

Als Resultate von 16 Analysen ergeben sich folgende Schwankungen: Das Maximum des Wassergehaltes beträgt in 1000 Thln. 967,9, das Minimum 871,0. — Das Maximum des Eiweißgehaltes (in 11 Analysen) 60,53 — das Minimum 19,32. Das Maximum des Fettgehaltes 36,01 — das Minimum sinkt herab auf eine Spur. Diese Verschiedenheiten, die wahrscheinlich noch größer seyn können, als die bisherigen Untersuchungen angeben, rühren ohne Zweifel von der Verschiedenheit der genossenen Nahrungsmittel her.

Von den chemischen Veränderungen, welche der Chylus bei seiner allmäligen Umwandlung in Chymus und bei seinem Fortschreiten durch die Milchgefäße und den *Ductus thoracicus* erleidet, kann erst bei der Betrachtung der Verdauung die Rede seyn. VI.

Cider (*Cidre*) wird in Frankreich der aus Aepfeln bereitete Wein genannt. S. Wein und Gährung.

Cicutin. — Durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln von *Cicuta virosa*, Maceriren des Rückstandes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destillation der erhaltenen, etwas eingedampften Flüssigkeiten mit Kalihydrat, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch war, erhielt Pölex eine Auflösung von Cicutin, welche den Geruch der Pflanze in hohem Grade besaß; eine ähnliche Flüssigkeit bekam Wittsein bei der Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzensaftes mit Kalilauge. — E. Simon erhielt durch Destillation von 100 Pfd. Wurzeln des Wasserschieflings 6 Unzen eines ätherischen Oels, welches keine giftigen Eigenschaften besaß. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

WZ.

Cimolite ist ein grau- oder röthlichweißer Thon von der Insel Argentiera (*Cimalis*), dessen Zusammensetzung durch $Al_2O_3 \cdot 3 SiO_3 + 3 aq.$ ausgedrückt werden kann. R.

Cinchonin. — Vegetabilische Salzbase, enthalten in den Chinariinden. Formel: $C_{20}H_{24}N_2O$ (J. L.) Atomgewicht 1955 5. Zeichen Ci. Ueber die Beziehung in der Zusammensetzung zwischen Cinchonin und Chinin und über die Darstellung und Trennung der beiden Basen siehe d. Art. Basen, organische, Bd. I. S. 704 und d. Art. Chinin Bd. II. S. 152.

Das Cinchonin wurde von Gomes, Lauber und Pfaff zuerst bemerkt, und von ihnen schon in ziemlich reinem Zustande dargestellt, seine basische Natur jedoch nicht erkannt. Diese entdeckten erst später im J. 1820 Pelletier und Caventou, welche zugleich die Eigenschaften des reinen Cinchonins und seiner Verbindungen nachwiesen.

Aus seinen wässrigen Salzlösungen durch ein Alkali gefällt, bildet das Cinchonin einen weißen, käsigen Niederschlag, und nach dem Trocknen ein weißes, zwischen den Fingern nicht erweichendes Pulver. Beim Erkalten seiner in der Wärme gesättigten weingeistigen Lösung krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung, oder in feinen Nadeln von starker Lichtbrechung. Das krystallisirte Cinchonin ist wasserfrei und schmilzt bei $+165^\circ$ ohne Zersetzung zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, während ein Antheil unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs unverändert sich verflüchtigt, und sich im Retor-

tenhalse in Krystallen, ählich der Benzoësäure, anlegt. Rasch über den Schmelzpunkt erhitzt, wird das Cinchonin zersetzt, giebt ammoniakhaltige Producte, und verbrennt beim Zutritt der Luft mit Flamme. Es verändert sich nicht an der Luft, ist ohne Geruch und besitzt einen, im Anfange kaum merklichen, hinterher stark und anhaltend bitteren Geschmack. Es zeigt deutliche alkalische Reaction. Im Wasser ist es weit weniger löslich, wie das Chinin; bei gewöhnlicher Temperatur wird es fast gar nicht davon aufgenommen, bei $+ 100^\circ$ erfordert es 2500 Theile zur Auflösung. Auch seine Löslichkeit in Weingeist ist weit geringer wie die des Chinins; es löst sich darin um so leichter, je weniger Wasser derselbe enthält und je höher die Temperatur ist. Starker Weingeist löst nach Duflos 3 Proc. seines Gewichts Cinchonin auf. In reinem Aether ist es unlöslich, wodurch es sich vom Chinin unterscheidet. Fette und ätherische Oele, so wie Steinöl, lösen es in sehr geringer Menge auf; von den ätherischen Oelen wird es jedoch in der Wärme etwas mehr gelöst, und beim Erkalten scheidet es sich daraus in Krystallen aus. Von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgelöst oder verändert, in der Wärme tritt Färbung und Zersetzung ein. Von den Hydraten und den Bicarbonaten der Alkalien wird es nach Duflos in größerer Menge, wie von reinem Wasser, aufgenommen. Ueber das Verhalten des Cinchonins zum Chlor und zum Jod vergleiche man d. Art. Basen, organische, Bd. I. S. 701 und 702.

