ist. Die Säure wird aber auch durch Essigsäure aus dem Natronsalze geschieden, wodurch sie sich von beiden unterscheidet.]

37) Amygdalinsäure (*acidum amygdalinicum*, *acide amygdalinique*, *amygdalinic acid*)

[Die Amygdalinsäure, (welche man ja nicht mit der unter den zusammengesetzten Säuren als Frombenzoylsäure vorkommenden Mandelsäure verwechseln darf*) bildet sich nur bei der Zersetzung des Amygdalins, eines später abzuhandelnden, sehr wichtigen Stoffes, mit Alkalien.] Amygdalin lässt sich in kaltem Barytwasser ohne Zersetzung auflösen. Kocht man aber, so entwickelt sich Ammoniak und, wenn das Kochen an der Luft geschieht, entsteht eine Trübung von Kohlensäurem Baryt. Wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so fällt man durch Kohlensäure den Barytüberschuss, filtrirt und dampft ab. Man hat nun neutralen amygdalinsäuren Baryt als eine gummiartige Masse, welche bei 140° Wasser ausgiebt, in höherer Wärme weiss wird, sich pulverisiren lässt, aber mit grosser Begierde 4—7 p. C. Wasser an der Luft anzieht. Zersetzt man die wässerige Auflösung dieses Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und dampft die Flüssigkeit ab, so erhält man einen schwach sauren Syrup, der bei völliger Eintrocknung gummiartig wird, bei längerem Stehen in der Wärme aber Spuren von Krystallisation zeigt. Die Säure zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether und absolutem Alkohol. Durch Erhitzung mit Braunstein und Schwefelsäure giebt sie Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl (s. d.).

Nach der Analyse des neutralen Barytsalzes (bei 100° getrocknet) besteht die Säure aus 52,8 C, 5,6 H, 41,6 O = $C_{40} H_{32} O_{24}$. Atomgewicht 5781,5. Bei Amygdalin wird man sehen, dass die Amygdalinsäure mit Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte Säure betrachtet werden kann. Alle Salze der Amygdalinsäure, welche sich durch Behandlung mit Braun-

*) THOMSON selbst ist in diesen Fehler verfallen, indem er WINKLERS ältere, empirische Methode, die Mandelsäure, — welche man freilich *acidum amygdalicum* nennen musste, ehe ihr wahrer Name entdeckt wurde — darzustellen, hier aufnimmt. Er hätte auch die Amygdalinsäure sonst lieber *amygdalinic acid* genannt, als *amygdalic acid*. Auch im Verfolge des Artikels vermengt er die Eigenschaften der Amygdalinsäure und der Mandelsäure und beschreibt sogar die von WINKLER dargestellten mandelsäuren Salze als amygdalinsäure. Ann. d. Uebers.

stein und Schwefelsäure wie die Säure selbst zersetzen, sind auflöslich, bis auf ein Bleisalz, welches durch Versetzung des amygdalinsäuren Baryts mit essigsäurem Blei und Fällung des Gemenges mit Ammoniak erhalten wird. Wird amygdalinsäurer Baryt durch schwefelsäures Silber zersetzt, so fällt der schwefelsäure Baryt durch reducirtes Silber braun gefärbt nieder.

38) Asparaginsäure (Spargelsäure, *acidum asparaginicum* s. *asparticum*, *acide asparagique*, *aspartique*, *aspartic acid*.)

[ROBIQUET fand in den Spargelkeimen eine eigenthümliche, von ihm Asparagin genannte Substanz. HENRY und PLISSON zeigten später, dass der von LINK aus der Althäwurzel gewonnene, sogenannte Schleim, so wie BACON'S Althäin*) damit identisch seien. Dieselbe Substanz kann man auch aus der *rad. Symphyti*, *rad. Glycyrrhizae* (Agedoit CAVENTOU'S) und den Kartoffeln darstellen. Man fand, dass dieser Körper bei Behandlung mit Säuren und Alkalien, Ammoniak und eine eigenthümliche Säure, Asparaginsäure, gebe und spätere Untersuchungen machten es mehr als wahrscheinlich, dass das Asparagin nichts als eine besondere Modification des asparaginsäuren Ammoniaks sei. Wir handeln daher das Asparagin hier mit ab.

Die Frage, ob das Asparagin in den oben genannten Pflanzentheilen schon fertig gebildet vorkomme, oder ob es erst bei den Versuchen zur Gewinnung gebildet werde, ist noch nicht entschieden. — Nach ROBIQUET setzt sich das Asparagin, gemengt mit Zucker von selbst beim Stehenlassen des ausgepressten Spargelkeimsaftes ab. — Aus der *rad. Alth.* wird es nach FÉLOUZE und BOUTRON erhalten, wenn man die geschälten Wurzeln in Stücke schneidet, mit kaltem Wasser (nach HENRY und PLISSON mit lauem) übergießt, nach 48 Stunden abseiht, die Flüssigkeit eindickt und zur Krystallisation hinstellt. Die Mutterlauge soll, wegen des beim Schälen der Wurzel gebrauchten Kalkes, alkalisch reagiren. RÉGIMBEAU und VERGNES erhielten auf diese Weise nur einmal etwas Asparagin, gewöhnlich ein Magnesia- oder Kalksalz**) und eine eigenthümliche alkalische Substanz. WITTSTOCK hat

*) Dieses wird jedoch insofern wieder zweifelhaft, als RÉGIMBEAU und VERGNES unabhängig von einander behaupten, nach dem von FÉLOUZE und BOUTRON angegebenen Verfahren für Gewinnung des Asparagins kein solches, sondern eine eigenthümliche alkalische Substanz erhalten zu haben, die sie wieder Althäin nennen. — BACON gab schon als Eigenschaft seines Althäins an, dass es Veilchensyrup grüne.

Ann. des Uebers.

**) Nach WITTSTOCK kommt in der Althäwurzel fertige asparaginsäure Magnesia vor.

Ann. des Uebers.

nun behauptet, der wässerige Auszug der Wurzel liefere dann erst Asparagin, wenn er in saure Gährung gerathe und um so mehr, je mehr die Gährung fortschreite; unterlasse man die Gährung, oder sättige die freie Säure (deren Gegenwart PELOUZE und BOUTRON ganz läugnen) durch Kalk, so erhalte man kein Asparagin, eben so wenig wenn man die Wurzel erst mit Alkohol und dann mit Wasser behandle*). Letzteres läugnet PELOUZE bestimmt. RÉGIMBEAU giebt aber in Bezug auf Darstellung des Asparagins aus *Asparagus acutifolius* ebenfalls an, dass man nur nach vorgängiger Gährung Erfolg habe**) LOEWIG hat indessen durch Ausziehung des nach WITTSTOCK gegohrenen Althäwurzelextracts mit Weingeist kein Asparagin erhalten. — Gerade diese widersprechenden Angaben scheinen doch für die Annahme zu sprechen, dass das Asparagin sich erst bei Einwirkung des Wassers bilde; aber es ist noch nicht bekannt, unter welchen Bedingungen und aus welchen anderen Stoffen; Alkohol scheint wenigstens, indem es nach WITTSTOCK Rohrzucker (durch dessen Veränderung nach ihm das Asparagin entsteht) auszieht, dadurch die Grundlage nicht zu entfernen. In dieser Beziehung sind also noch Versuche anzustellen. — In jedem Falle ist das Asparagin durch Umkrystallisiren zu reinigen. Man erhält aus Althäwurzel 1—2 p. C.

Das reine Asparagin bildet farblose (nicht grüne) Octaëder und sechsseitige Prismen ohne Geruch und von sehr schwachem fleischbrüheähnlichen Geschmacke. Es löst sich in 58 Theilen kaltem Wasser, noch besser in Weingeist, dagegen gar nicht in wasserfreiem Alkohol und Aether. Bei 90—120° verliert das krystallisirte Asparagin 12,1—12,5 p. C. Wasser und zerfällt zu Mehl. Durch trockene Destillation giebt es alkalische Produkte. Die wässerige Lösung (welche nach RÉGIMBEAU sauer reagiren soll) geht an der Luft unter erhöhtem Drucke in gewöhnliches asparaginsaures Ammoniak über. Säuren scheiden Asparaginsäure aus — doch fällt

*) Er schreibt demgemäss vor, den wässerigen Auszug der Althäwurzel sauer werden zu lassen, mit kochendem Alkohol auszuziehen, den Auszug zum Absetzen hinzustellen, zu filtriren und dann das Asparagin in der Kälte zur Krystallisation zu bringen. Aus der Mutterlange wird der Rest durch ein unständlicheres Verfahren erhalten, welches wir füglich übergehen können.
Ann. des Uebers.

**) Er lässt die ganzen Spargelkeime einige Tage gähren, presst dann den Saft aus, klärt ihn, dampft ab — wo dann das Asparagin unmittelbar krystallisirt. Das ausgepresste Mark liefert durch Auskochen mit Wasser noch mehr Asparagin, wenn man die gummösen Theile des Decocts vorher durch wässerigen Weingeist niederschlägt. *Asparagus acutifolius* liefert mehr Asparagin als *Asp. officinalis*, welcher auch länger gähren muss. Doch erhält man es aus letzterem weniger durch asparaginsauren Kalk oder Magnesia verunreinigt.
Ann. d. Uebers.

die Lösung des Asparagins Metallsalze nicht. Verdünnte Kalilauge löst das Asparagin unverändert, kocht man aber mit concentrirter Kalilösung, so bildet sich unter Ammoniakentwicklung asparaginsaures Kali. Kocht man das Asparagin mit Barythydrat, so entwickelt sich Ammoniak; filtrirt man nach Beendigung der Ammoniakentwicklung kochend heiss, fällt den Baryt durch Schwefelsäure aus und filtrirt schnell, so scheidet sich beim Erkalten reine Asparaginsäure aus. Man kann auch Bleioxyd statt des Barythydrats benutzen.

Die Asparaginsäure bildet perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche sich in 128 Theilen kalten Wassers und weit leichter in kochendem Wasser, dagegen nicht in absolutem Alkohol lösen. Sie wird von Salzsäure und Salpetersäure gar nicht, von Schwefelsäure erst in der Hitze zersetzt und giebt bei zerstörender Destillation ammoniakalische Produkte. Mit den Basen giebt sie meist lösliche Salze, welche sich durch einen fleischbrüheähnlichen Geschmack auszeichnen. Das Kalisalz krystallisirt nicht, das Natronsalz leicht, das Ammoniaksalz schwierig. Die Lösungen dieser Salze fällen basisches essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul, was Asparaginlösung nicht thut. Asparaginsäure Magnesia setzt sich nach WITTSROCK in Körnern aus den alkoholischen Mutterlaugen ab, aus welchen das nach seiner Methode aus Alliawurzel dargestellte Asparagin angeschossen ist.

Das bei 100° getrocknete Asparagin besteht aus 36,7 C, 6,1 H, 21,2 N, 36,0 O ist also = $C_4 H_8 N_2 O_3$. Die krystallisirte Asparaginsäure enthält 36,1 C, 5,4 H, 10,4 N, 48,1 O = $C_8 H_{14} N_2 O_8$; dagegen die wasserfreie Säure des Silbersalzes aus 42,1 C, 4,3 H, 12,2 N, 41,47 O besteht, also = $C_8 H_{10} N_2 O_6$ ist — wonach in der krystallisirten Asparaginsäure zwei Atome basisches Wasser vorhanden sind. Mit diesen Analysen von LIEBIG stimmen die frühern von PELOUZE und BOUTRON nahe überein. Man sieht nun, dass 1 Atom wasserfreie Asparaginsäure + 1 Atom Ammoniak = 2 Atome Asparagin sind ($C_8 H_{10} N_2 O_6 + N_2 H_6 = C_8 H_{16} N_4 O_6$). Das Asparagin scheint daher wasserfreies asparaginsaures Ammoniak zu sein, und die Abweichungen desselben vom Verhalten des wasserhaltigen asparaginsäuren Ammoniaks würde man sich dann dadurch erklären, dass sich beide ähnlich zu einander verhielten, wie wasserfreies schwefligsaures Ammoniak zu wasserhaltigem. PELOUZE und BOUTRON halten jedoch das Asparagin für ein Amid = $C_8 H_{12} N_2 O_6$ (hypothetisches Asparaginoxid) + $N_2 H_4$ (Amid); was durch Aufnahme von $H_2 O$ allerdings in gewöhnliches asparaginsaures Ammoniak übergehen würde. Sie nennen es daher *Asparamid* *)]

*) Eine medicinische Anwendung hat zwar das Asparagin selbst noch nicht gefunden; vielleicht aber hat es Theil an den Wirkungen des Spargels und seiner, freilich ebenfalls bei uns nicht officinellen Präparate,

C a p i t e l III.

F e t t e S ä u r e n.

[Die im folgenden Capitel zusammengestellten Säuren haben, ausser mannichfacher Uebereinstimmung der Eigenschaften, noch das gemein, dass sie sämmtlich zu denjenigen Körpern, welche man Fette oder fette Oele zu nennen pflegt, in einer gewissen Beziehung stehen; nur die zuletzt aufgeführte Oenanthsäure, welche eigentlich wohl besser im ersten Capitel bei der Baldriansäure und Zimmtsäure stände, macht davon eine Ausnahme. Möglich jedoch, dass sie, nebst den verwandten Säuren bei einigen der sogenannten ätherischen Oele eine ähnliche Rolle spielt, als die nun abzuhandelnden Säuren bei den Fetten. Ehe wir zu Beschreibung der einzelnen Säuren übergehen, ist daher Einiges über die Fette vorzuschicken.]

Alle jene Körper, welche wir Fette oder fette Oele nennen, haben die gemeinsame Eigenschaft, beim Zusammenbringen mit Alkalien, zuweilen auch alkalischen Erden und gewissen Metalloxyden, sogenannte Seifen zu bilden. Diese Seifen sind Verbindungen der im Folgenden abzuhandelnden Säuren mit der angewendeten Base. Ausgeschieden wird dabei ein andrer, anscheinend indifferenter, aber der Verbindung mit Säuren fähiger Körper, und zwar ist dieser bei den meisten Fetten Glycerin (Oelzucker), nur beim Wallrath Aethal, beim Wachs vielleicht Cerain — über alle diese Körper sehe man den Abschnitt von den fetten Oelen. Man nahm nun früher an, dass die fetten Säuren und das Glycerin Produkte der Verseifung seien. Neuere Untersuchungen haben es fast gewiss gemacht, dass sie bereits in den Fetten vorhanden, und diese Verbindungen der fetten Säuren mit Glycerin sind und zwar in der Art, dass die Säure vorwaltet — also zu der Classe der zusammengesetzten Säuren gehören. Man hat gefunden, dass die verschiedenen fetten Oele Gemenge mehrerer solcher Verbindungen, die sich namentlich durch ihre Consistenz unterscheiden, darstellen, und dass davon die verschiedenen Eigenschaften der Oele abhängen — abgesehen von fremdartigen Beimengungen. Solcher einfacher, constanter Verbindungen kommen in den gewöhnlichen Oelen drei vor, Stearin, Margarin und Olein (Elain) genannt — dazu kann man auch das im Cocosnussöle vorkommende Cocin und die im Ricinusöl, Crotonöl, Subadillsamenöl u. s. w. sich finden-

welche unter *Asparagus* aufgeführt werden sollen. Da es indessen nicht unmöglich ist, dass man auf den Einfall käme, dasselbe zu prüfen, so ist bei Darstellung desselben etwas länger verweilt worden.