Schn.

Cinchoninsalze. Das Cinchonin bildet mit den Säuren sowohl neutrale, meistens sauer reagirende, als basische Salze. Sie sind farblos, besitzen einen bitteren, dem der Chininsalze ähnlichen Geschmack, und können durchgehends leicht krystallisirt erhalten werden. Von Wasser und von Weingeist werden sie im Allgemeinen leichter aufgelöst, wie die entsprechenden Salze des Chinins; in Aether lösen sie sich dagegen gar nicht, oder nur in geringer Menge auf. Versetzt man ihre Lösung in Wasser mit reinen oder kohlen-sauren Alkalien, so wird das Cinchonin als weißer käsiger Niederschlag ausgeschieden. Ihre wässrigen Auflösungen werden ferner durch Oxalsäure, Weinsäure, Gerbsäure und deren Salze weiß, durch Goldauflösung gelb gefällt; mit Platinchlorid geben sie einen gelben krystallinischen Niederschlag, mit Jodauflösung eine braune Trübung. Die Lösung des übermangansauren Kalis färben sie grün. Von den Chininsalzen unterscheiden sie sich dadurch, dass der durch Alkalien bewirkte Niederschlag beim Erwärmen der Flüssigkeit nicht harzig erweicht, und sich nicht in Aether auflöst, und dass ihre wässrigen Lösungen durch salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd nicht getrübt werden. (Duflos).

Chlorwasserstoffsäures Cinchonin, basisches, $2\overset{+}{\text{Ci}}$. H_2Cl_2 , (Regnault) krystallisirt leicht in glänzenden, durchsichtigen, geschoben viersseitigen, mit 3 oder 4 Flächen zugeschärften Säulen, oder in ästig aus einander laufenden Nadeln. Es schmilzt schon unter $+ 100^\circ$, ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether sehr wenig löslich. Seine wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weißen flockigen, in gelinder Wärme schmelzbaren Niederschlag.

Platinchlorid-Doppelsalz, $\overset{+}{\text{Ci}}\text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ (Duflos), gelbes, krystallinisches Pulver, löslich in 500 Thln. siedenden Wassers,

und daraus beim Erkalten sich zur Hälfte wieder ausscheidend. Nach der Analyse enthält es 26,80 Platin und 29,20 Chlor.

Jodwasserstoffsaurer Cinchonin, basisches, $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{J}_2\text{H}_2)$
 $+ 2 \text{ aq. (Regn.)}$, perlmutterglänzende, durchsichtige Nadeln, in Wasser ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. Seine Lösung wird durch Quecksilberchlorid und durch Cyanquecksilber gefällt.

Schwefelsaurer Cinchonin, a) neutrales, $(\overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{SO}_3) + 4 \text{ aq.}$, krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in wasserhellen Oktaedern mit rhombischer Grundfläche, die oft an den Ecken abgestumpft, und parallel mit der längern Achse spaltbar sind. An trockener Luft verwittert es schwach, und in der Wärme verliert es 15,518 Proc. Wasser. Bei $+ 14^\circ$ erfordern 100 Thle. dieses Salzes nur 46 Thle. Wasser, 90 Thle. Weingeist von 0,85 specif. Gew. und 100 Thle. wasserfreien Alkohols zur Lösung. Von Aether wird es nicht aufgelöst.

b) basisches, $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{SO}_3) + 3 \text{ aq. (Regn.)}$, krystallisirt leicht in kurzen, durchsichtigen, glasglänzenden, harten Prismen, nach Baup rhombischen Säulen mit gerade angesetzter Endfläche oder mit 2 oder 3 flächiger Zuschärfung, und Kantenwinkeln von 97 und 83° . Oeftern sind sie Zwillingkrystalle. Sie sind parallel mit den Seitenflächen spaltbar. Bis 100° erhitzt leuchten sie im Dunkeln wie das Chininsalz. Es ist luftbeständig, schmilzt etwas über $+ 100^\circ$ und verliert bei $+ 120^\circ$ 2 At. Wasser; weiter erhitzt, nimmt es eine schön rothe Farbe an und wird zersetzt. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Thln. Wasser, in $6\frac{1}{2}$ Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gew. und in $11\frac{1}{2}$ Thln. wasserfreien Alkohols; in Aether ist es unlöslich.

Unterschwefelsaurer Cinchonin ist krystallisirbar und dem entsprechenden Chininsalz sehr ähnlich.

Phosphorsaurer Cinchonin. Durch Verdunsten der Lösung wird es zuweilen in kleinen Krystallen, meistens als eine durchscheinende amorphe Masse erhalten, die, wenn man sie in Wasser legt, nach und nach krystallinisch wird. Es ist in Wasser leicht löslich.

Arseniksaurer Cinchonin. Leicht lösliches, schwer krystallisirbares Salz.

Salpetersaurer Cinchonin. $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{N}_2\text{O}_5) + 3 \text{ aq. (Regn.)}$
 Beim Verdampfen der Auflösung scheidet es sich in ölartigen, nach dem Erkalten wachähnlichen Tropfen aus, die in Berührung mit Wasser sich nach und nach zu Krystallen umsetzen. Die Krystalle bilden rectanguläre Säulen mit schief angesetzter Endfläche, und sind parallel mit den zwei breiteren perlmutterglänzenden Flächen spaltbar. In Wasser leicht löslich.

Chlorsaurer Cinchonin. Glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, in gelinder Wärme schmelzbar, in stärkerer Hitze mit Heftigkeit verpuffend.

Jodsaurer Cinchonin. $(2 \overset{+}{\text{Ci}} \cdot \text{J}_2\text{O}_5) + \text{aq. (Regn.)}$. Bildet lange, feine, seidenglänzende Nadeln, die bei $+ 120^\circ$ heftig verpuffen; in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Kohlensaurer Cinchonin existirt nicht. Der Niederschlag aus Cinchoninsalzen mit kohlensaurem Kali enthält nur dann etwas Kohlensäure in Form von kohlensaurem Kali, wenn man letzteres bei der

Fällung im Ueberschuss angewandt hat. Beim Anflösen in Alkohol hinterlässt er dann kohlensaures Kali (Langlois).

Oxalsaures Cinchonin. Weisses Pulver, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, in der Wärme etwas mehr löslich, leicht löslich in Weingeist und in freier Oxalsäure.

Weinsaures Cinchonin. Weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

Essigsäures Cinchonin. Löst man Cinchonin in Essigsäure bis zur Sättigung auf, so behält die Flüssigkeit stets ihre saure Reaction. Wird sie bis zu einem gewissen Grade verdunstet, so scheiden sich beim Erkalten kleine Körner und durchscheinende Flitter aus, die neutral und in Wasser schwer löslich sind. Bis zur Trockne verdunstet, hinterlässt die Flüssigkeit eine gummiartige Masse, aus der Wasser eine sauer reagirende Verbindung auszieht, während ein neutrales Salz zurückbleibt.

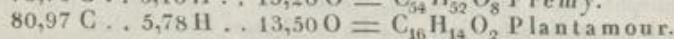
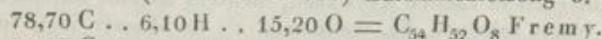
Chinasaures Cinchonin erhält man aus seiner concentrirten Lösung bei längerem Stehen in seideglänzenden Nadeln; oft indess nur als warzenförmige, aus kleinen Körnern bestehende Masse. Er enthält 4 Atome Wasser (Baup). Löst sich bei $+15^{\circ}$ in der Hälfte seines Gewichts Wasser; in Weingeist ist es weniger leicht löslich. Aus der siedend gesättigten weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, die alkalisch reagiren, während die rückständige Flüssigkeit sauer ist. Die Krystalle werden von Wasser leicht aufgelöst, und aus der Lösung krystallisirt nach und nach eine Portion reines Cinchonin.

Gerbsäures Cinchonin Gelblich weisses Pulver, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, in der Wärme leichter löslich, und beim Erkalten in durchsichtigen Körnern sich daraus abscheidend.

Schn.

Cinin. Von Kahler und Alms im Wurmsamen (*Semen Cynae s. Cinae*) entdeckter krystallinischer Stoff. (S. Santonin.)

Cinnamëin. (Perubalsamöl) Zusammensetzung u. Formel:



Zur Darstellung desselben wird Perubalsam vollständig mit wässriger Kalilösung verseift, in Wasser gelöst und das obenauf schwimmende Oel erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, bis eine Probe desselben beim Verdampfen keinen harzigen Rückstand mehr giebt. Das Cinnamëin ist eine ölartige Flüssigkeit von hellgelber, ins Röthliche fallender Farbe, fast geruchlos, kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schwerer als Wasser. Auf Papier bewirkt es einen Fettfleck; entzündet brennt es mit rufsender Flamme. Es siedet bei $300 - 305^{\circ}$ und destillirt zum Theil unverändert. Mit sehr concentrirter Kalilauge erhitzt oder mit trockenem Kalihydrat behandelt, entwickelt es Wasserstoffgas unter Bildung von cinnamylsaurem Kali und Peruvin, einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Auflösen in Wasser auf der Oberfläche schwimmt. Mit einer alkoholischen Kalilösung erstarrt das Cinnamëin augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurem Kali. Nach Entfernung des Weingeistes durch gelinde Erwärmung erhält man aus dem alkalischen Rückstand durch Destillation mit Wasser anfänglich ein klares, farbloses Oel, welches Cinnamyläther (s. d. Art.) ist, und als letztes Product der Destillation Peruvin. Im Rückstand ist cinnamylsaures Kali. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Cinnamëin

in einen braunen harzähnlichen Körper verwandelt, der als eine Verbindung von Cinnamäin mit 7 At. Wasser betrachtet werden kann. Durch die Einwirkung des Chlors verwandelt sich das Cinnamäin in Chlorbenzoyl und in eine ölartige, chlorfreie Flüssigkeit, die sich davon nicht trennen lässt.