Ann. des Uebers.

den eigenthümlichen Fette zählen. Man würde also jetzt statt Stearin besser zu sagen haben: Glycerinstearinsäure u. s. f. Vom Olein scheinen zwei bestimmte Varietäten unterschieden werden zu müssen, je nachdem es einem trocknenden, oder nicht trocknenden Oele angehört. Vielleicht sind beide ähnlich verschieden, wie Stearinsäure und Margarinsäure. Wird einer dieser Stoffe oder ein rohes Oel mit Salpetersäure behandelt, so wirkt diese nicht auf das Glycerin, sondern nur auf die damit verbundene Säure und es entsteht ein neues Fett — Elaidin, oder Glycerinelaidinsäure. Das Ricinusöl liefert unter gleichen Umständen Palmin. Die fetten Säuren werden auch zum Theil bei trockner Destillation der Fette frei. Ihr Vorkommen scheint auch nicht ganz auf die Verbindungen mit Glycerin beschränkt zu sein — wenigstens kommt nach neuern Untersuchungen von LECANE im Blute, und nach PELOUZE und BOUDET im Palmöle freie Margarinsäure vor. — Wirkt Schwefelsäure in der Kälte auf ein fettes Oel, in welchem Stearin oder Margarin und Olein enthalten sind, so verbindet sich das Glycerin unverändert mit derselben zu Glycerinschwefelsäure, während auf der andern Seite sich zwei noch nicht isolirte Verbindungen der Schwefelsäure bilden, aus deren wässriger Lösung sich mit der Zeit einige eigenthümliche Säuren absetzen. So viel an diesem Orte im Allgemeinen über die Genesis der folgenden Säuren, die speciellere Beschreibung des Glycerins und der hier angegebenen Zersetzungen folgt als Einleitung zu den fetten Oelen.]

1) Stearinsäure (Talgssäure, *acidum stearicum*, *acide stearique*, *stearic acid*).

[Die Stearinsäure bildet in Verbindung mit Glycerin das Stearin oder Talgfett, den Hauptbestandtheil aller talgartigen, festeren Fette, daher es auch hauptsächlich in den thierischen Fetten vorkommt, und unter den Pflanzenölen wahrscheinlich nur in den butter- und talgartigen. Man kann die Säure natürlich durch Verseifung aller stearinhaltigen Fettarten gewinnen und diess geschieht namentlich im Grossen (zu Fabrikation der Stearin- oder vielmehr Stearinsäurelichter) sehr häufig; doch ist es so schwierig, sie ganz rein zu bekommen. Verseift man aber reines Stearin (über dessen Darstellung s. die Fette) mit Kali und zersetzt die lauwarne wässrige Lösung der entstandenen Seife durch verdünnte Salzsäure, so fällt Stearinsäure nieder, welche man mit Wasser wäscht, in heissem Alkohol löst und durch Erkalten krystallisiren lässt.

Die reine Stearinsäure krystallisirt in weissen Blättchen; schmilzt man sie — was bei 70° geschieht — so erstarrt sie in Nadeln. Sie ist geschmacklos und geruchlos, im festen Zustande etwas schwerer, im flüssigen leichter als Wasser, an der Luft unveränderlich und bei vorsichtiger Erhitzung sogar

unzersetzt sublimirbar. In Wasser ist sie gar nicht, in kaltem Weingeist sehr wenig, aber sehr gut in kochendem Alkohol und kochendem Aether löslich — die Lösungen krystallisiren beim Erkalten. Die Stearinsäure ist mit Flamme brennbar. Mit Kalk der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Kohlensäure und Stearon *). Reine Stearinsäure wird von Salpetersäure nach PELOUZE und BOUDER nicht in Elaidinsäure verwandelt, wie man gewöhnlich annimmt. Schwefelsäure geht mit ihr in der Kälte eine krystallinische Verbindung ein.

Die freie Stearinsäure enthält 2 Atome Wasser. In den Salzen besteht sie aus $80,0\text{C}, 12,6\text{H}, 7,5\text{O} = \text{C}_{70}\text{H}_{134}\text{O}_5$. Das Stearon unterscheidet sich von der Stearinsäure um 2 Atome Kohlensäure, daher hat man auch die Stearinsäure als $\text{C}_{68}\text{H}_{134}\text{O} + \text{C}_2\text{O}_4$, d. h. kohlen-saures Stearon, betrachtet. Mit dieser Ansicht würde allerdings die Sättigungscapacität der Säure übereinstimmen, da in den neutralen Salzen die Basis 2 Atome Sauerstoff auf ein Säureatom enthält; auch zeigen die Salze Neigung zu Bildung saurer Salze.

In kohlen-sauren Alkalien löst sich die Stearinsäure in der Kälte ohne Kohlensäureentwicklung (indem sich ein doppeltkohlen-saures Salz bildet), bei 100° wird die Kohlensäure ausgetrieben. Durch grosse Verdünnung der so entstandenen neutralen Lösung fällt ein doppelt-talgsaures Salz nieder, welches bei wiederholter Behandlung mit grossen Mengen Wasser wieder ein dreifach und vierfach saures Salz geben soll. — Die stearinsäuren Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die anderen unlöslich. Die meisten dieser Salze sind weiss, geschmack- und geruchlos, in der Wärme schmelzbar. Eine besondere Wichtigkeit hat keines, da sie in den Seifen nur unrein vorkommen **).]

*) Jedoch nicht ohne alle brenzliche Nebenprodukte. Das Stearon, durch Krystallisation aus heissem Weingeist gereinigt, ist weich, weiss, von Perlmutterglanz, bei 86° schmelzbar, mit Flamme brennbar, in Wasser unlöslich. Es destillirt in der Hitze fast ganz über, wird aber durch öftere Destillation endlich in einen, dem Oleon sehr ähnlichen Körper verändert. Es besteht aus $84,8\text{C}, 13,8\text{H}, 1,4\text{O} = \text{C}_{68}\text{H}_{134}\text{O}$. Das Stearon wäre ein ausgezeichnet gutes Material zu Kerzen.

Thomson,

**) Die meisten der jetzt üblichen sogenannten Stearinkerzen enthalten nicht sowohl Stearin und Margarin, als vielmehr Stearinsäure und Margarinsäure; da es indessen bei ihrer Bereitung zunächst auf Isolirung des Stearins und Margarins ankommt, so wird darüber das Nöthige bei den fetten Oelen erwähnt werden.

Ann. des Uebers.

2) Margarinsäure (*acidum margaricum, acide margarique, margaric acid*).

[Diese Säure bildet mit dem Glycerin das Margarin, welches den festen Antheil fast aller Pflanzenöle ausmacht, aber auch in den weicheren thierischen Fetten vorkommt. In Bezug auf Darstellung und Eigenschaften gilt fast ganz dasselbe, wie von der Stearinsäure, nur schmilzt die Margarinsäure schon bei 60° und ist etwas anders zusammengesetzt. Sie besteht nämlich in den Salzen aus 78,9 C, 12,3 H, 8,8 O. Man giebt dafür gewöhnlich die Formel $C_{33}H_{67}O_2$ und nimmt in der krystallisirten Säure 1 Atom Wasser und in den neutralen Salzen 1 Atom Sauerstoff in der Basis auf 3 in der Säure an. Man kann aber alles verdoppeln, wo dann die Margarinsäure = $C_{66}H_{134}O_4$ d. h. um 1 Atom Sauerstoff von der Stearinsäure verschieden ist. Das durch Destillation der Säure mit Kalk gewonnene Margaron *) ist vom Stearon durch den Schmelzpunkt (77°) verschieden und enthält nach Bussy's Analyse auch nur 1 Atom Sauerstoff mehr = $C_{34}H_{67}O$ oder $C_{68}H_{134}O_2$ — es gilt also in Bezug auf sein Verhältniss zur Margarinsäure ebenfalls das früher Erwähnte. — Auch über die Salze gilt dasselbe. Die Säure hat ihren Namen vom Perlmutterglanze des Kalisalzes.]

3) Oelsäure (Oleinsäure, Elainsäure, *acidum oleosum s. oleicum, acide oleique, oleic acid*).

[Olein bildet den flüssigeren Theil aller Fette und fetten Oele. Man stellt, da sich das Olein schwer rein erhalten lässt, die Oelsäure am besten dar, indem man ein oleinreiches Fett mit Kali verseift, das ölsäure Kali aus der Seife durch Weingeist auszieht, durch öfteres Auflösen in Weingeist reinigt und dann die wässrige Lösung des Kalisalzes durch Salzsäure zersetzt.

*) Es ist weiss, perglänzend, bei 77° schmelzbar, erstarrt beim Erkalten in Nadeln, leitet die Elektrizität nicht, wird aber durch Reibung elektrisch. Es ist mit nicht rauchender Flamme brennbar und lässt sich unzersetzt überdestilliren. Es löst sich in heissem Alkohol, um so besser, je concentrirter er ist, fällt aber beim Erkalten oder bei Verdünnung mit Wasser heraus. Aether verhält sich ähnlich. Essigsäure und Terpeninöl lösen es reichlich auf, mit Kampher ist es in allen Verhältnissen mischbar. Von Aetzkali und von Salpetersäure wird es nicht verändert, von Schwefelsäure verkohlt, von Chlor in eine farblose zähe Flüssigkeit verwandelt. — Für sich öfters destillirt, geht es in einen oleonähnlichen Körper über. Destillirt man es mit Kalk, so erhält man zuletzt einen dem Paraffin ähnlichen Kohlenwasserstoff. Thomson.

Man kann auch die Eigenschaft der talgsauren und margarinsauren Salze, bei Behandlung mit vielem Wasser saure schwerlösliche Salze abzusetzen, zu Scheidung des ölsauren Kalis von jenen benutzen. — Bei der Zersetzung des Kalisalzes scheidet reine Oelsäure als ölige Flüssigkeit aus, welche man durch Auflösen in kaltem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser reinigt. Sie ist dann farblos, erstarrt unter 0° zu feinen Nadeln, ist leichter als Wasser. Sie reagirt sauer, riecht und schmeckt wie ranziges Oel. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen in Alkohol, selbst kaltem, in allen Verhältnissen löslich. Chlor zersetzt sie unter Bildung von Salzsäure; kalte Schwefelsäure verbindet sich damit, aber in der Wärme tritt Zersetzung ein. Für sich lässt sich die Oelsäure zum grössten Theile unverändert destilliren; mit Kalk destillirt, zerfällt sie in Kohlensäure und Oleon *). — Nach PELOUZE und BOUDET liefert nur die Oelsäure der nicht trocknenden Oele für sich bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure Elaidinsäure, hat aber die Fähigkeit auch die andern Fettsäuren, wenn sie mit ihr gemengt sind, zu dieser Verwandlung zu disponiren **).

Die freie Oelsäure enthält 2 Atome Wasser, welche bei Verbindung mit Basen abgegeben werden. Wasserfrei besteht sie aus 80,94 C, 11,36 H, 7,70 O, was am besten der Formel $C_{70}H_{120}O_5$ entspricht. LAURENT will jedoch neuerdings gefunden haben, dass die freie, durch Destillation gereinigte Oelsäure aus 77,2 C, 12,3 H, 10,5 O bestehe, was der Formel $C_{70}H_{132}O_5 + 2Aq$ entsprechen würde. Nach PELOUZE und BOUDET soll die Oelsäure der trocknenden Oele weniger Wasserstoff enthalten, als die der nicht trocknenden. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass bei dem kleinen Atomgewichte des Wasserstoffs die Bestimmung einer so grossen Anzahl von Atomen schwer genau erfolgen kann; in den obigen Beispielen entspricht schon 0,1 p. C. Wasserstoff einem Atom. Man wird weiter unten sehen, dass LAURENT'S Formel für die Oelsäure besser mit der von ihm angegebenen Zusammensetzung der Elaidinsäure stimmt, während sich die Bildung der durch Schwefelsäure aus der Oelsäure entstehenden Säuren besser nach der älteren Formel erklärt.

Die Salze der Oelsäure kommen in ihrer Constitution mit den stearinsauren überein. Sie sind fast sämmtlich weich, leicht schmelzbar, nicht

*) Das Oleon ist nach BUSSY eine neutrale Flüssigkeit von ähnlichem Verhalten, wie Margaron und Stearon — wahrscheinlich auch ähnlicher Beziehung zur Oelsäure. Es wurde aber nicht rein genug erhalten, um analysirt werden zu können. Thomson.

***) Nach LAURENT giebt die Oelsäure bei Behandlung mit Salpetersäure eine grosse Anzahl complicirter Produkte, welche wir weiter unten einschleiben werden. Anm. des Uebers.

krystallisirbar, in Weingeist leichter löslich, als in Wasser — welcher Umstand sich zu ihrer Trennung von andern benutzen lässt. Das Kalisalz ist hygroskopisch, mit Wasser schwillt es zu einer Art Gallerte an; von vielem Wasser wird es in doppelt ölsaures Kali und freies Kali zerlegt.]

[Da die drei oben erwähnten Säuren und ihre Salze sich in allen Verhältnissen mit einander vermischen und bei Verseifung jeder Fettart solche Gemenge entstehen, so ist es schwer, sie vollkommen von einander zu trennen (namentlich die Oelsäure), wodurch Unsicherheit in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung entsteht. Diese Unsicherheit gilt namentlich auch bei Bildung der Elaidinsäure — so dass man noch ungewiss ist, ob nur die Oelsäure in Elaidinsäure übergeht, oder auch die andern, und ob im letztern Falle die Elaidinsäure stets dieselbe ist. Wo nur Oelsäure und Margarinsäure mit einander vorkommen, oder deren Salze, kann man sich zur Scheidung des kalten Alkohols bedienen, welcher nur die Oelsäure oder das ölsaure Kali auflöst. Bleibt bei der Behandlung mit Alkohol ein Gemenge von Stearinsäure und Margarinsäure zurück (wie z. B. wenn man mit einer durch Salzsäure zersetzten Talgseife arbeitet), so kann man letztere nur durch wiederholte Behandlung mit siedendem Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten die Stearinsäure eher absetzt, als die Margarinsäure, von einander scheiden. In Bezug auf ihre vollkommene Reinheit kann man die beiden festen Säuren nur durch genaue Bestimmung des Schmelzpunktes erkennen — für die Oelsäure giebt es eigentlich gar kein definitives Zeichen der Art *).]

4) Elaidinsäure (*acidum elaidicum*, *acide elaidique*, *elaidic acid*).

[Behandelt man nicht trocknende Oele mit Salpetersäure, salpetriger Säure oder schwefliger Säure, so erhält man eine erstarrte gelbe Masse, welche, durch Behandlung mit warmem Alkohol und Auspressen gereinigt, das Elaidin **) darstellt, aus dem man durch Verseifung und Zersetzung der gebildeten Seife mittelst Salzsäure eine ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Säure, die Elaidinsäure, erhält. Am besten erhält man sie

*) Die Seifen und Pflaster sind wesentlich Gemenge stearinsaurer, margarinsaurer und ölsaurer Salze, deren Basen Kali, Natron, Ammoniak und Bleioxyd sind; wir handeln sie daher besser bei den fetten Oelen ab.
Ann. des Uebers.

**) Nach PELOUZE und BOUDET soll das Elaidin fertig gebildet im Cocosnussöl vorkommen. Man vergl. weiter unten Cocinsäure.
Ann. des Uebers.

durch Schütteln von Baumöl mit der durch Destillation des salpetersauren Bleioxyds bei vorgeschlagener Salpetersäure frisch dargestellten rauchenden Salpetersäure (salpetrigen Salpetersäure).

Die reine Elaidinsäure schmilzt bei 44° und erstarrt wieder bei 42° in perlmutterglänzenden Blättchen, ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar und lässt sich unverändert destilliren. Ihre Salze gleichen den margarinsauren.

Nach LAURENT'S Analyse ist die krystallisirte Säure aus 76,4 C, 12,3 H, 11,3 O zusammengesetzt, also entweder $C_{34}H_{66}O_3 + Aq$ oder $C_{70}H_{122}O_6 + 2 Aq$. BOUDET'S Analyse des Natronsalzes stimmt für erstere, LAURENT'S für die letztere Ansicht — wenn jeder sein Salz für das neutrale hält. Die Elaidinsäure wäre sonach nur um 1 Atom Sauerstoff von der Oelsäure nach LAURENT'S Annahme verschieden. Indessen ist es noch die Frage, ob letztere Annahme richtig ist und die Bildung der Elaidinsäure nur auf einer einfachen Oxydation beruht.]