Nach Fremy enthält das Cinnamäin öfters einen krystallinischen Körper, der sich absetzt, wenn man das Cinnamäin mit schwachem Alkohol behandelt und dann auf mehre Grade unter 0° erkaltet. Er nannte ihn Metacinnamäin und fand seine Zusammensetzung = $C_{18}H_{16}O_2$, also isomer mit Cynnamilwasserstoff. Plantamour konnte aus dem nach oben gegebener Weise dargestellten Cinnamäin beim Erkälten auf -12° keine Krystalle erhalten. (*S. Ann. d. Pharm.* Bd. 30. S. 324 — 349.)

S.

Cinnamen. Laurent betrachtet einen Kohlenwasserstoff = $C_{18}H_{18}$ als hypothetisches Radical des Cinnamyls, der Cinnamylsäure u. s. w. (*S. Ann. de Chim. et de Phys.* Fevr. 1836. p. 125 — 146.)

S.

Cinnamol, Product der trocknen Destillation von 1 Thl. Zimmet-säure mit 3 Thln. trockenem Kalkhydrat oder 4 Thln. Aetzbaryt. Von Simon und Marchand ist derselbe Körper Cinnamomin, von Gerhardt und Cahours Cinnamen genannt worden.

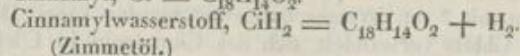
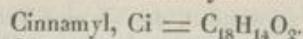
Formel: $C_{16}H_{16}$. — Specif. Gew. des Dampfs = 3,57 (Gerh. und Cahours). Unter den Producten der Destillation ist zuerst Wasser, dann ein klares Oel, welches gegen das Ende der Operation gelbbraunlich wird. Man rectificirt es, wobei eine gelbbraune, schwere Flüssigkeit zurückbleibt, und behandelt es mit Chlorcalcium, bis Kalium davon nicht mehr verändert wird. Das Cinnamol ist leicht, farblos, stark irisirend, nach Bittermandelöl und Steinöl zugleich riechend und ähnlich schmeckend, dabei heftig brennend. Spec. Gew. = 0,88; Siedpunkt 89° ; nach Gerhardt und Cahours siedet es bei 140° . Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, bildet, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, beim Zusatz von Wasser, einen weißen Körper (Sulfocinnamid), mit Salpetersäure, ohne Gasentwicklung, ein nach Bittermandelöl riechendes Oel (Nitrocinnol?) und bei Behandlung des Cinnamols mit Chlorgas entstehen krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Verbindungen. Das Bromcinnamen, $C_{16}H_{16}Br_2$, bildet farblose Nadeln, die von Kali unter Bildung von Bromkalium und einem andern bromhaltigen Product zersetzt werden. (*Ann. d. Chem. n. Pharm.* Bd. 38. S. 98 und *Arch. d. Pharm.* XX. p. 159 — 180.)

S.

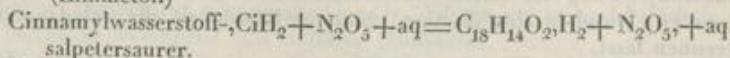
Cinnamomin s. Cinnamol.

Cinnamyl. Hypothetisches Radical des Zimmetöls und der Zimmet-säure. Symb.: Ci. Formel: $C_{18}H_{14}O_2$.

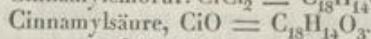
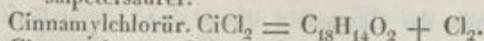
Nach der Untersuchung von Dumas und Peligot (*Ann. d. Pharm.* Bd. 14. S. 50) ist das ceylonische Zimmetöl der Formel: $C_{18}H_{16}O_2$ entsprechend zusammengesetzt. Das Verhalten dieses Oels gegen verschiedene Agentien und die Zusammensetzung der dabei entstehenden Producte, veranlasste diese Chemiker, in dem Zimmetöl ein Radical anzunehmen, auf ähnliche Weise, wie dies in Bezug auf das Bittermandelöl geschehen ist. Jenes Radical bildet die Reihe:



(Zimmetöl.)



salpetersaurer.



(wasserfreie Zimmetsäure.)

Das Cinnamyl ist ein Radical von geringer Beständigkeit, denn seine Verbindungen werden sowohl durch Kali, als durch heisse Salpetersäure, in Benzoylwasserstoff und Benzoesäure übergeführt, was bei der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Cinnamyls und Benzoyls leicht Erklärung finden könnte, denn $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 - \text{C}_3\text{H}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{Benzoyl}$. Mulder (in *Ann. d. Pharm. Bd. 34. S. 147*), der ganz frisch destillirtes Zimmetöl untersuchte, fand dessen Zusammensetzung $= \text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Er betrachtet dasselbe als das Oxydhydrat des Radicals: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, dessen Moleküle jedoch nur schwach mit einander vereinigt sind, daher unter Einfluss des Sauerstoffs der Atmosphäre daraus leicht verschiedene Producte gebildet werden, worunter neben Cinnamylsäure ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$) und zwei Harzen (Alphaharz $= \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$, und Betaharz $= \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2$) namentlich das von Dumas und Peligot untersuchte Oel $= \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ befindlich ist. Mulder glaubt daher, dass zu den Untersuchungen der beiden Chemiker nicht frisch destillirtes, sondern älteres, durch den Einfluss der Luft verändertes Zimmetöl diene. Diese Zersetzung des Oels geht schon in der Rinde vor sich, deren Farbe von den rothen Harzen bedingt wird (vergl. Zimmetöl). S.

Cinnamyläther (Zimmetäther). Zusammensetzung: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (Marchand und Herzog).

Der Aether wird bei der Destillation von 4 Thln. absoluten Alkohols mit 2 Thln. Zimmetsäure und 1 Thl. Salzsäure, nach mehrmaligem Zurückgießen des Destillats, als ölige Flüssigkeit in der Retorte erhalten, und wird mit Wasser geschüttelt und über Bleioxyd rectificirt. Er ist wasserhell, von 1,13 spec. Gewicht und siedet bei 260° . Von Kali wird der Aether leicht in Zimmetsäure und Alkohol zerlegt; von rauchender Salpetersäure wird er nicht angegriffen. Plantamour erhielt Cinnamyläther, als er Cinnamon mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung der Destillation unterwarf. Der Aether geht zu Anfang der Destillation über, während später ein leichtes Oel (Peruvian) erhalten wird. Nach Plantamour siedet der Cinnamyläther bei 205° , und wird von Kalihydrat erst dann in Alkohol und Zimmetsäure zerlegt, wenn er damit bis zur Trockne erhitzt wird.

Die merkwürdige Entstehung dieses Aethers in einer Flüssigkeit, die freies Kali enthält, ist, wie die des Kohlensäureäthers, unerklärt (s. *Ann. d. Pharm. Bd. 30. S. 343*). S.

Cinnamylchlorür (Chlorcinnamyl), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{Cl}_2$ (?). Wenn chinesisches Zimmetöl mit Chlor behandelt wird, so erhitzt es sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure, es färbt sich braun, wird sodann wieder farblos und verdickt sich. In diesem Zustande der Destillation unterworfen, liefert es zuerst einige Tropfen einer sehr flüssigen, farblosen Flüssigkeit, welche, mit etwas Kalilösung vermischt, augenblicklich und vollständig zu einem krystallinischen Salz, wahrscheinlich

zu zimmetsaurem Kali, erstarrt. Dumas und Peligot vermuthen, dass dieser flüssige Körper das dem Cinnamylwasserstoff entsprechende Chlorür sey; allein ungeachtet er in jenem Zeitpunkt reichlich gebildet zu seyn scheint, konnten sie ihn doch auf keine Weise in hinreichender Menge isoliren, um ihn zu untersuchen. Bei fortgesetzter Destillation folgt bald eine gelbe Flüssigkeit, die mit Kali nicht vollständig krystallinisch wird, sondern stets einen öligen chlorhaltigen Rückstand lässt und in ihrer Zusammensetzung dem Chlorocinnos sich nähert. S.

Cinnamylsäure (Zimmetsäure). Entdeckt von Dumas und Peligot.

Symb.: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$; Formel der wasserfreien = $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{O}$.
 „ „ krystallisirten = $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{aq}$.

Bildet sich in harten, durchscheinenden Säulen, wenn Zimmetöl lange der Luft ausgesetzt wird, sodann im Zimmetwasser und bei Behandlung des Cinnameins (Perubalsamöls) mit Kalilösung. Zu diesem Ende erwärmt man das Cinnamein gelinde mit einer alkoholischen Kalilösung, dampft zur Trockne ab, löst die zurückbleibende Masse von cinnamylsaurem Kali in kochendem Wasser und setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, wo die Cinnamylsäure nach dem Erkalten krystallisirt und dann durch wiederholte Krystallisationen gereinigt wird. Nach E. Simon erhält man die Zimmetsäure sehr vortheilhaft aus dem flüssigen Storax. 20 Thle. desselben werden mit 14 Thln. krystallisirten kohlensauren Natrons und einer hinreichenden Menge Wassers destillirt. Wenn man nicht zugleich Styracin erhalten will, ist es noch vortheilhafter, kaustisches Natron anzuwenden. In der Retorte bleibt eine alkalische Lösung von zimmetsaurem Natron mit Harz in Natronlauge gelöst zurück. Diese wird mit Schwefelsäure vorsichtig so lange versetzt, bis ein bleibender Niederschlag, zum größten Theil aus Harz bestehend, sich zu bilden beginnt. Dieser wird abfiltrirt und durch Uebersättigen der klaren Flüssigkeit mit Schwefelsäure die Zimmetsäure vollständig gefällt; sie wird in viel Wasser unter Zusatz von etwas Natron gelöst, die Fällung mit Schwefelsäure wiederholt, der ganz weiße Niederschlag von Zimmetsäure in Alkohol gelöst, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in großen rhombischen Prismen krystallisirt, welche nach den breiten Seitenflächen vollkommen spaltbar sind. Aus Cinnamein dargestellt erhält man sie in einer andern, jedoch verwandten Krystallform, in allen übrigen Eigenschaften mit der aus flüssigem Storax erhaltenen identisch. Sie besitzt einen schwachen, aromatischen, kratzenden Geschmack, ist in kaltem und heißem Wasser schwieriger löslich als Benzoësäure, ist ziemlich hart, leicht zerreiblich, schmilzt bei 129° , siedet bei 296° und destillirt in Gestalt eines schweren Oels, das im Retortenhals zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei einer weniger hohen Temperatur sublimirt sich die Säure.