- 5) Hydromargarinsäure (*acide hydromargarique, hydromargaric acid*).
- 6) Metamargarinsäure (b Margarinsäure BERZ., *acide metamargarique, metamargaric acid*).
- 7) Hydromargaritinsäure (Uebertalgsäure, *acide hydrostéarique, hydromargaritique*).
- 8) Hydroooleinsäure (*acide hydro-oléique, hydro-oleic acid*).
- 9) Metaooleinsäure (*acide meta-oléique, meta-oleic acid*).

Die genannten 5 Säuren entstehen sämmtlich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Baumöl und Mandelöl. Lässt man nämlich nach FREMY ein Gemenge von 1 Th. Baumöl und $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure 24 Stunden lang ruhig stehen, so bilden sich neben Glycerinschwefelsäure noch zwei muthmassliche Verbindungen von Margarinsäure und Oelsäure mit Schwefelsäure — nämlich Margarinschwefelsäure und Oleinschwefelsäure. Diese beiden Säuren kommen darin überein, dass sie in reinem Wasser und Weingeist löslich, in schwefelsäurehaltigem Wasser unlöslich sind und sich beim Erwärmen oder Stehenlassen ihrer wässrigen Lösung zersetzen. Man hat sie aber weder zusammen aus der Lösung befreien oder gar isoliren können und schliesst ihre Existenz nur aus den Erscheinungen. Behandelt man nämlich das mit Schwefelsäure gemengte Oel nach 24 Stunden mit Wasser, so löst dieses freie Schwefelsäure und Glycerinschwefelsäure auf. Das Gemenge der beiden andern Säuren bleibt syrupartig zurück (schwimmt auf

der Flüssigkeit) und kann durch Waschen mit Wasser völlig von Schwefelsäure befreit werden, da es sich erst nach völliger Entfernung der Schwefelsäure in Wasser löst. Die wässrige Lösung beider Säuren scheidet, wenn man sie sogleich erhitzt, eine feste und eine flüssige Säure aus (Hydromargarinsäure und Hydrooleinsäure), während die Schwefelsäure in Auflösung bleibt. Man trennt diese beiden Säuren durch Auspressen und kalten Weingeist, welcher nur die Hydrooleinsäure auflöst. Lässt man indessen die wässrige Lösung der Margarinsäure und Oleinschwefelsäure einige Zeit stehen, so scheiden sich zwei andere Säuren aus (Metamargarinsäure und Metaoleinsäure), welche man durch Auspressen von einander trennt, und erhitzt man nach Abscheidung dieser Säuren die stark saure Flüssigkeit, so erhält man die fünfte Säure, Hydromargaritinsäure. Alle diese Säuren sind resp. der Margarinsäure und Oelsäure sehr ähnlich und lassen sich, bei Annahme der CHEVREUL'schen Formeln, bloß durch Wasseraufnahme von jener ableiten.

Die Metamargarinsäure setzt sich aus der kochenden alkoholischen Lösung beim Erkalten in durchscheinenden Blättern und Würzchen ab, sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 50° , ist unverändert destillirbar. Die krystallisirte Säure besteht aus 73,3 C, 12,7 H, 14,0 O — die Säure des Blei- und Silbersalzes aus 78,88 C, 12,36 H, 8,76 O. Die Metamargarinsäure ist also $= C_{33} H_{67} O_3 + 1\frac{1}{2} Aq$ oder $C_{70} H_{134} O_6 + 3 Aq$, in wasserfreiem Zustande demnach der Margarinsäure isomerisch. — Die Salze der Metamargarinsäure mit den Alkalien sind krystallisirbar, in kaltem Alkohol wenig, in heißem gut löslich, überhaupt der margarinsäuren ähnlich.

Hydromargarinsäure, von der Hydrooleinsäure durch Auspressen und wiederholte Krystallisation getrennt, bildet weisse, bei 60° schmelzbare, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer Masse, welche von geschmolzener Metamargarinsäure nicht zu unterscheiden ist. Für sich destillirt, zerfällt sie in Wasser und Metamargarinsäure. Sie besteht nämlich, in Verbindung mit Basen, aus 75,1 C, 12,2 H, 12,7 O $= C_{70} H_{140} O_9$. Die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser. Wasserfreie Hydromargarinsäure ist der krystallisirten Metamargarinsäure isomerisch und $=$ Margarinsäure $+ 3$ At. Wasser. — Die Salze sind den vorigen ähnlich.

Hydromargaritinsäure ist der vorigen ähnlich, in rhombischen Prismen krystallisirbar, bei 68° schmelzend. Durch trockne Destillation zerfällt sie ebenfalls in Wasser und Metamargarinsäure. Sie besteht, an Basen gebunden, aus 74,0 C, 12,2 H, 13,8 O; krystallisirt enthält sie 1 oder 2 At. Wasser. Sie ist daher $= C_{73} H_{71} O_3 + Aq$ oder $C_{70} H_{142} O_{10} + 2 Aq$; also nur durch 1 Atom Wasser von der vorigen verschieden.

Metaoleinsäure lässt sich, da sie selbst etwas unter 0° flüssig bleibt, leicht durch Erkältung von der Metamargarinsäure trennen. Sie bildet eine in Wasser gar nicht, in Alkohol wenig, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche durch trockne Destillation zersetzt wird und dabei unter andern zwei neue Kohlenwasserstoffe, Oleen und Elaen, giebt, von denen später die Rede sein wird. — Sie besteht aus 74,8C, 11,9H, 13,3O, giebt aber bei Verbindung mit Basen (mit denen sie lauter unkrystallisirbare, den ölsäuren ähnliche Salze bildet) 1 Atom Wasser ab. Sie ist also = $C_{70}H_{126}O_8 + Aq$ d. h. Oelsäure + 3 Atome Wasser; jedoch mit dem Unterschiede, dass sie nur 1 Atom Hydratwasser bindet.

Hydrooleinsäure wird gewöhnlich etwas gefärbt und von ätherartigem Geruche erhalten, ist der vorigen sehr ähnlich, aber durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol verschieden. In der Hitze giebt sie dieselben Produkte. Sie besteht aus 74,3C, 11,5H, 14,2O, giebt jedoch bei Verbindung mit Bleioxyd 1 Atom Wasser ab. Ist daher = $C_{70}H_{128}O_9 + Aq$ d. h. = Oelsäure + 4 At. Wasser oder Metaoleinsäure + 1 Atom Wasser. Ihre Salze sind syrupartig, in Wasser leicht löslich und halten meist $\frac{1}{2}$ Atom Wasser zurück.

[FREMY ist überhaupt der Ansicht, welche noch der Bestätigung bedarf, dass die Hydromargarinsäure, Hydrooleinsäure und Metaoleinsäure im Silber- und Bleisalze noch 1 Atom Wasser zurückhalten, also gleich der Stearinsäure 2 Atome Hydratwasser binden. Nur durch Schmelzen mit Bleioxyd soll man sie wasserfrei erhalten; es fragt sich aber, ob ohne Zersetzung?]

10) Produkte der Behandlung von Oelsäure mit Salpetersäure.

[Obgleich die nachfolgenden Untersuchungen LAURENT'S noch in vielen Stücken der Bestätigung bedürfen, müssen wir sie doch der Hauptsache nach erwähnen. — Die aus Olivenöl bereitete Oelsäure scheint, wenn man sie 2 — 3 Stunden lang bei gelinder Wärme mit ihrem gleichem Gewichte Salpetersäure behandelt und dann die Masse mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, Oenanthsäure (von welcher nachher die Rede sein wird) in Verbindung mit Aether zu liefern, wenigstens riecht das Destillat nach Oenanthäther. — Kocht man die Oelsäure mit Salpetersäure, so wird, unter nicht immer gleichen Erscheinungen, nach 6 — 24 Stunden eine Masse erhalten, welche beim Erkalten schuppig krystallinisch erstarrt und durch gehörige Reinigung Elaidinsäure liefert. — Kocht man jedoch die Oelsäure mit ihrem 6 — 7fachen Gewichte Salpetersäure wiederholt, bis sie zu $\frac{3}{4}$ verschwunden ist und verdampft dann die filtrirte Lösung, so erhält man eine feste weisse Masse, welche hauptsächlich aus Korksäure (s. im ersten

Capitel) besteht, aber noch 5 andere neue Säuren enthält. — Um diese Säuren sämmtlich zu isoliren, verfährt man folgendermassen: Man kocht die Oelsäure wiederholt (6 — 7mal) 12 Stunden lang mit Salpetersäure, wobei man öfters cohobirt, die erhaltene Lösung entfernt und durch neue Salpetersäure ersetzt. Endlich werden alle Lösungen vereinigt, auf $\frac{1}{4}$ eingedampft und dem Erkalten überlassen. Es scheidet sich eine weisse Masse aus, welche aus Korksäure, Azelainsäure und einem Oele besteht, während die saure Flüssigkeit (auf welcher unreine Azoleinsäure schwimmt), Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure enthält. Jene weisse Masse löst man in vielem heissen Wasser und lässt sich das Oel durch langes Stehen an einem warmen Orte abscheiden, darauf durch Erkalten die Korksäure auskrystallisiren, welche man wäscht, trocknet und durch Behandlung mit Aether von der Azoleinsäure befreit — worauf man sie durch nochmaliges Kochen mit Salpetersäure, mehrmalige Krystallisation aus Wasser, Schmelzen und Sublimiren vollends reinigt. LAURENT fand, dass die Korksäure nicht in Nadeln sublimire, sondern als ölige, beim Erkalten zu Nadeln erstarrende Schicht. Sie löste sich in 38 Th. Wasser von 60° und bestand aus 56,0 C, 8,3 H, 35,7 O; was die Formel $C_8H_{12}O_3 + Aq$ giebt und, so wie die Untersuchung der mit dieser Korksäure dargestellten Aetherarten, beweist, dass die Säure wirklich Korksäure ist.

Die durch Aether aus der Korksäure ausgezogene Azelainsäure (*acide azélique*) wurde durch mehrmaliges Auflösen in kaltem Aether und Krystallisiren lassen — wobei man allemal nur das letzte weiter behandelte, von Korksäure gereinigt. Sie bildet eine strahligkrystallinische, leicht schmelzbare und destillirbare Masse, deren Ammoniaksalz Baryt, Strontian und Magnesia selbst bei Alkoholzusatz nicht fällt, concentrirtes Chlorcalcium aber fällt. Die Säure soll aus 55,7 C, 8,1 H, 36,2 O bestehen, woraus LAURENT die Formel $C_{10}H_{18}O_5$ construirt.

Die Azoleinsäure (*acide azolique*), welche in dem Oele, das auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, enthalten sein soll, liess sich nicht durch Destillation reinigen — man bildete daher durch Destillation mit Alkohol und Schwefelsäure einen Aether, welchen man durch Kali zersetzte. Die so ausgeschiedene, jedenfalls noch nicht reine Säure, welche in Salpetersäure unverändert löslich ist, bestand aus 63,7 C, 10,7 H, 25,6 O, woraus die Formel $C_{13}H_{26}O_4$ abgeleitet wird.

Pimelinsäure (*acide pimelique*) ist diejenige Säure, welche beim Abdampfen der sauren Flüssigkeiten nach völliger Abscheidung der Korksäure in weissen, rauh anzufühlenden, krystallinischen Körnern niederfällt; man kann sie durch schnelles Waschen mit kaltem Alkohol und Krystallisation aus heissem Wasser reinigen. Sie ist an der Luft unveränderlich, bei 114° schmelzbar, unverändert destillirbar, saurer als Korksäure, in 35 Theilen

kaltem, weit leichter in kochendem Wasser, warmem Alkohol, Aether und Schwefelsäure löslich. Ihr Ammoniaksalz fällt Chlorbaryum, Chlorstrontium Chlorzink und Chlormangan nicht, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze weiss, Kupferoxydsalze grün, Eisenoxydsalze hellroth. Die geschmolzene Säure besteht aus 52,5 C, 7,5 H, 40,0 O; giebt aber bei Verbindung mit Baryt (das Barytsalz enthält 51 p. C. Baryt) 1 At. Wasser ab; sie ist also = $C_7H_{10}O_2 + Aq$.

Adipinsäure (*acide adipique*) krystallisirt mit der folgenden Säure zusammen beim Abdampfen der von der vorigen Säure getrennten Mutterlauge. Man reinigt sie durch wiederholte Krystallisation aus Wasser (wobei noch eine unbekannte Säure in der Mutterlauge bleiben soll). Durch Auflösung in Aether und Verdunstung zur Hälfte scheidet man die in Aether löslichere Lipinsäure im Groben ab und reinigt dann beide durch wiederholte Auflösung in kochendem Alkohol und freiwillige Verdunstung. Die Adipinsäure bildet krystallinische, nicht ganz farblose Körner, welche sauer schmecken und in Wasser löslicher sind, als Pimelinsäure, sich in heissem Alkohol und Aether lösen, bei 130° schmelzen, ohne Zersetzung überdestilliren und dann zu Nadeln erstarren. Die Lösung des in Nadeln krystallisirenden Ammoniaksalzes verhält sich gegen Reagentien im Wesentlichen wie die vorige Säure. Die Säure besteht aus 50,1 C, 6,9 H, 43,0 O, woraus der Verfasser ohne weitere Prüfung des Atomgewichts die Formel $C_6H_8O_4 + Aq$ construirt.

Lipinsäure (*acide lipique*) krystallisirt in angehäuften Blättern, welche auch in der Kälte in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie ist schmelzbar und giebt bei vorsichtiger Erhitzung ein Sublimat von vierseitig prismatischen Nadeln, welches wasserfreie Lipinsäure ist. Die neutralen lipinsauren Salze geben bei Erhitzung mit Schwefelsäure ein ähnliches Sublimat. Die Lösung des prismatisch krystallisirenden Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium nach einiger Zeit Krystalle von lipinsaurem Baryt, Kalk und Strontian. Sonst verhält sie sich den vorigen ähnlich. Die nicht sublimirte Säure besteht aus 41,1 C, 5,5 H, 53,4 O, die sublimirte aus 46,6 C, 4,4 H, 49,0 O; letztere lässt sich daher $C_5H_6O_4$, erstere $C_5H_6O_4 + Aq$ schreiben.]

11) Cocinsäure (*acidum cocicum, acide cocique, cocic acid*).

[In dem festen Antheile des Cocosnussöls ist ein Fett enthalten, welches von dem Stearin und Margarin der anderen Fette abweicht. PELOUZE und BOUDER halten es für Elaidin. Nach einer Untersuchung von BRANDES wäre es ein eigenthümliches Fett — Cocin. Aus diesem Cocin, dessen Darstellung und Eigenschaften unter den Fetten folgen, erhält man die Cocinsäure, welche hier mit Glycerin verbunden ist, ganz wie die anderen Fettsäuren.

Sie wird ebenfalls z. Th. bei Destillation des Cocins frei. Durch Bindung an Kalk und Behandlung des Kalksalzes mit kochendem Alkohol von Oelsäure gereinigt und darauf durch Zersetzung mit Salzsäure wieder ausgeschieden, erscheint die Säure als weisse, talgartige Masse; aus der alkoholischen Lösung lässt sie sich in prismatischen Krystallen erhalten, aber weder aus der ätherischen Lösung, noch durch Sublimation. Sie erweicht bei 20°, fließt bei 26°; bei -0° - 8° ist sie hart und pulverisirbar. Sie lässt sich mit kochsalzhaltigem Wasser überdestilliren, aber für sich noch nicht bei 104°; bei 230° kocht sie noch nicht, obgleich lange vorher Färbung und Entwicklung scharfer Dämpfe eintritt. Bei trockener Destillation giebt sie zum Theil unzersetzte Cocinsäure, dann aber andere Produkte, unter denen ein fester krystallinischer Körper und Acrol (vergl. die zweite Abtheilung dieses Buches) bemerkbar sind. Sie riecht nur beim Erwärmen fettig, schmeckt milde, hintennach etwas scharf, reagirt sauer (jedoch für sich nur in der Wärme), löst sich nicht in Wasser, aber in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol und Aether.