Die Mutterlauge, aus welcher die aus Cinnamein bereitete Cinnamylsäure krystallisirt ist, liefert beim Eindampfen blumenkohlähnliche Krystalle einer neuen Säure, der Kohlenbenzoësäure = $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{O}_4$ (*Plantamour. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27. S. 329 u. Bd. 30. S. 324-349*).

Beim Zusammenbringen von farbloser, concentrirter Salpetersäure mit Cinnamylsäure in der Kälte entsteht Zimmetsalpetersäure; beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird die Cinnamylsäure in Benzoylwasserstoff und dann in Benzoësäure verwandelt, aus

welcher letztern durch weitem Einfluss der Salpetersäure eine neue stickstoffhaltige Säure, die Nitrocinnolsäure entsteht, deren Zusammensetzung nach Marchand $C_{14}H_{10}N_2O_8$ ist. Sie wird auch durch directe Behandlung der Benzoësäure mit Salpetersäure erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure, mit Chlor, Brom und Jod bildet die Cinnamylsäure nach Herzog (im *Arch. f. Pharm.* XX, p. 159-180) eigenthümliche, saure Verbindungen, die von ihm Zimmetschwefelsäure, sodann Chlor-, Brom-, Jod-, Zimmetsäure genannt, aber nicht näher untersucht und analysirt worden sind. Mit Kalkhydrat destillirt giebt die Cinnamylsäure einen öligen Körper, das Cinnamol oder Cinnamin.

Cinnamylsaure Salze (Zimmetsäure Salze). Dieselben sind von Herzog (*Arch. d. Pharm.* XX, p. 459-180) näher untersucht worden. Die Cinnamylsäure ist einbasisch und bildet saure, neutrale, basische und Doppelsalze. Die neutralen (welche zum Theil krystallisiren und dann stets zwei- und eingliedrig sind alle mehr oder minder löslich, mit Ausnahme des Silbersalzes, das in reinem Wasser vollkommen unlöslich ist. Von Säuren werden die Salze unter Abscheidung von Cinnamylsäure zersetzt. Von concentrirter Salpetersäure werden sie unter Zimmt- und Bittermandelölgeruch, von Schwefelsäure ohne diesen gebräunt. Für sich erhitzt geben sie, unter Bittermandelgeruch, kohlen-saure Salze. Cinnamylsaurer Ammoniak, $CiO + N_2H_6 + aq.$ Cinnamylsaurer Kali, $CiO + KO + aq.$ Verliert bei 120° sein Wasser. Cinnamylsaurer Natron, $CiO + NaO + aq.$, giebt bei 110° Wasser ab. Cinnamylsaurer Baryt, Kalk, Strontian, $CiO + BaO (CaO, SrO) + 2aq.$ Schwer lösliche, krystallinische Niederschläge, die bei $100^\circ - 110^\circ$ 2 At. Wasser verlieren. Cinnamylsaurer Manganoxydul schieft aus der heißen, wässrigen Lösung in goldgelben Krystallen an. Cinnamylsaurer Eisenoxyd und Oxydul, blassgelbe, schwer lösliche Niederschläge. Cinnamylsaurer Bleioxyd, $CiO + PbO.$ Weiß, krystallinisch, etwas löslich in Wasser. Cinnamylsaurer Silberoxyd, $CiO + AgO.$ Weißer, käsiger Niederschlag. Schwach salziges Wasser löst ihn ein wenig auf.

Cinnamylwasserstoff ($C_{18}H_{14}O_2 + H_2$) ist nach Dumas und Peligot das ceylonische Zimmtöl. Mit concentrirter, farbloser Salpetersäure zusammengebracht, erstarrt dieses Oel zu einer krystallinischen Masse, die durch Pressen zwischen Fliesspapier von einem rothen, öligen Körper befreit wird und nach Dumas und Peligot salpetersaurer Cinnamylwasserstoff $= C_{18}H_{14}O_2H_2 + N_2O_5, aq.$ ist. Mulder fand ihre Zusammensetzung $= C_{18}H_{18}N_2O_7,$ oder $C_{18}H_{10}O_3 + N_2O_3, aq.$ Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und scheidet ein Oel ab, dessen Zusammensetzung, nach Mulder, der Formel $C_{18}H_{16}O_2$ entspricht und daher gleichfalls Cinnamylwasserstoff genannt werden könnte. Fremy erhielt beim Erkalten des Cinnamens bis mehre Grade unter 0° Krystalle, die ebenfalls genau die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs haben und von ihm Metacinnamin genannt wurden (s. Zimmtöl und *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 34, S. 147).

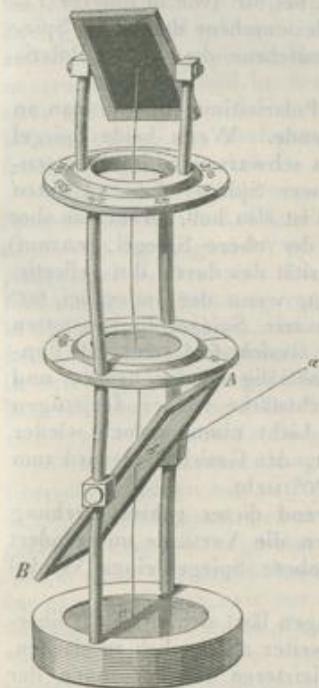
Circularpolarisation, Kreis-polarisation ist das eigenthümliche Vermögen des Bergkrystalls und mehrerer Flüssigkeiten,

die Polarisationsenebene polarisirter Strahlen, welche durch sie hindurchgehen, um einen Winkel zu drehen, welcher mit der Natur der Farbe und der Dicke der durchlaufenen Schicht sich ändert.

Um die Erscheinungen der Kreispolariſation zu ſtudiren iſt unter allen Polariſationsapparaten der Nö r r e m b e r g'sche der bequemſte. Er

Fig. 14.

iſt in Fig. 14 in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Größe dargeſtellt. In einem runden Fußgeſtell, welches nicht zu leicht ſeyn darf, damit der Apparat die nöthige Stabilität erhält, befinden ſich am Rande, diametral einander gegenüberſtehend, zwei Stäbe, zwiſchen denen ein Rähmchen angebracht iſt, welches eine Platte von geſchliffenem Spiegelglaſe einſchließt. Dieſes Rähmchen und mit ihm der Spiegel, iſt mittelſt zweier Zapfen um eine horizontale Axe drehbar, ſo daß man dem Spiegel jede beliebige Lage gegen die Richtung des Bleiloths geben kann. Der Spiegel wird jedoch gewöhnlich in einer ſolchen Lage feſtgeſtellt, daß ſeine Ebene einen Winkel von 34° mit der Verticalen macht. Fällt bei dieſer Stellung des Spiegels ein Lichtſtrahl *ab* in einem Winkel von 34° auf den Spiegel, ſo geht er zum Theil durch das Glas hindurch, und dieſen Theil haben wir weiter nicht zu betrachten, zum Theil aber wird er in der Richtung *bc* vertical nach unten reflectirt. Dieſer reflectirte Strahl iſt nun polarisirt, eine durch die Linien *ab* und *bc* gelegte verticale Ebene iſt ſeine Polariſationsebene.



Auf dem Fußgeſtell befindet ſich in wagerechter Lage ein gewöhnlicher auf der Rückſeite belegter Spiegel, den der polarisirte Strahl *bc* rechtwinklig trifft; er wird alſo in derſelben Richtung zurückgeworfen, in welcher er gekommen war, geht durch den Polariſationſpiegel hindurch, und gelangt in verticaler Richtung zum obern Theile des Apparates. Die oberen Enden der Stäbe (der mittlere Theil des Apparates mag vor der Hand noch unberückſichtigt bleiben) tragen einen in Grade getheilten Ring. Der Nullpunkt dieſer Theilung liegt ſo, daß wenn man ſich durch die Theilſtriche 0 und 180° eine Verticalebene gelegt denkt, dieſe Ebene mit der Reflexionsebene des untern Spiegels, alſo mit der Polariſationsebene der durch den untern Spiegel polarisirten Strahlen, zuſammenfällt. In dieſem getheilten Ring iſt ein anderer drehbar, auf welchem diametral gegenüberſtehend zwei Säulchen angebracht ſind, zwiſchen welchen ein Spiegel von ſchwarzem Glaſe oder ein auf der Rückſeite geſchwärzter Spiegel eben ſo befeſtigt iſt, wie der untere Polariſationſpiegel zwiſchen den Stäben; wie der untere um eine horizontale Axe drehbar, kann der ſchwarze Spiegel leicht ſo geſtellt werden, daß er einen Winkel von 34° mit der Vertikalen macht.

Der drehbare Ring, auf welchem die Säulchen ſtehen, iſt am Rande etwas zugeshärft, und gerade in der Mitte der vordern Hälfte des Rin-

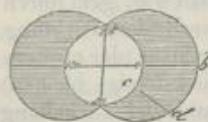
ges ist eine Linie, ein Index, auf die Zuschärfung gezogen Eine durch diesen Index und den Mittelpunkt des Ringes gelegte Vertikalebene fällt mit der Reflexionsebene des schwarzen Spiegels zusammen. Dreht man den Ring, welcher den obern Spiegel trägt, so, dass der Index mit dem Nullpunkt der Theilung zusammenfällt, so fallen die Reflexionsebenen des obern und des untern Spiegels zusammen. Dasselbe ist der Fall, wenn der Index bei 180° steht. Wenn der Index bei 90° (wie in unserer Figur) oder bei 270° steht, so macht die Reflexionsebene des obern Spiegels einen rechten Winkel mit der Reflexionsebene des untern Polarisationsspiegels.