Die freie Säure besteht aus 70,9 C, 11,5 H, 17,6 O. Bei Erhitzung mit Bleioxyd giebt sie 7,0 bis 7,5 p. C. Wasser ab. Die an Baryt oder Bleioxyd gebundene Säure enthält 77,1 C, 11,2 H, 11,7 O. Letztere ist also $= C_{26} H_{46} O_3$ und erstere enthält noch 2 At Wasser.

Die Salze der Cocinsäure sind den stearinsäuren und margarinsäuren äusserst ähnlich. Die neutralen Salze krystallisiren nicht, aber die sauren; namentlich setzt sich aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes allmählig saures cocinsäures Ammoniak in kurzen perlglänzenden Prismen ab.]

12) Ricinustalgsäure (Margaritinsäure, *acidum stearoricinicum*, *acide stéaroricinique*, *margaratique*, *margaritic acid*).

13) Ricinusäure (Ricintalgsäure bei DOEBEREINER jun., *acid. ricinicum*, *acide ricinique*, *ricinic acid*).

14) Ricinusölsäure (Elaidssäure, *acidum oleoricinicum*, *acide oleoricinique*, *elaiodique*, *elaiodic acid*).

[Das Ricinusöl besteht aus Verbindungen des Glycerins mit 3 eigenthümlichen Säuren, welche sich durch Verseifung ausscheiden lassen. Auch bei trockener Destillation des Ricinusöls erhält man die beiden letzteren neben Essigsäure und brenzlichen Produkten; der in Kalihydrat auflösliche Destillationsrückstand enthält eine vierte dickflüssige, der Oelsäure ähnliche, aber weniger als diese in Alkohol lösliche Säure, deren Magnesiasalz in Alkohol und Wasser unlöslich ist. DOEBEREINER jun. giebt dieser Säure den Namen

Ricinussäure, während er unsere Ricinussäure Ricintalgsäure nennt. — Aus der Kaliseife des Ricinusöls scheidet man die 3 Säuren auf die Art, dass man die Seife in Wasser löst, durch Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen Säuren mit Wasser wäscht, die ausgewaschene, rothgelbe ölige Flüssigkeit aber bei 10—18° ruhig hinstellt. Zuerst scheidet sich die Ricinustalgsäure ab. Von der übrigen Flüssigkeit destillirt man $\frac{1}{4}$ ab. Das Destillat (Ricinussäure) wird bei 10° fest und kann dann durch Auspressen zwischen Fliesspapier von Ricinussäure gereinigt werden. — Auf ähnliche Art durch Destillation und Auspressen scheidet man auch die Ricinussäure von der Ricinölsäure, wenn man sie aus dem destillirten Ricinusöle, nachdem durch Wasser Kessigsäure und Brenzöl entfernt sind, darstellen will.

Die Ricintalgsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Schuppen ohne Geruch und Geschmack, welche bei 130° schmelzen, nur zum Theil unverändert destillirbar sind und sich in heissem Alkohol sehr leicht mit saurer Reaction auflösen. Sie besteht aus 70,5 C, 10,9 H, 18,6 O.

Die Ricinussäure wird schon bei 27° flüssig, ist aber in niederer Temperatur weiss und perglänzend. Sie schmeckt scharf, ist destillirbar und in Weingeist leicht löslich. Die sauer reagirende Lösung wird durch Wasser getrübt. Sie besteht aus 73,6 C, 9,8 H, 16,6 O. — Die Salze beider erwähnten Säuren sind den stearinsäuren sehr ähnlich.

Die Ricinusölsäure ist ein gelbes, stark sauer schmeckendes Oel, welches erst unter 0° fest wird und sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Sie giebt mit Magnesia und Bleioxyd in Alkohol auflösliche Salze.]

15) Palminsäure (*acid. palmicum, acide palmique, palmic acid*).

Das Ricinusöl giebt unter ganz gleichen Umständen, nur etwas langsamer, Palmin, wie Baumöl Elaidin liefert. Aus dem Palmin erhält man durch Verseifung und Zersetzung der in kochendem Alkohol gelösten Seife mittelst Salzsäure die Palminsäure, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Sie bildet dann weisse, seidenartige, in gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether lösliche Nadeln. In wässrigem Alkohol löst sie sich weniger, in Wasser gar nicht. Die Lösungen reagiren sauer. Die Säure schmilzt bei 50°. Sie ist zum Theil ohne Veränderung destillirbar; doch scheint sich dabei auch Ricinussäure zu bilden. — Palminsäure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen und bildet grösstentheils unkrystallisirbare und in Alkohol auflösliche Salze, welche den elaidinsäuren ähnlich sind. [Die Palminsäure ist noch nicht analysirt, auch das Palmin nicht, doch lässt sich für beide eine ähnliche Constitution und Bildung vermuthen, wie für Elaidin und Elaidinsäure.]

16) Delphinsäure (Phocensäure, *acidum delphinicum s. phoenicum, acide delphinique, delphinic acid*).

[Diese Säure gehört in sofern hierher, als das eigenthümliche Fett, in dem sie sich findet, nicht bloss im Fischthran, sondern auch in den Beeren von *Tiburnum Opulus* vorkommt. Wenn man dieses Delphinin verseift, so erhält man ausser Delphinsäure auch Oelsäure. Man zersetzt die Seife durch Weinsäure, entfernt die ausgeschiedene Oelsäure und bringt die mit Weinsäure versetzte Flüssigkeit in eine Flasche. Hat sich hier der Weinstein abgesetzt, so trennt man die wässrige Flüssigkeit, destillirt sie, sättigt das Destillat mit Barythydrat und zerlegt den gebildeten delphinsauren Baryt durch Phosphorsäure oder Schwefelsäure. Durch Destillation bei gelinder Wärme wird sie gereinigt.

Sie ist dann ein farbloses Oel, leichter als Wasser, bei -9° noch flüssig, über 100° unverändert flüchtig, von starkem Geruche, brennend saurem gewürzhaften Geschmacke und saurer Reaction. Sie löst sich in 18 Theilen Wasser von 30° , die Lösung zersetzt sich allmählig an der Luft. In kalter Salpetersäure und Schwefelsäure ist die Delphinsäure ohne Zersetzung löslich.

Die freie Delphinsäure enthält nach CHEVREUL 1 Atom Wasser; in den Salzen besteht sie aus $65\text{C}, 8,3\text{H}, 26,7\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{Aq}$. Die bei 100° geruchlosen delphins. Salze entwickeln bei Erwärmung mit den schwächsten Säuren den Geruch nach Delphinsäure. Das Kali- und Natronsalz sind zerfliesslich, fast alle in Wasser löslich. Bei trockener Destillation liefern sie unter andern eine leichte, ätherartige riechende Flüssigkeit, in welcher sich Kalium ohne Wasserstoffentwicklung oxydirt; man hat sie Delphinon genannt und sie steht wahrscheinlich in ähnlichem Verhältnisse zur Delphinsäure wie Aceton, Valeron, Stearon, Margaron, Oleon u. s. w. zu ihren Säuren.]

17) Crotonsäure (Jatrophasäure, *acidum crotonicum s. iatrophicum, acide crotonique, crotonic acid*).

[Das Crotonöl liefert durch Verseifung mit Kali, Behandlung der Seife auf ganz gleiche Art, wie bei der Delphinsäure und Zersetzung des crotonsauren Baryts mittels Phosphorsäure, eine andere flüchtige Fettsäure, welche in der auf -5° erkälten Vorlage erstarrt. Man kann auch den Crotonsaamen unmittelbar mit Kali kochen.

Die Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel, welches schon wenig über 0° mit durchdringendem Geruche verdampft, sehr scharf schmeckt, die Haut reizt (was jedoch nicht von der reinen Säure, sondern von Be-

mengen abhängen soll) und mit den Basen geruchlose Salze giebt, von denen die Alkali- und Erdsalze löslich sind.]

18) Sabadillsäure (*acidum sabadillicum, acide sabadillique, cévadique, sabadillic acid.*)

[Aus dem Sabadillsamen zieht Aether ein Oel aus, welches bei Verseifung mit Kali und ähnlicher Behandlung mit Baryt wie bei den vorigen Säuren, eine flüchtige Säure liefert, die in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt, welche bei $+20^{\circ}$ schmelzen und in etwas höherer Temperatur sublimiren. Sie riecht wie ranzige Butter, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und bildet Salze, welche noch etwas nach der Säure riechen. Das Ammoniaksalz fällt Eisenoxydsalze weiss.]

19) Roccellsäure (*acidum roccellicum, acide rocellique, roccellic acid.*)

Aus der *Rocella tinctoria* erhält man nach HEEREN durch Digestion mit Ammoniak, Fällung der verdünnten Aufösung durch Chlorcalcium, Zersetzung des abgewaschenen Niederschlags mit Salzsäure, Digestion mit Aether und Verdunsten des Aethers eine geruch- und geschmacklose Säure in weissen, seidenglänzenden Täfelchen, welche bei 130° schmelzen, bei 122° wieder erstarren, ohne Wasser verloren zu haben. Die Säure ist brennbar wie fette Säuren, verhält sich auch bei trockener Destillation ähnlich. Sie ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht auflöslich. Nach LIEBIG besteht sie aus 67,9 C, 10,8 H, 21,3 O = $C_{16}H_{32}O_4$.

Die alkalischen Salze der Roccellsäure geben, wie die fettsauren Salze, mit Wasser stark schäumende Lösungen. Das Kalisalz krystallisirt in Blättchen*).

*) Nach einigen Versuchen von LOEWIG scheint es, als ob die Baldriansäure besser hierher, als unter die nicht fetten, flüchtigen Säuren zu setzen sei. Die Baldrianwurzel scheint nämlich ein eigenthümliches aus Baldriansäure und Glycerin bestehendes Fett zu enthalten, während die Baldriansäure wahrscheinlich zu dem ätherischen Baldrianöl in keiner Beziehung steht. Die von THOMSON hierher gerechnete Anchusa-säure ist wohl nichts, als ein negativer harziger Farbstoff, daher wir sie bei den rothen Farbstoffen abhandeln werden. Auf ähnliche Weise können wir die beiden problematischen Säuren LAURENT'S Chlorophenisinsäure und Chlorophenesinsäure nur an den ihnen gebührenden Ort unter die Produkte der zerstörenden Destillation stellen. Eben so wenig begründet dürfte es sein dass THOMSON das Santonin

20) Oenanthsäure (*acidum oenanthicum, acide oenanthique, oenanthic acid.*)

Diese Säure ist von LIEBIG in dem Weinfuselöle, d. h. jenem Oele, welches man bei Destillation der mit Hefe gemengten Franzweintrückstände nach übergegangenem Alkohol in Vermischung mit Wasser erhält, entdeckt worden. [Durch Untersuchungen von MULDER ist nachgewiesen, dass die Oenanthsäure, mit Aether wie im Weinfuselöle verbunden, auch einen Hauptbestandtheil des Fuselöls der Getreidebranntweine bildet, so wie es durch Versuche Verschiedener sehr wahrscheinlich ist, dass der Oenanthsäureäther in allen Weinen vorkomme und Ursache des Weingeruchs sei. Endlich ist es wohl möglich, dass die durch Gährung aromatischer Vegetabilien entstehenden, neuerdings Fermentole genannten, riechenden Oele, ebenfalls Oenanthsäureäther enthalten. Somit ist dieser Aether wahrscheinlich ein allgemeines Produkt der weinigen Gährung und den sogenannten Fuselölen wesentlich. Mehr hiervon bei den Fuselölen.] Das Weinfuselöl, welches Oenanthsäureäther ist, sättigt man mit einem fixen Alkali und zersetzt das entstandene Salz durch Schwefelsäure. Die ausgeschiedene ölige Säure wird mit heissem Wasser gewaschen und durch Schütteln mit Chlorcalcium oder im *Vacuo* über Schwefelsäure getrocknet. Sie bildet über 13° ein farb- und geruchloses Oel, von da an abwärts erstarrt sie, wird weiss und butterartig. Bei der Destillation giebt sie Wasser ab, destillirt zum Theil über und man erhält einen Rückstand von wasserfreier Oenanthsäure, welcher erst bei 31° schmilzt und bei 260° zu sieden anfängt, doch steigt die Temperatur beim Sieden, wobei einige Zersetzung und Färbung Statt findet, allmählig auf 295° . Die Säure ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, reagirt sauer.

Die wasserhaltige Säure besteht aus 69,28 C, 11,56 H, 19,85 O; die wasserfreie aus 75,0 C, 12,2 H, 13,8 O. Die Säure ist also $C_{14}H_{24}O_2 + Aq$, ihr Atomgewicht = 1432,35.

Mit den Basen giebt sie Salze, aus denen die Oenanthsäure durch andere Säuren als Hydrat in Tropfen ausgeschieden wird. Die Kohlensäure

und Smilacin unter die fetten Säuren bringt, da es überhaupt noch die Frage ist, ob man beide mit mehr Recht, als den Zucker und das Stärkemehl Säuren nennen kann. Wir stellen daher beide unter die mehr negativen extractiven Stoffe. — Dagegen darf hier wohl die Urethylsäure aufgeführt werden, eine Säure, welche HERRMANN durch Versetzung des Urethyls, jenes merkwürdigen, 1832 bei Moskau mit dem Schnee niedergefallenen fettartigen Körpers, erhielt. Dieselbe ist gelb, schmierig, in Alkohol löslich. Die Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter, mit Natron giebt sie ein krystallisirbares Salz. Anm. d. Uebers.

wird von der Oenanthsäure ausgetrieben. Im Allgemeinen hat die Säure grosse Neigung saure Salze zu bilden — die sauren Salze reagiren nicht auf Lakmus, die neutralen alkalisch. Fast alle sind in Alkohol löslich. Wenn man Lösungen von Erd- und Metallsalzen durch ein neutrales önanthsaures Alkali fällt, so erhält man meist flockige Niederschläge (zum Theil leichter, zum Theil schwerer als Wasser), welche Gemenge verschiedener Verbindungen darstellen und durch Behandlung mit Alkohol gewöhnlich in auflösliche saure und unlösliche basische Salze zerfallen, daher zu genauer Bestimmung des Atomgewichtes wenig brauchbar sind. Die önanthsauren Salze der Alkalien sind auch in kaltem Wasser löslich. Die interessanteste Verbindung der Oenanthsäure ist die mit Aether, von welcher bei den Aetherarten die Rede sein wird.

Capitel IV.

Nicht hinlänglich genau gekannte Säuren.

In diesem Capitel vereinigen wir alle Säuren, welche theils nicht genau genug gekannt sind, um ihnen eine bestimmte Stellung anzuweisen, theils ihrer sauren Natur oder überhaupt ihrer Existenz nach, noch für problematisch gelten.

1) Cahincasäure (*acidum cahincicum*, *acide caincique*, *cahincic acid*.)

Die Wurzel der *Chiococca racemosa*, einer brasilianischen Rubiacee, welche als *rad. Cahincae* s. *Caincae* bekannt ist, enthält als wirksamsten Bestandtheil eine eigenthümliche Säure, welche man folgendermassen darstellen kann: Man zieht die Wurzel mit Alkohol aus, raucht die Tinctur ab, löst den Rückstand in Wasser, fügt Kalkmilch zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckt und zersetzt den gefällten cahincasauren Kalk durch Oxalsäure. Die Cahincasäure wird durch kochenden Alkohol ausgezogen und mehrmals umkrystallisirt. Die Säure lässt sich auch direct aus dem wässrigen Auszuge der Rinde durch Salzsäure ausfällen — sie setzt sich dann sehr langsam in kleinen Krystallen ab — die indessen auf diesem Wege stets sehr gefärbt erhalten werden.

Die reine Säure bildet kleine, farblose, spiessige, sternförmig gruppirte Krystalle, welche sich in 600 Theilen Wasser, ziemlich eben so viel Aether, aber weit weniger Alkohol, namentlich heissem, auflösen. Sie riecht nicht, schmeckt im Anfange fast gar nicht, bald aber intensiv bitter. Bei 100°

giebt sie ihr Krystallwasser ab. In stärkerer Hitze wird sie weich, schwarz und zersetzt sich, wobei man weisse Dämpfe bemerkt, die sich zu kleinen, leichten Krystallen condensiren, welche nicht bitter schmecken und kein Ammoniak enthalten (eine Brenzsäure?). Schwefelsäure löst die Säure auf und verkohlt sie; Salpetersäure bildet damit einen Bitterstoff, aber keine Oxalsäure. Salzsäure und concentrirte Essigsäure geben Auflösungen, aus welchen Wasser weisse, gallertartige, nicht bittere Flocken fällt. Mit Alkalien und Erden giebt die Cahincasäure in Wasser und Alkohol auflöslliche Salze, welche nicht krystallisiren und durch stärkere Säuren zersetzt werden. Kalkwasser fällt aus der Lösung des neutralen cahincasauren Kalks ein weisses basisches, alkalisch reagirendes, in kochendem Alkohol lösliches Salz. — Das Krystallwasser der Säure beträgt 9 p. C. oder 1 Atom; bei 100° geht es fort und dann besteht die Säure aus 57,4 C, 7,5 H, 35,1 O. Die Säure wäre demnach $= C_8 H_{14} O_4$ *).

2) Kramersäure (Ratanhiasäure, *acidum cramericum*, *acide cramerique*, *crameriac acid*).

[Die Ratanhiawurzel (von *Krameria triandra*) enthält eine eigenthümliche Säure, welche man aus dem Decoct der Wurzel dadurch erhält, dass man den Gerbstoff mit Leimlösung und darauf die Gallussäure sammt dem Farbstoffe durch Eisenvitriol ausfällt, filtrirt, das Filtrat mit kohlen-saurem Kalk übersättigt, wieder filtrirt, abdampft, den so erhaltenen kramersauren Kalk durch kohlen-saures Kali zersetzt, das kramersaure Kali in Wasser löst, durch Bleizucker fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff versetzt. Die im *Vacuo* abgedampfte Säure krystallisirt nur schwer, bildet dann luftbeständige, schwach sauer und zusammenziehend schmeckende, nicht flüchtige Nadeln. Die Salze der Säure mit Alkalien sind löslich und krystallisirbar, das Kalisalz fällt Eisenoxydsalze gelb, Bleioxydsalze weiss. Das Kalksalz bildet Nadeln, welche in 500 Theilen kochenden Wassers, in Alkohol gar nicht löslich sind. Charakteristisch ist das Barytsalz, welches in kleinen Nadeln und Tafeln krystallisirt, in 600 Theilen kochenden Wassers löslich ist und dessen Lösung weder von Schwefelsäure, noch von schwefelsauren und kohlen-sauren Salzen gefällt wird. — Nach einer Analyse von LIEBIG ist die Säure $= C_{10} H_{14} O_8$ **)].

*) Ueber die Anwendung der Cahincawurzel und ihrer übrigen Bestandtheile s. den letzten Abschnitt. Anm. des Uebers.

***) Auch über die Ratanhiawurzel s. den letzten Abschnitt.

Anm. des Uebers.

3) Boletsäure (*acid. boleticum, acide bolétique, boletic acid.*)

[Diese Säure wird nach BRACONNOT aus dem ausgepressten Saft des *Boletus pseudoignarius* erhalten, wenn man denselben mit Alkohol behandelt, das Ungelöste in Wasser löst, mit Bleizucker fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit, welche ausser Boletsäure noch Schwammsäure und Phosphorsäure enthält, zur Krystallisation bringt. Es krystallisirt nur die Boletsäure, welche durch Wiederauflösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt wird. — Die Säure bildet farblose, sauer schmeckende und reagirende, luftbeständige, vierseitige Prismen, welche sich in 180 Theilen Wasser von 20° und 45 Theilen Alkohol lösen, auch unverändert sublimirbar sind. Die Säure giebt meist auflöslliche Salze, sie fällt Eisenoxydsalze vollständig, Eisenoxydulsalze nicht.]

4) Schwammsäure (Pilzsäure, *acidum fungicum, acide fungique, fungic acid.*)

[Die meisten Pilze enthalten diese Säure frei, oder an Kali gebunden. Aus dem durch Erhitzen geklärten ausgepressten Saft, erhält man sie auf ähnliche Art, wie die Boletsäure, da das schwammsaure Kali auch in Alkohol unlöslich ist. Den Bleiniederschlag zersetzt man hier vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure, sättigt die unreine Schwammsäure mit Ammoniak, reinigt das Ammoniaksalz durch öfteres Umkrystallisiren, worauf man es nochmals durch Bleizucker fällt und die Säure durch Schwefelwasserstoff isolirt. Sie ist zerfliesslich, nicht krystallisirbar. Die Salze mit Alkalien und Erden sind auflöslich und grösstentheils krystallisirbar. Das Silbersalz ist in freier Schwammsäure so löslich, dass salpetersaures Silberoxyd von Schwammsäure nicht gefällt wird.]

5) Mechlorige Säure (*acidum mechloicum, acide mechloïque, mechloic acid.*)

Wenn man über schmelzendes Meconin (s. d.) Chlorgas leitet, so findet nach COUVERGE Absorption Statt und man erhält eine weisse, krystallisirbare chlorfreie Säure gemengt mit einem harzigen chlorreichen Stoffe. Löst man dieses rothgelbe Gemenge in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt beim Erkalten eine farblose, körnige Substanz, welche bei 125° kocht, bei 190—192° z. Th. unverändert unter Jasmingeruch überdestillirt und noch 5,43 p. C. Chlor enthält. Durch Auflösen dieser Verbindung in Kalilauge und Fällen durch Salpetersäure, erhält man die chlorfreie Säure in farblosen, prismatischen

Nadeln. Man kann auch die chlorhaltige Säure in Alkohol lösen und mit Silberoxyd digeriren, wodurch man Chlorsilber erhält und perlmutterglänzende Schuppen, welche sich in Aether auflösen und aus dieser Lösung wieder in kurzen Prismen anschiessen. Die reine Säure ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser (aus dem sie in Nadeln krystallisirt) und in kochendem Alkohol gut löslich, schmeckt scharf und sauer, schmilzt bei 160° und ist bei 165° flüchtig. Sie besteht aus 49,4 C, 4,0 H, 46,6 O = $C_{14}H_{14}O_{10}$. Sie fällt Blei- und Kupfersalze, nicht aber die Salze von Kalk, Eisen, Silber und Quecksilber. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird sie nicht verändert, von Salpetersäure zerstört ohne Bildung von Oxalsäure.

6) Lactucasäure (*acidum lactucicum, acide lactucique, lactucic acid*).

Wenn man, nach PFAFF, den Saft der *Lactuca virosa* mit Bleizucker fällt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, erhält man beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit farblose Krystalle von stark saurem Geschmack, welche mit Magnesia ein schwer lösliches Salz bilden und deren Lösung Eisenoxydsalze grün, Kupferoxydsalze braun fällt.

7) Grünsäure und grünige Säure (*acidum viridosum et viridicum, acide verveux et verdique, verdous and verdic acid*).

Nach RUNCER findet sich in einer grossen Menge krautartiger Pflanzen (namentlich *Compositae, Umbellatae, Plantagineae, Caprifoliaceae, Valerianae, Eupatorinae*) eine farblose Säure (grünige Säure), welche in Verbindung mit überschüssiger Basis sich an der Luft oxydirt und grün wird (Grünsäure). Am besten erhält man sie durch Fällung einer aus der Wurzel von *Scabiosa succisa* bereiteten concentrirten alkoholischen Tinctur mittels Aether. Die abgesetzten Flocken werden in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt und durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden. Man erhält eine gelbe, spröde, an der Luft unveränderliche, sauer reagirende Masse, welche mit Erden und Metalloxyden gelbe Salze giebt, aber grün wird, wenn man sie mit einem Alkali sättigt und an der Luft stehen lässt. Säuren fallen dann aus der wässrigen Lösung der grün gewordenen Masse rothbraune Flocken, welche sich wieder mit grüner Farbe in Alkalien auflösen. Die Grünsäure soll 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten, als die grünige.

8) Manihotsäure (Manioksäure, *acide manihotique*).

[Destillirt man den aus der Maniokwurzel (von *Janipha* oder *Jatropha Manihot* s. d.) ausgepressten Saft, scheidet von dem Destillationsrückstande das coagulirte Eiweiss ab und verdunstet zur dünnen Extractconsistenz, so setzen sich in der Ruhe krystallinische Körner von manihotsaurer Magnesia ab. Man löst diese in Wasser, fällt durch Barythydrat und zersetzt den manihotsauren Baryt durch Schwefelsäure. Durch Verdunstung der Flüssigkeit im *Vacuo* erhält man feine, scharf sauer schmeckende, in der Wärme schmelzende, in Wasser und Alkohol lösliche Prismen. Die Säure giebt mit Natron und den alkalischen Erden körnige krystallinische, schmelzbare, nicht gütige Salze, deren Lösungen Eisen-, Blei- und Kupfersalze nicht fällen, mit salpetersaurem Silber aber einen schnell schwarz werdenden Niederschlag geben.]

9) Kaffeesäure (aromatische Kaffeesäure, *acidum coffeicum*, *acide caffeique*, *caffaic acid*).

Wenn man, nach PFAFF, Kaffeedecoct mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupsconsistenz abdampft und mit Alkohol vermischt, so löst der Alkohol eine dem Kaffee eigenthümliche Gerbsäure auf, während Kaffeesäure ungelöst bleibt, aber gemengt mit mehreren kaffeesauren Salzen. Kochendes Wasser löst nur die freie Säure auf und lässt ein grünes Gemenge kaffeesaurer Salze zurück. Die Kaffeesäure bildet ein weisses, in Wasser lösliches in Alkohol unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen den eigenthümlichen Geruch des gebrannten Kaffees ausstösst. Die Lösung reagirt sauer, sie wird von Alkalien gebräunt, von Barytwasser und Kalkwasser gelb gefärbt, von Quecksilbersalzen und essigsaurem Blei nicht gefällt; Eisensalze werden von ihr nicht gefärbt. Eiweisslösung wird gefällt, aber die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nicht grün. Die Salze der Säure sind rein braun. Nach einer Analyse der wahrscheinlich nicht reinen Säure besteht sie aus 29,1 C, 6,9 H, 64,0 O.

10) Kaffeegerbsäure (*acidum coffeo-tannicum*, *acide tannocaffeique*, *tanno-caffaic acid*).

Man erhält diese Säure durch Abdampfen der oben erwähnten alkoholischen Lösung als dunkelbraune, sauer und adstringirend -- nicht bitter -- schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse. Ihre selbst sehr verdünnte Lösung wird durch Eisensalze grün gefärbt und bei einiger

Concentration auch gefällt Kupferoxyd-Ammoniaklösung wird pistaciengrün gefärbt. Leimlösung und Brechweinsteinlösung werden nicht gefällt, aber Eiweisslösung und die im letzteren Falle über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit färbt sich allmählig grün. Alkalien färben sie rothbraun, kohlen-saure Alkalien grünlich, Kalkwasser und Barytwasser geben gelbe Niederschläge. Quecksilbersalze geben einen grauen, später fleischroth werdenden Niederschlag. Chlorgold wird reducirt, Sublimat nicht verändert *).

11) Verschiedene Säuren, welche theils nur durch unvollständige Notizen bekannt, theils fälschlich für eigenthümlich gehalten worden sind.

a) Ahornsäure, von SCHERER als Kalksalz in *Acer campestre* angegeben, scheint nur Aepfelsäure zu sein.

b) Anemonensäure, in *Anemone pratensis* und *vulgaris*, wahrscheinlich erst Zersetzungsprodukt des ätherischen Oeles, ist nach GRASSMANN und SCHWARTZ ein geruchloses, schwach sauer schmeckendes, sauer reagirendes, in Wasser schwer, in Weingeist gar nicht lösliches, nicht flüchtiges Pulver, welches von Salpetersäure gelb, von Schwefelsäure braunroth gefärbt, von Kali zum Theil mit Pomeranzenfarbe gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt wird.

c) Atropasäure, schon von PESCHIER vermuthet, hat RICHTER neuerdings wieder aus der ammoniakalischen Mutterlauge des nach seiner Methode dargestellten Atropins durch Sättigung mit Kali, Behandlung mit Thierkohle, Abdampfen und Zersetzen des Kalisalzes mittels Schwefelsäure in langen, zugespitzten, flüchtigen Krystallen erhalten, deren Lösung Eisenoxydsalze nicht fällt. Die Menge war zu gering, um über die Eigenthümlichkeit zu entscheiden.

d) Coccogninsäure ist nach GOEBEL in dem Samen von *Daphne Gnidium* enthalten; sie bildet farblose, vierseitige Prismen von säuerlich kühlendem Geschmacke, welche in Wasser und Alkohol löslich sind und deren Lösung Kalkwasser, Eisenvitriol, Barytsalze und Kupferoxydsalze nicht fällt.

e) Coniinsäure (Coniunsäure) soll nach PESCHIER und TROMMSDORFF in *Conium maculatum* vorkommen. Sie krystallisirt pyramidalisch, hat einen eigenthümlichen Nachgeschmack, löst sich in Wasser, giebt mit Kali ein krystallinisches Salz, mit Kalkwasser einen im Ueberschuss der Säure

*) Ueber den muthmasslichen Antheil, welchen diese Säuren an den Eigenschaften des Kaffees haben, wird später die Rede sein.

löslichen Niederschlag, fällt Baryt-, Blei- und Quecksilbersalze, aber nicht salpetersaures Silber.

f) Daturasäure, nach PESCHIER in *Datura Stramonium* enthalten, bildet rhombische, in Wasser lösliche Krystalle, giebt mit Kali und Natron krystallinische Salze, fällt Kalk-, Mangan-, Eisen- und Kupfersalze nicht, aber Baryt-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalze.

g) Delphinsäure HOFSCHLAEGER'S, aus dem *Semen Staphidis agriae*, soll prismatische, zugespitzte, blendend weisse, in mässiger Hitze flüchtige Nadeln bilden und emetisch wirken.

h) Evonymussäure. Die Samen der Beeren von *Evonymus europaeus* enthalten ein fettes Oel, aus welchem durch Verseifung eine eigenthümliche flüchtige Säure erhalten wird, die nicht weiter untersucht ist.

i) Gingkosäure. Die nach PESCHIER in den Früchten von *Ginkgo biloba* angeblich enthaltene eigenthümliche Säure scheint nur unreine Gallussäure zu sein.

k) Guajaksäure. Aus der Guajakinctur will RICINI durch Vermischung mit Wasser, Abscheidung des ausgefallten Harzes, Sättigung mit Magnesia, Verdunsten und Zersetzen mittels Schwefelsäure einen Niederschlag erhalten haben, aus welchem Alkohol eine eigenthümliche, in Nadeln krystallisirende Säure ausziehe, welche der Benzoësäure ähnlich sei.

l) Gummisäure (*gummic acid*) nennt THOMSON die von SIMONIN durch Behandlung einer Gummiauflösung mit Chlorgas erhaltene Säure, welche mit Kalk ein neutrales auflösliches und ein basisches unlösliches Salz giebt, in Wasser gut, in stärkerem Alkohol wenig löslich, aber noch nicht weiter untersucht ist.

m) Igasursäure, Strychnossäure (*acidum igasuricum s. strychnicum*). Nach PELLETIER und CAVENTOU ist das Strychnin in der *nux vomica*, *faba St. Ignatii* u. s. w. an eine eigenthümliche Säure gebunden, der man obigen Namen gab. Ihre Eigenschaften kommen jedoch so mit der Milchsäure überein, dass BERZELIUS nicht ansteht, beide für gleich zu halten. WINKLER hielt sie für unreine Gallussäure. Man erhält sie durch Behandlung der mit Aether erschöpften Ignatiushohnen mittels Weingeist, Abdampfen des Auszugs, Kochen des Rückstandes mit Wasser und Magnesia, Behandlung der Masse mit kaltem Wasser und mit Alkohol und Kochen des ungelöst Gebliebenen mit vielem Wasser. Die so erhaltene Lösung von igasursaurer Magnesia wird durch Bleizucker gefällt und das Bleisalz wie gewöhnlich zersetzt. Die Säure bildet einen bräunlichen Syrup, in welchem kleine, harte, krystallinische Körner sich auscheiden, ist in Alkohol und Wasser löslich, bildet mit den Alkalien lösliche Salze, welche Eisen-, Silber- und Quecksilbersalze nicht, aber Kupfersalze grünlichweiss fallen.

n) Kermesbeerensäure; die von BRACONNOT in den Stengeln und Beeren der *Phytolacca decandra* aufgefundenene Säure scheint Aepfelsäure zu

sein und der Umstand, dass sie Kalkwasser fällt, von einer Verunreinigung abzuhängen.

o) Maulbeersäure, deren Kalksalz nach Klaproth aus den Samen von *Morus alba* ausschwitzen soll, ist nach TüNNERMANN nichts als Bernsteins.

p) Menispermensäure; BOULLAY hat sich bemüht zu zeigen, dass in den Kokkelskörnern eine eigenthümliche Säure enthalten sei, welche sich bei Verdunstung der alkoholischen, vom *Picrotoxin* getrennten Mutterlange krystallinisch absetze, geschmacklos sei, Lakmus röthe, sich in Wasser schwer löse und mit den Alkalien krystallisirbare Salze gebe. Weder CASASECA noch PELLETIER und COUERBE habe diese Säure finden können, wohl aber fette Säuren, Aepfelsäure und verschiedene Salze.

q) Opiumsäure, ölige. In dem erschöpften Opiummarke ist nach PELLETIER eine gelbliche oder bräunliche, fettige, in Alkohol lösliche, sauer reagirende Säure vorhanden, welche mit Kali und Natron wahre Seifen giebt und aus 72,4 C, 11,8 H, 15,8 O bestehen soll. Von einer anderen Säure des Opiums, an welche das Narotin gebunden zu sein scheint, wird beim Narcotin die Rede sein.

r) Senfsäure; nach neueren Beobachtungen von SIMON soll man durch Behandlung des ätherischen Extractes des weissen Senfsamens mit Wasser doch eine Säure erhalten, welche krystallisationsfähig ist, auf Eisen wie Schwefelblausäure und Sulfoinapisin wirkt, aber von jener dadurch, dass sie nicht flüchtig ist, von diesem dadurch, dass sie von Alkalien nicht gelb gefärbt wird, unterschieden sein soll. Mehr über diesen Gegenstand beim Senföl.

s) *Smilaxsäure* (*acidum smilaxpericum*.) Nach GARDEN ist in der Wurzel von *Smilax aspera* (*Nanari*) eine flüchtige, krystallinische, stechend riechende und schmeckende Säure enthalten, welche bei 40° schmilzt, bei 75° raucht und noch unter 100° sich verflüchtigt. Sie ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen leicht löslich; röthet Lakmus schwach; schießt aus der alkoholischen Lösung in 4seitigen Prismen an. In Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe, mit den Alkalien giebt sie krystallisirbare Salze.

t) Solansäure, Nach PESCHIER enthalten verschiedene Solanumarten eine krystallisirbare Säure, welche ebenfalls krystallisirbare Salze giebt und Kalk-, Baryt-, Eisen-, Zink- und Kupfersalze gar nicht, Blei-, Quecksilber- und Silbersalze wenig fällt. BAUR will kürzlich in den Kartoffelknollen eine neue Säure, *acide solanotuberique*, entdeckt haben.

u) Spiroylsäure. Diese von LOEWIG durch Behandlung des ätherischen Oels der *Spiraea ulmaria* erhaltene Säure scheint nach BERZELIUS Vermuthung Mekoninsalpetersäure (s. d.) zu sein. Uebrigens wird mehr von ihr die Rede sein im Zusammenhange mit den übrigen von LOEWIG aus jenem Oele dargestellten Verbindungen.

v) Stocklacksäure (Lacksäure). JOHN hat aus dem Stocklack oder Schellack, durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser, Abscheidung des Harzes, Verdampfung der Flüssigkeit, Ausziehung mittels Aether, Wiederauflösung des bei Verdampfung des letzteren bleibenden Rückstandes in Wasser, Fällung mit Bleizucker und Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eine Säure von folgenden Eigenschaften gewonnen: Sie krystallisirt in Körnern, wird an der Luft feucht, schmeckt sauer, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; fällt Kalk- und Barytsalze nicht, aber Blei-, Quecksilber- und Eisenoxydsalze weiss, giebt mit Alkalien und Kalk zerfliessliche, in Alkohol lösliche Salze.

w) Tanacetsäure. Nach PESCHIER ist in den Blüten von *Tanacetum vulgare* eine nadelförmig krystallisirende, in Wasser lösliche, mit Alkalien prismatische Salze gebende, die Salze von Baryt, Kalk, Blei, Zink, Quecksilberoxydul, Kupfer und Silber fällende Säure enthalten.

x) Veilchensäure ist nach PERETTI in der *Viola odorata* enthalten. Bildet farblose, etwas bittere, seidenglänzende Prismen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, giebt gelbe Salze. Das Eisensalz und das Silbersalz sind auflöslich.

y) Virginische Säure (*acide virginique*.) Diese noch problematische, flüchtige, scharf riechende und schmeckende, gelbroth gefärbte, fette Säure soll nach QUEVENNE in der *Polygala Senega* enthalten sein, sich in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Lösung fällt Eisenoxydsalze grau mit rosenrother Färbung der Flüssigkeit, Bleiessig weiss.

z) Wermuthsäure. BRACONNOT giebt an, dass in *Artemisia absinthium* eine nicht krystallisirbare, hygroskopische, sehr sauer und etwas bitter schmeckende Säure vorhanden sei, welche Kalk- und Barytwasser fälle, aber nicht Blei- und Silbersalze. Letzteres thut jedoch die Lösung des krystallisirbaren Ammoniaksalzes.

tz) *Acide kalisaccharique*, nach PELIGOT durch Einwirkung von Kali auf Zucker entstehend, ist noch problematisch s. unter Zucker*).

Ausser den hier aufgeführten Säuren giebt es noch mehrere, welche wir aber, als eigentlich nur im Zusammenhänge anderer Verbindungsreihen von Wichtigkeit, an anderen Orten abhandeln werden. So die Ampelsäure (*acide ampelique*) LAURENT'S, und die Brandsäure und Gelbsäure

*) Die von TOZZEN angebliche in *Rhus glabra* und *Sambucus canadensis* aufgefundenene Sumachsäure ist ganz verschollen und über die nach SCHLIPPE'S Angabe im Holzessig vorhandene, der Essigsäure sehr nahe verwandte Säure (bis jetzt ohne Namen) wird das wenige bekannte bei den Produkten der trockenen Destillation erwähnt werden.

UNYERDORBENS so wie die bereits oben erwähnte Chlorophenisinsäure und Chlorophenesinsäure) bei den Produkten der zerstörenden Destillation, die Nelkensäure bei dem Nelkenöl, die Aldehydsäure (acetylige Säure) und die problematische Pteleylsäure an den gehörigen Stellen unter den vom Alkohol und Holzgeist abzuleitenden Verbindungen. Endlich hat man mehrere Stoffe Säuren genannt, welche höchst wahrscheinlich, zum Theil gewiss, diesen Namen nicht verdienen und daher an andere Orte verwiesen werden müssen. So gehören die Anchusa-säure, die Chloroxylinsäure DOEBEREINER'S, die Rhabarbersäure (*Rhein*), die Vulpulinsäure BEBERT'S — wahrscheinlich auch die Aloë-säure RUNCE'S — unter die Farbstoffe als Alkaannaroth, Holzgrün, Parmelgelb, Rhabarbergelb, Aloëpurpur. Viele Harze hat man mit den Namen von Säuren belegt (z. B. Pininsäure, Sylvinsäure, Copahusäure, Colopholsäure, Fichtensäure, Tannensäure u. s. w.), ohne dass man sich deshalb bewogen fühlen könnte, sie an einem andern Orte abzuhandeln. Den reducirten Indig hat DOEBEREINER ohne Grund Isatinsäure genannt. Auch wird es gewagt sein, mehrere dem Säuren allerdings nahe stehende extractive Stoffe, welche THOMSON als Säuren aufführt, geradezu unter diese zu stellen. Hieher gehören ausser den schon erwähnten Santonin und Smilacin (Parillinsäure BATKA'S), noch der Schillerstoff (Aesculin von BERZELIUS, THOMSON'S *Bicoloric acid*), das Senegin und Saponin sammt den durch Einwirkung der Alkalien auf sie entstehenden schwachen Säuren Polygalasäure QUEVENNE'S und Saponinsäure (Aesculinsäure THOMSON'S), ferner das Gentisin LECONTE'S (Gentisinsäure THOMSON'S), die Pikrotoxinsäure und Unterpikrotoxinsäure COVERBE'S (*Picrotoxin*), das Corniin von GEIGER (THOMSON'S *cornic acid*). Alle diese Stoffe werden wir in einer besonderen Gruppe vereinigen. Endlich ist es wohl nach MULDER'S neueren Untersuchungen nicht mehr möglich die Pectinsäure oder Gallertsäure als eigentliche Säure aufzuführen; von ihr wird beim Pflanzenschleim gehandelt werden. Unter den ätherischen Oelen giebt es einige, der Verbindung mit Basen fähige, welche sich theoretisch als Analoga der sogenannten Wasserstoffsäuren betrachten lassen, von Einigen auch Säuren genannt worden sind. Ein Aehnliches gilt von manchen Verbindungen organischer Radikale mit Salzbildern. Alle diese Körper können wir so wenig, als Zucker, Stärkmehl und andere, zwar mit Basen verbindbare, aber sonst keine Charaktere einer Säure an sich tragende Stoffe unter die Säuren stellen, wenn sie gleich bei weitester Ausdehnung des Begriffes der Säure dahin gehören mögen. Unter diese Stoffe ist auch die Cerainsäure von HESS zu zählen, von welcher beim Wachs die Rede sein wird.]

Capitel V.

Zusammengesetzte Säuren.

[Eigentliche zusammengesetzte Säuren, in dem Sinne, wie wir sie aus der anorganischen Chemie kennen, nämlich förmliche Verbindungen zweier Säuren, kommen — seit die wahre Natur der Benzoëschwefelsäure ermittelt ist, in diesem Abschnitte nicht vor; es ist sogar nicht wahrscheinlich, dass solche in der organischen Chemie existiren. Wenigstens bedürfen die angeblichen Verbindungen der Margarinsäure, Stearinsäure u. s. w. mit Schwefelsäure, welche man nie isolirt hat, noch einer Untersuchung ihrer wahren Natur. Dagegen kommen viele Verbindungen nicht saurer organischer Radikale mit Säuren vor, die sich als Säuren verhalten. Diese Verbindungen lassen sich aus verschiedenen Gesichtspunkten betrachten. Zuerst nämlich sind sie entweder solche, die wirklich durch Einwirkung derjenigen Säure auf eine organische Verbindung entstanden sind, welche man nachher als ganz oder zum Theil in der zusammengesetzten Säure anwesend annehmen muss, oder solche, welche, auf anderem, zum Theil uns unbekanntem Wege entstanden, nur in Folge der Zersetzung, welche sie erleiden und vermöge theoretischer Spekulation als zusammengesetzte Säuren betrachtet werden. So würden im Sinne Derjenigen, welche das Zerfallen eines Körpers in der Hitze in Kohlensäure und einen anderen Körper als Zeichen seiner zusammengesetzten Natur betrachten, viele der schon abgehandelten Säuren und der noch folgenden indifferenten Stoffe, zusammengesetzte Säuren darstellen, so z. B. die Benzoëssäure — Benzinkohlensäure, die Hippursäure — Benzamid-Fumarsäure, die Stearinsäure — Stearin-Kohlensäure u. s. w. Diese Fälle lassen sich ins Unendliche vervielfachen; wir müssen aber in dieser Hinsicht auf die einzelnen Körper verweisen, welche man einer solchen Ansicht für zugänglich hält — zumal da man diese Körper noch in keinem System wirklich als zusammengesetzte Säuren aufgeführt hat. In diese Classe gehören ferner einige Körper, welche mit grösserer Wahrscheinlichkeit für zusammengesetzte Säuren gelten, z. B. die Mandelsäure (Benzoylwasserstoff-Ameisensäure), die einfachen Fette als saure Verbindungen der Fettsäuren mit dem Glycerin, analog den bald zu erwähnenden Verbindungen des Aethers mit den Säuren. — Wichtiger sind diejenigen zusammengesetzten Säuren, welche durch Einwirkung von Säuren auf organische Stoffe entstehen. Hier ist nun zunächst wieder ein doppelter Fall zu unterscheiden. Entweder die einwirkende Säure verbindet sich geradezu mit dem organischen Stoffe in der Art, dass dieser letztere aus der Verbindung wieder abscheidbar ist, aber

die einwirkende Säure die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verliert oder mit anderen Worten zur Hälfte durch den organischen Körper gesättigt erscheint. Dieser Fall ist dem, was in der anorganischen Chemie bei Bildung saurer Salze geschieht, so analog und die Verbindungen der hierher gehörenden Säuren gleichen den Doppelsalzen so, dass man, trotz mancher Einwendungen, die sich allenfalls gegen diese Ansicht machen liessen, es jedenfalls für das Einfachste halten muss, diese zusammengesetzten Säuren wie saure Salze zu behandeln. Damit eine zusammengesetzte Säure mit Sicherheit hierher gerechnet werden könne, muss sie bei ihrer Verbindung mit Basen ein Atom Wasser abgeben. Bezeichnen wir nämlich die Säure mit Ac , den organischen Stoff mit R und eine Base mit RO , so ist die allgemeine Form dieser Säuren $Ac R + Ac Aq$ und ihrer Salze $Ac R + Ac R O$. Hierher gehören alle Verbindungen der sogenannten Aetherarten mit Säuren, die Glycerinschwefelsäure, die Censchwefelsäure, die Zuckerschwefelsäure, die Benzoylwasserstoff-Ameisensäure, vielleicht die oben erwähnten Fette; nach DUMAS neueren Untersuchungen auch die Indigschwefelsäure; endlich aus der Kategorie der Schwefelsalze die Xanthogensäure und das Mercaptan. — Im anderen Falle tritt eine Reaction zwischen der Säure und dem organischen Stoffe ein und man erhält eine Säure, aus welcher sich der organische Stoff ohne Zersetzung nicht wieder abscheiden lässt, also offenbar in einer veränderten Gestalt vorhanden ist. Hierbei ändert sich nun entweder die Sättigungscapacität der Säure nicht, oder sie vermindert sich auf die Hälfte. Im ersteren Falle, wohin z. B. die Benzoëschwefelsäure und Benzinschwefelsäure gehören, lässt sich annehmen, dass die Säure unverändert in der Verbindung vorhanden und nicht zur Hälfte von dem organischen Stoffe (der sich hier also nicht als Base verhält) gesättigt sei, im zweiten sprechen alle Verhältnisse dafür, dass auch die Säure eine Veränderung erlitten habe und z. B. die Schwefelsäure in Unterschwefelsäure, die Salpetersäure in salpetrige Säure oder die Mittelstufe N_2O_4 übergegangen sei. Man hat nun aber neuerdings nachgewiesen, dass die Benzoëschwefelsäure in der That Unterschwefelsäure enthalte und die Benzinschwefelsäure theoretisch eine ähnliche Betrachtung zulasse. Somit liesse sich denn ziemlich allgemein annehmen, dass in den zusammengesetzten Säuren dieser zweiten Kategorie überhaupt weder der organische Stoff, noch die Säure mehr so vorhanden sind, wie sie vor der Verbindung waren. Charakteristisch für diese ganze Classe von Säuren ist, dass man das organische Radikal nicht abzuscheiden vermag und dass die Sättigungscapacität der ganzen Menge jener Säure entspricht, welche man als vorhanden annehmen kann. Die meisten dieser Säuren entstehen durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure und der Salpetersäure auf organische Stoffe; so durch erstere die Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure), die Naphthalinunterschwefelsäure und ihre Verwandten, die Benzoëunterschwefelsäure, die

Benzinschwefelsäure, die verschiedenen Indigschwefelsäuren, höchst wahrscheinlich auch die Holzschwefelsäure und die hypothetischen Margarins- und Oleinschwefelsäuren u. s. w.; durch letztere die Indigsalpetersäure, Pikrinsalpetersäure, Hämatinsalpetersäure, Meconinsalpetersäure und vielleicht mehrere der durch LAURENT entdeckten Produkte von Einwirkung der Salpetersäure auf Produkte der zerstörenden Destillation. Die Brombenzoësäure und die durch Einwirkung von Platinchlorid auf Aether entstehenden Verbindungen gehören gewissermassen auch hieher, ohgleich erstere mehr für sich dasteht. — Von allen hier aufgeführten Säuren werden wir (von THOMSON abweichend) nur die wenigsten hier abhandeln. Die Säuren der ersten Kategorie scheiden von selbst aus, in sofern wir sie als saure Salze betrachten und daher bei den entsprechenden Aetherarten abhandeln müssen. Die Säure der zweiten Kategorie dagegen sind offenbar wahre Säuren, aber durch den in alle Salze mit übergehenden organischen Körper in ihren Eigenschaften modificirt. Wir werden daher nur diejenigen von ihnen hier abhandeln, deren Verständniss recht gut ausser dem Zusammenhange mit dem zu Grunde liegenden organischen Stoffe möglich ist; nämlich die Benzoëunterschwefelsäure, die Brombenzoësäure und die vier erwähnten durch Salpetersäure entstandenen Säuren. Um indessen doch wenigstens eine Uebersicht der bis jetzt angenommenen zusammengesetzten organischen Säuren zu geben, folge zunächst ein Verzeichniss derselben mit Angabe der Abschnitte, wo man ihre nähere Beschreibung zu suchen hat.

A) Zusammengesetzte Säuren der ersten Kategorie.

a) Verbindungen des Aethers (Aethyloxyd's) sämmtlich in dem Capitel vom Weingeist zu suchen:

- 1) Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure, THOMSON'S *althionic acid*, saures schwefelsaures Aethyloxyd, *acidum vino-sulphuricum*).
- 2) Aetherphosphorsäure, (Phosphorweinsäure, saures phosphorsaures Aethyloxyd).
- 3) Aetherarseniksäure (Arsenikweinsäure, saures oxalsaures Aethyloxyd).
- 4) Aetheroxalsäure (Oxalweinsäure, saures oxalsaures Aethyloxyd).
- 5) Aetherkohlenensäure, nur im Kalisalze bekannt.
- 6) Aetherweinsäure (Weinsteinweinsäure, saures weinsaures Aethyloxyd).
- 7) Aethertraubensäure (saures traubensaures Aethyloxyd).
- 8) Aetherkamphersäure (Kampherweinsäure, saures kamphersaures Aethyloxyd).
- 9) Xanthogensäure (Aethyloxyd-Bisulfocarbonat).

- 10) Mercaptan (Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl).
- b) Verbindungen des Holzäthers (Methylenhydrats, Methyloxyds), sämmtlich im Capitel vom Holzgeist zu suchen.
- 11) Methylen Schwefelsäure (Holzätherschwefelsäure, saures Schwefelsaures Methyloxyd).
- 12) Methylenweinsäure (Holzätherweinsäure, saures weinsaures Methyloxyd).
- 13) Methylenmercaptan (Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl).
- c) Verbindungen des Mesityloxyds (Aether des Essiggeistes), im Capitel vom Essiggeiste zu suchen und z. Th. in Hinsicht ihrer Constitution noch problematisch.
- 14) Mesitylen Schwefelsäure.
- 15) Mesitylendoppelschwefelsäure.
- 16) Mesitylen-unterphosphorige Säure.
- 17) Mesitylen-Phosphorsäure.
- d) Problematische Verbindung des Kartoffel Fuselöläthers.
- 18) Amilenschwefelsäure von CAROURS s. unter Fuselöle.
- e) Verbindungen des Glycerins, im Capitel von den fetten Oelen zu suchen.
- 19) Glycerin Schwefelsäure.
- 20) Stearin (Glycerinstearinsäure).
- 21) Margarin (Glycerinmargarinsäure).
- 22) Olein (Glycerinölsäure).
- 23) Cocin (Glycerincocinsäure).
- 24) Elaïdin (Glycerinelaïdinsäure).
- 25) Palmin (Glycerinpalminsäure).
- f) Verbindung des Wallrathäthers mit Schwefelsäure, streng genommen in die animalische Chemie gehörig;
- 26) Cetenschwefelsäure.
- g) Problematische Verbindungen des Zuckers;
- 27) Zuckerschwefelsäure (*acide sulfosaccharique PELIGOT'S*) s. unter Zucker.
- h) Nach DUMAS die Verbindungen des Indigoradikals mit Schwefelsäure; s. unter Indig (Farbstoffe).
- 28) Indig Schwefelsäure und
- 29) Indig doppelschwefelsäure (Phönicin Schwefelsäure).
- i) Verbindung des Benzoylwasserstoffs mit Ameisensäure:
- 30) Formobenzoylsäure (Mandelsäure) s. unter Bittermandelöl. Vielleicht auch
- 31) Bittermandelölschwefelsäure.

B) Zusammengesetzte Säuren der zweiten Kategorie.

a) Durch Schwefelsäure gebildet:

1) Margarinschwefelsäure und 2) Oleinschwefelsäure, schon unter den fetten Säuren erwähnt, so weit sie bekannt sind.

3) Aethionsäure und 4) Isäthionsäure (Aetherunterschweifelsäure) s. unter Weingeist.

5) Elayschwefelsäure? s. unter Weingeist.

6) Naphthalinunterschweifelsäure (Naphthalinschwefelsäure).

7) Naphthinunterschweifelsäure.

8) Glutinunterschweifelsäure, s. sämmtlich unter Naphthalin (Produkte der trockenen Destillation.)

9) Holzschwefelsäure (*acide vegetosulfurique*) s. unter Holzfasern.

10) Benzinschwefelsäure (Benzidunterschweifelsäure) s. unter Bittermandelöl.

11) Benzoëunterschweifelsäure (Benzoëschwefelsäure) s. unten.

12—18) Vielleicht die verschiedenen Indigschwefelsäuren: Indigschwefelsäure, Indigyunterschweifelsäure, Flavinschwefelsäure, Viridinschwefelsäure, Fulvinschwefels., Rufinschwefels. Phönicinschwefels. s. Indig.

b) Durch Salpetersäure gebildet.

19) Indigsalpetersäure (Indigsäure, *acide anilique* von DUMAS).

20) Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure, Welters Bitter, *acide picrique* von DUMAS).

21) Hämatinsalpetersäure.

22) Mekoninsalpetersäure. S. sämmtlich weiter unten.

c) Durch Brom gebildet.

23) Brombenzoësäure s. unten.

d) Durch Platinchlorid gebildet:

24) Elaylplatinchlorür (Säure der ZEISE'schen Platinsalze) s. unter Weingeist.

Bei den immer fortgesetzten Untersuchungen über die innere Constitution der organischen Körper und über ihr Verhalten zu den Säuren, ist es wahrscheinlich, dass noch eine grosse Anzahl zusammengesetzter Säuren beider Kategorien theils schon existirt, theil noch gebildet werden wird und dass obiges Verzeichniss schon in diesem Augenblicke nicht mehr vollständig ist. Um so wichtiger ist es, die Nomenclatur dieser Säuren so einzurichten, dass der Name so viel als möglich so wohl die darin vorhandene Säure, als den Ursprung des organischen Radikals andeutet — wie man diess bereits bei einer grossen

Anzahl der aufgezählten Säuren durchgeführt sieht. — Wir gehen jetzt zu Beschreibung der wenigen Säuren des Verzeichnisses über, welche nicht in spätere Abschnitte verwiesen worden sind.]

1) Benzoëunterschwefelsäure (Benzoëschwefelsäure, (*acidum benzosulphuricum* s. *benzohyposulphuricum*, *acide benzosulphurique*, *benzosulphuric acid*)*.

Benzoësäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert auf und wird durch Verdünnung mit Wasser wieder ausgefällt. Bringt man sie aber, nach MITSCHERLICH, mit der Hälfte ihres Gewichts wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so verwandelt sich das Gemenge unter Wärmeentwicklung in eine zähe durchscheinende Masse. Verdünnt man diese nun mit Wasser und sättigt sie mit kohlen saurem Baryt, so fällt schwefelsaurer Baryt zu Boden, während benzoëschwefelsaurer Baryt aufgelöst bleibt und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Abdampfen nach vorgängigem Salzsäurezusatz ausgeschieden werden kann. Die erhaltenen Krystalle von saurem benzoëschwefelsaurem Baryt löst man in 20 Theilen kaltem Wasser, fällt durch Schwefelsäure den Baryt und dampft die Flüssigkeit so lange ab, bis sie bei $+150^{\circ}$ noch nicht siedet. Lässt man dann erkalten, so erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse von Benzoëschwefelsäure.

Die Säure bildet eine feste, krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zerfließt, sich bei 150° noch nicht zersetzt, auch durch concentrirte Salpetersäure nicht zersetzt wird. Mit Basen giebt sie zwei Reihen Salze, die sogenannten neutralen Salze enthalten 2, die sauren 1 Atom Basis auf das Atom Unterschwefelsäure, welches in der Säure vorhanden angenommen werden muss. Mit den Alkalien, Baryt, Magnesia, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd kann man krystallisirbare Salze darstellen. Das neutrale Kalisalz ist zerfließlich, das saure verwittert an der Luft. Das neutrale Barytsalz, welches man (s. oben.) zu Darstellung der Säure benutzt, giebt keine bestimmten Krystalle und verliert bei 100° Krystallwasser; es ist in Wasser löslich. Das saure Barytsalz, welches leicht krystallisirt und 9,6 p. C. Krystallwasser enthält, löst sich schwieriger auf.

[Man hielt die Säure früher aus 39,34 Benzoësäure, 56,26 Schwefelsäure und 4,4 Wasser bestehend, also = $C_{14}H_{10}O_3 + 2SO_3 + Aq$. Indessen haben neuere Analysen des sauren und neutralen Barytsalzes, des neutralen

*) THOMSON vermengt die Benzoëschwefelsäure mit der Benzinschwefelsäure; die erste Hälfte seines Artikels handelt, ohne den Unterschied anzugeben, nur von der letzteren. Anm. des Uebers.

Bleisalz und Silbersalz von FEHLING gezeigt, dass d'e von MITSCHERLICH angegebenen Verhältnisse der Elemente zwar richtig, aber die Constitution der Säure eine andere sei. Sie ist nämlich $= C_{14}H_2O_3 + S_2O_5 + 2Aq$, also eine zweibasische Säure, in welcher die Schwefelsäure als Unterschwefelsäure und die Benzoësäure auch nicht mehr als solche vorhanden ist. Diese Annahme erklärt alle Erscheinungen und das Auftreten zweier Reihen von Salzen vollkommen; sie wird als wahr bewiesen, dadurch, dass die Salze der Säure, mit Kali bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt, einen Rückstand geben, in welchem neben schwefelsauren Kali auch schwefligsaures Kali enthalten ist (Beweis für Unterschwefelsäure) und dass die wasserfreien neutralen Salze mit Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd sämmtlich $= C_{14}O_4O_3 + S_2O_5 + 2RO$ sind, d. h. die Elemente eines Atoms Wasser weniger enthalten, als nach der frühern Annahme nöthig war.]

2) Brombenzoësäure (*acidum bromobenzoicum, acide bromobenzoique, bromobenzoic acid*).

[Wenn man nach PELIGOT benzoësaures Silberoxyd auf passende Art der anhaltenden Einwirkung von Bromdämpfen aussetzt, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und man erhält ein Gemenge von Bromsilber und Brombenzoësäure, aus welchem man letztere durch Aether, Alkohol oder Holzgeist auszieht. Beim Verdunsten der Lösung bleibt sie als krystallinische, bei 100° schmelzende, bei 250° unverändert sublimirende, mit grünlicher Flamme brennbare, in Wasser wenig lösliche Masse zurück, welche von Chlor nicht zersetzt wird und aus 53,1 C, 2,8 H, 20,0 O, 24,1 Br besteht, also $= C_{14}H_2O_4Br$ ist, da in ihren Salzen die Base 4mal weniger Sauerstoff enthält, als die Säure*). Die alkalischen Salze sind leicht löslich, die Erdsalze und meisten Metallsalze schwer; das Eisenoxydsalz gar nicht. Das Bleisalz giebt schöne gelbe Krystalle. Aus den Lösungen dieser Salze wird der Brom nicht durch Silberlösung ausgefällt. Durch Erhitzung der Säure mit Kali oder Kalium erhält man jedoch Bromkalium.]

3) Indigsäure (Indigsalpetersäure, *acidum nitroanilicum, acide indigotique, nitroanilique, anilique; indigotic acid*).

[Indigo wird durch gelinde Erwärmung mit 2 Theilen Salpetersäure von 1,28 und 2 Th. Wasser lebhaft zersetzt. Nach Erkalten der Masse schwimmt oben auf eine harzige Substanz, aus welcher sich durch Aus-

*) Sie ist = Benzoësäure, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch Brom ersetzt und 1 Atom Sauerstoff neu hinzugekommen ist.

Anm. des Uebers.

kochen mit Wasser Indigsäure ausziehen lässt; man vereinigt diesen Auszug mit der übrigen sauren Flüssigkeit und dampft zur Krystallisation ab. Man erhält blassgelbe Nadeln von unreiner Indigsäure, welche man in Wasser auflöst und mit kohlen-saurem Bleioxyd digerirt. Der Niederschlag enthält Harz und Pikrinsalpetersäure an Bleioxyd gebunden, in Auflösung geht ein indigsäures Bleisalz. Eine kalt gesättigte Lösung des letztern in Wasser wird durch Salpetersäure zersetzt und so die ganz reine Säure abgeschieden. Die mittels Schwefelsäure aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure bedarf meist noch des Umkrystallisirens.

Die reine Säure bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln von schwach saurem, bitterem und adstringirendem Geschmacke, welche bei vorsichtiger Erhitzung ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren, bei schneller Erhitzung und durch trockene Destillation aber zum Theil zersetzt werden. Sie löst sich in 1000 Theilen kalten, in allen Verhältnissen kochenden Wassers. Die Lösung soll, wenn Wasser in *statu nascenti* mit ihr in Berührung kommt, kupferroth werden und braune Flocken absetzen. Sie reagirt sauer, fällt Leimlösung nicht, verändert Eisenoxydsalze nicht, röthet aber Eisenoxydsalze. Von Salpetersäure wird die Indigsäure in die folgende Säure umgeändert. Die Indigsäure treibt zwar die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und giebt mit Basen etwas bittere, gelbroth bis roth gefärbte und meist auflösliche und krystallisirbare Salze, welche beim Erhitzen allmählig ohne Luftentwicklung schwach detoniren — ihre Verwandtschaft ist aber doch so gering, dass es sehr schwer ist, bestimmt zusammengesetzte Salze zu erhalten. Deswegen ist man auch über ihre Zusammensetzung noch nicht ganz im Reinen. Nach BUFF besteht sie aus 49,24 C, 2,42 H, 7,22 N, 41,12 O; nach DUMAS aus 48,23 C, 2,76 H, 7,73 N, 41,28 O. BUFF hielt sie für $C_{15}N_2O_{10}$ (ohne Wasserstoff), BERZELIUS für $C_{24}H_4N_3O_{14} + Aq$, DUMAS endlich neuerdings, in Folge nicht angegebener Analysen des Silber- und Ammoniaksalzes, für $C_{14}H_8N_2O_9$. Letzteres wird sich $C_{14}H_8O_4 + N_2O_5$ oder $C_{14}H_8O_5 + N_2O_4$ schreiben lassen, je nachdem in der Säure Salpetersäure oder (nach COUERBE und Anderen) Untersalpetersäure in Verbindung mit dem vom Indig abgeleiteten organischen Radikale zu denken wäre. Wir kommen unter Indig noch einmal darauf zurück.]

4) Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure, Welters Bitter, Indigbitter, *acidum nitropicricum*, *acide carbazotique*, *picrique*; *carbazotic acid*.)

[Bei stärkerer Einwirkung einer mehr concentrirten Salpetersäure auf Indigo, Indigsäure und eine grosse Anzahl organischer Stoffe erhält man unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas eine Flüssigkeit, welche beim

Erkalten gelbe, glänzende Krystalle absetzt, die sich durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren reinigen lassen. Bei weniger guter Leitung der Operation entsteht nebenbei noch künstlicher Gerbstoff (s. d.) und Harz. Jener gelbe, bittere Stoff ist unter dem Namen des Welterschen Bitters in unreiner Gestalt längst als sehr allgemeines Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe bekannt. Um jene Krystalle noch mehr zu reinigen, löst man sie in Wasser, sättigt die Lösung durch kohlensaures Kali, lässt das Kalisalz mehrmals krystallisiren, löst es in wenig kochendem Wasser auf, setzt eine Säure zu und lässt erkalten. Beim Erkalten schießt die reine Säure an.

Die reine Säure krystallisirt in gelben, stark glänzenden, dreiseitigen Blättern oder Prismen von sehr bitterem Geschmacke. Sie ist schmelzbar, unverändert sublimirbar ohne Wasser abzugeben, an der Luft ohne Explosion entzündlich; dagegen explodirt sie beim Erhitzen mit Phosphor oder Kalium. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, so wie in Alkohol und Aether. Die tiefgelben Lösungen reagiren sauer. Von Chlor, Salzsäure und Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, von Schwefelsäure unverändert gelöst.

Nach LIEBIG, welcher sie Kohlenstickstoffsäure nannte, enthält die Säure keinen Wasserstoff sondern besteht aus 36,1 C, 16,7 N, 47,2 O = $C_{12}N_6O_{15}$. DUMAS fand aber 31,8 C, 1,4 H, 18,5 N, 48,3 O. Durch Analyse mehrerer Salze will Letzterer neuerdings die Formel $C_{12}H_4N_6O_{13}$ als die richtige erkannt haben. Da nun das Kalisalz dieser Säure bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat salpetersaures Kali liefert, so scheint es fast, als wenn sie eher in die erste Kategorie der zusammengesetzten Säuren gehöre, d. h. Verbindung eines abscheidbaren, organischen Radikals mit Salpetersäure — in Form eines sauren Salzes sei. Dieses Radikal würde = $C_{12}H_4N_2O_3$ und daher die krystallisirte Säure = $(C_{12}H_4N_2O_3 + N_2O_5) + (N_2O_5 + Aq)$ sein, was um 1 Wasseratom von der zuletzt angegebenen Formel DUMAS abweicht, aber mit dessen Analyse der freien Säure sehr gut übereinstimmt. In den Salzen ist das Wasseratom durch eine Base ersetzt. Die pikrinsalpetersauren Salze sind sehr gut characterisirt. Sie sind meist gelb, krystallisirbar, glanzend und explodiren bei rascher Erhitzung plötzlich und äusserst heftig — das Bleisalz sogar durch Stoss. Schwach, mehr durch Abbrennen, detoniren das Silber- und Quecksilbersalz. Sehr characteristisch ist das nur in 260 Theilen kalten Wassers lösliche, in gelben, vierseitigen glänzenden, Prismen krystallisirende Kalisalz, welches beim Anschliessen aus verdünnten Lösungen in reflectirtem Lichte ein roth und grünes Farbenspiel zeigt. Die Salze der anderen Alkalien sind leichter löslich. Man hat daher die Säure als Reagens auf Kali gebraucht, und zwar, da das Kalisalz in verdünntem Weingeist noch schwerlöslicher ist, als in Wasser, in der weingeistigen Lösung.]

5) Hämatinsalpetersäure (*acidum nitrohaematicum*).

[Wenn man, nach BERZELIUS, die vorige Säure mit schwefelsaurem Eisenoxydul, dann mit Wasser und Baryhydrat mengt und das Gemenge digerirt, so fällt Eisenoxyd zu Boden und ein blutrothes Barytsalz geht in Auflösung. Man entfernt durch Kohlensäure den Barytüberschuss, fällt durch Bleizucker und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas; die ganze Masse wird erhitzt und auf einem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat verdampft man zur Krystallisation.

Die Säure bildet kleine, braune, fast geschmacklose Körner, welche in der Wärme schmelzen und sich mit schwacher Detonation unter Zurücklassung einer ganz verbrennlichen Kohle und Entwicklung von Cyanammonium zersetzen. Sie löst sich schwer in Wasser mit gelber Farbe. Von Salpetersäure wird sie unverändert aufgelöst.

Die Salze sind braun, zuweilen mit grünem Metallglanz, in Auflösung blutroth, bitter, beim Erhitzen detonirend. Säuren scheiden die Hämatinsalpetersäure ab, wobei die rothe Lösung gelb wird.]

6) Meconinsalpetersäure (Meconinuntersalpetersäure, *acidum nitromeconicum s. hyponitromeconicum*).

COVERBE fand, dass Meconin (einer der im Opium vorhandenen Stoffe) von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe aufgelöst wird. Durch Abdampfen der Lösung in gelinder Wärme setzen sich ohne die geringste Entwicklung von salpetriger Säure gelbe Krystalle ab und zuletzt erstarrt die ganze Masse beim Erkalten zu solchen Krystallen. Man löst dieselben in kochendem Wasser und lässt sie durch Erkalten auskrystallisiren. Nochmalige Krystallisation aus heissem Alkohol stellt sie völlig rein dar.

Die reine Säure kryallisirt in langen, zarten, hellgelben, vierseitigen Prismen, welche bei 150° schmelzen, bei 190° zum Theil unverändert sublimiren. In grösserer Hitze zersetzt sich der unsublimirte Theil unter Bittermandelgeruch. Auf glühenden Kohlen verbrennt sie unter Verbreitung eines dem *Crataegus Oxyacantha* ähnlichen Geruches. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber, in Aether ohne Farbe; auch die wässrige und alkoholische Lösung werden durch Zusatz einiger Tropfen Aether farblos. Concentrirte Säuren lösen die Säure in der Wärme auf und beim Erkalten kryallisirt die Säure unverändert heraus. Diese Lösungen erscheinen bei Verdünnung mit Wasser farblos und setzen vollkommen weisse Prismen ab. Die Lösung der Meconinsalpetersäure fällt Eisensalze rothgelb, Kupfersalze hell-

grün, Mangan-, Kalk-, Quecksilber-, Blei- und Goldsalze gar nicht. Die Salze der Säure mit Alkalien sind leicht löslich und rothgelb; Säuren fällen die Meconinsalpetersäure unverändert heraus.

Nach COVERBE besteht die Säure aus 50,4 C, 3,9 H, 6,3 N, 39,4 O; sie ist also = $C_{20}H_{18}N_2O_{12}$ [oder wahrscheinlicher $C_{20}H_{18}N_2O_{11} + Aq.$] Wasserfrei wird man sie also $C_{20}H_{16}O_6 + N_2O_5$, oder $C_{20}H_{16}O_7 + N_2O_4$, oder $C_{20}H_{16}O_8 + N_2O_3$ schreiben können. BERZELIUS glaubt, dass die von LOEWIG durch Erhitzung des Oels der *Spiraea ulmaria* mit Salpetersäure entstehende gelbe Säure (Spiroylsäure), welche geruchlos und anfangs fast geschmacklos, schmelzbar, z. Th. sublimirbar, in Wasser (besser in heissem), Alkohol und Aether löslich ist, in gelben Prismen krystallisirt und mit Alkalien gelbe, durch Erhitzung detonirende Salze giebt — nichts als Meconinsalpetersäure sei. LOEWIG sagt, sie enthalte 51,18 C, 3,43 H und 45,39 O, ohne Stickstoff, welcher doch aus der detonirenden Eigenschaft der Salze hervorgeht. Da LOEWIG den Sauerstoff durch den Verlust bestimmte, so kann man dessen Menge füglich für die Summe des Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes ansehen und wird dann finden, dass LOEWIG'S Analyse der Formel der Meconinsalpetersäure recht gut entspricht.]

Anhang. Ueber die Unterscheidung der vorzüglichsten organischen Säuren.

Wenn gleich die charakteristischen Eigenschaften aller aufgeführten Säuren bereits angegeben worden sind, wird doch eine kurze Zusammenstellung der bestimmtesten Kennzeichen an diesem Orte von Nutzen sein. Man wird finden, dass in manchen Fällen diese Unterscheidung äusserst schwierig ist, wie denn überhaupt eine vollkommen sichere Unterscheidung der meisten organischen Säuren nur durch Elementaranalyse und Bestimmung der Sättigungscapacität möglich ist.

Die Eintheilung der Säuren, wie wir sie oben angegeben haben, ist auch hier wichtig.

1) Flüchtige Säuren, im Allgemeinen dadurch erkennbar, dass sie sich im freien Zustande verflüchtigen lassen, und wenn sie aus ihren Salzen durch andere Säuren ausgetrieben werden, in der Hitze ebenfalls in Dampfgestalt entweichen. Lassen diese Säuren bei ihrer Verflüchtigung einen Rückstand, so deutet diess auf eine Verunreinigung.

Essigsäure ist im freien Zustande leicht an ihrem Geruche und in ihren Salzen ebenfalls dadurch zu erkennen, dass beim Uebergiessen mit Schwefelsäure der Essigsäuregeruch erscheint. Die Essigsäure verändert die Auflösungen neutraler Eisenoxydsalze nicht, setzt man aber Ammoniak zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth — eben so verhalten sich die neu-

tralen essigsäuren Salze. Freie Säure, ausser Essigsäure, zerstört diese Farbe und Ammoniaküberschuss fällt das Eisenoxyd aus. Die Essigsäure fällt weder Eiweiss- noch Leimlösung, aber Chondrinlösung.

Die Ameisensäure ist theils ebenfalls an ihrem Geruche erkennbar, theils dadurch, dass sie und ihre neutralen auflöselichen Salze Gold-, Platin-, und Silberauflösungen unter Kohlensäureentwicklung reduciren; in Sublimatlösung entsteht ein Niederschlag von Calomel; Bleilösungen geben einen nadel förmigen Absatz von ameisensaurem Blei. Gegen Eisenoxydsalze verhält sich die Ameisensäure wie Essigsäure, aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickeln ihre Salze Kohlenoxydgas.

Die Milchsäure unterscheidet sich von der Essigsäure durch ihre Geruchlosigkeit, daher auch ihre Salze mit Schwefelsäure keinen Geruch entwickeln, ferner dadurch, dass sie mit Zinkoxydsalzen einen krystallinischen Niederschlag giebt und Eiweisslösung fällt.

Oxalsäure ist von allen anderen organischen Säuren dadurch unterschieden, dass ihr Ammoniaksalz Kalksalze augenblicklich weiss und pulverförmig fällt, ferner dadurch, dass ihre mit Salpetersäure versetzte Lösung mit basisch essigsäurem Blei einen in Salpetersäure unauflöselichen, also nicht wieder verschwindenden Niederschlag (ein Doppelsalz von oxalsaurem und salpetersäurem Bleioxyd) giebt.

Bernsteinsäure und Benzoësäure unterscheiden sich gemeinschaftlich von anderen flüchtigen Säuren durch die Eigenschaft, Eisenoxydsalze für sich unvollständig, aber nach vorheriger Sättigung mit Ammoniak oder als Ammoniaksalz vollständig zu fällen. Untereinander sind sie allenfalls dadurch zu unterscheiden, dass die Bernsteinsäure sich nie ohne allen Rückstand verflüchtigt, dass bernsteinsaures Ammoniak Kupfersalze grün, Kobaltsalze erst nach längerer Zeit roth fällt, während benzoësäures Ammoniak Kupfersalze aschfarbig, Kobaltsalze sogleich weiss, nur wenig röthlich fällt. Die Benzoësäure wird aus ihren nicht zu verdünnten alkalischen Lösungen von Säuren ausgefällt. Sind die Säuren so unrein, dass die Flüchtigkeit nicht mehr als Zeichen dienen kann, vielleicht auch die Fällung des Eisenoxyds verhindert wird, so muss man zu genauerer Untersuchung seine Zuflucht nehmen. Hier kann unter anderm dienen, dass die Bernsteinsäure Chromsäure nicht reducirt, wie die Weinsäure — überhaupt die Abwesenheit der charakteristischen Zeichen der hauptsächlichsten nicht flüchtigen Säuren.

2) Nicht flüchtige Säuren.

Äpfelsäure, Traubensäure, Citronensäure und Weinsäure werden unterschieden durch ihr Verhalten zu Kalkwasser. Setzt man nämlich zu einer wässerigen Auflösung der fraglichen Säuren Kalkwasser in Ueberschuss, so wird sogleich ein Niederschlag entstehen, wenn Weinsäure oder Traubensäure vorhanden war; war es erstere, so löst er sich durch Zu-

salz von etwas Salmiaklösung wieder auf, was der traubensaure Kalk nicht thut. Citronensäure und Aepfelsäure geben in der Kälte keinen Niederschlag, erstere aber, wenn man erhitzt; letztere auch dann nicht. Weinsäure fällt schwefelsauren Kalk nicht, aber Traubensäure. Weinsäure reducirt Chromsäure zu Chromoxyd.

Von Kalkwasser nicht gefällt werden auch Equisetsäure und Fumarsäure; erstere aber durch Barytwasser, beide durch Bleizucker krystallinisch — aber das fumarsaure Bleioxyd löst sich beim Erhitzen wieder auf.

Zuckersäure wird durch Kalk- und Barytwasser nicht gefällt, aber durch Bleizucker flockig.

Die Gerbsäure erkennt man durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen, Leimlösung und Brechweinstein.

Gallussäure ist von ihnen dadurch bestimmt unterschieden, dass sie Leimlösung nicht fällt, so wie auch die Lösungen der Alkaloide.

Mekonsäure und ihre Brenzsäuren, so wie Brenzgallussäure färben Eisenoxydsalze roth. Ihre gegenseitige Unterscheidung ist nur durch vollständige Prüfung der Eigenschaften möglich.

3) Die fetten Säuren sind durch ihre Leichtschmelzbarkeit und ihre Eigenschaft mit Alkalien schäumende Auflösungen zu geben, im Allgemeinen leicht zu erkennen; sehr schwer ist aber die Unterscheidung der einzelnen.

In Bezug auf die seltener vorkommenden organischen Säuren müssen wir auf die Beschreibung einer jeden verweisen.

Zweite Classe.

Pflanzenalkaloide.

[Die wichtige Classe der Pflanzenbasen d. h. derjenigen Pflanzenstoffe, welche sich in ihren Eigenschaften unzweifelhaft den Alkalien anschliessen, besteht überhaupt erst seit 1816, wo SERTURNER zuerst die alkalische Natur des von ihm im Opium aufgefundenen Morphins nachwies. Man hat zwar seit dieser Zeit eine nicht unbedeutliche Anzahl unzweifelhafter und eine noch grössere Menge zweifelhafter Alkaloide aufgefunden, wahrscheinlich aber kennen wir nur den geringsten Theil der wirklich existirenden Pflanzenbasen, so wie wir auch noch keinesweges über die wahre Natur derselben ins Reine sind. Diess letztere ist in so fern unangenehm, als es unter den Pflanzenstoffen nicht wenige giebt, welche einer Verbindung mit Säuren fähig sind,