Die Erscheinungen der gewöhnlichen Polarisation, welche man an diesem Apparate beobachten kann, sind folgende. Wenn beide Spiegel parallel stehen, wenn also der Index des den schwarzen Spiegel tragenden Ringes bei 0° steht, so reflectirt der obere Spiegel die von unten her ihn treffenden Strahlen, das Gesichtsfeld ist also hell. Dreht man aber den Zerlegungsspiegel (so wird gewöhnlich der obere Spiegel genannt) aus dieser Lage heraus, so nimmt die Intensität des durch ihn reflectirten Lichtes mehr und mehr ab, und wird 0, wenn der Index bei 90° steht. In dieser Stellung reflectirt der schwarze Spiegel die von unten her ihn treffenden Strahlen nicht mehr, das Gesichtsfeld erscheint dunkel. Dreht man noch weiter, so wird es allmähig wieder heller, und wenn der Index bei 180° steht, ist die Lichtstärke wieder derjenigen gleich, die bei 0° beobachtet wurde. Das Licht nimmt jedoch wieder ab, wenn man noch über 180° hinausdreht, das Gesichtsfeld wird zum zweitenmale dunkel, wenn der Index bei 270° steht.

Es versteht sich von selbst, dass während dieser ganzen Drehung die Richtung des schwarzen Spiegels gegen die Vertikale unverändert bleiben muss. In allen Lagen macht der obere Spiegel einen Winkel von 34° mit der Vertikalen.

Der Zusammenhang dieser Erscheinungen lässt sich so leicht übersehen, dass es nicht nöthig wäre sie noch weiter anschaulich zu machen, allein des bessern Verständnisses der complicirteren Erscheinungen der Kreispolariation wegen, wollen wir auch diese einfachen Erscheinungen der gewöhnlichen Polarisation graphisch darstellen.

Fig. 15.



In Fig. 15. stellt die Verlängerung der Radien des Kreises bis zu der Curve, welche die ganze Figur begrenzt, die Intensität des reflectirten Lichtes für die verschiedenen Stellungen des obern Spiegels dar. Es repräsentiren also die Linien *ob* und *cd* die Intensitäten des reflectirten Lichtes, wenn der Index bei 0 oder bei 45° steht. Es ist *cd* kleiner als *ob*, weil in letzterer Stellung weniger Licht reflectirt wird als in der ersten. Man übersieht in der Figur sehr deutlich, dass für 90° und 270° die Intensität des reflectirten Lichtes Null, für 0° und 180° aber ein Maximum ist.

Bringt man einen Körper, welcher die Eigenthümlichkeit der Kreispolariation besitzt, zwischen die beiden Polarisationspiegel, so beobachtet man nun an dem obern ganz andere Erscheinungen: in allen Stellungen des Zerlegungsspiegels erscheint der eingeschobene Körper farbig, und zwar ändern sich die Farben mit der Stellung des obern Spiegels und mit der Dicke des eingeschobenen Körpers. Um den zu untersuchenden Körper aufzunehmen, dient der in der Mitte des Apparates an-

gebrachte und mit einer Glasplatte verschlossene Ring. Für andere Untersuchungen muss dieser Ring in horizontaler Ebene, also um eine verticale Axe drehbar seyn: für die Untersuchungen der Kreispolari- sation können wir von dieser Drehbarkeit ganz abstrahiren. Es ist klar, dass wenn man irgend einen durchsichtigen Körper auf dieses Tischchen legt, die von unten kommenden und durch den Spiegel *AB* polarisirten Strahlen erst durch diesen aufgelegten Körper gehen müssen, bevor sie zum Zerlegungsspiegel gelangen. Legt man auf das Tischchen eine senkrecht auf die krystallographische Hauptaxe geschnittene Platte von Bergkrystall, so erscheint ihr Bild in dem schwarzen Spiegel lebhaft gefärbt, und zwar ändert sich die Farbe, wenn der obere Spiegel gedreht wird. In keiner Stellung des Zerlegungsspiegels erscheint die Krystallplatte ganz farblos hell oder dunkel.

Die Farbenveränderungen, welche man beobachtet, wenn der obere Spiegel gedreht wird, folgen in einer bestimmten Ordnung auf einander, nämlich in derjenigen der prismatischen Farben. Man hat Bergkrystallplatten, bei welchen man den Zerlegungsspiegel nach der rechten Seite hin, also in der Richtung von 0 nach 90° hin drehen muss, damit Roth in Gelb, Gelb in Grün, Grün in Blau und Blau in Violett übergeht; bei anderen Bergkrystallplatten aber muss man den Zerlegungsspiegel in der entgegengesetzten Richtung drehen, damit die Farben in derselben Ordnung auf einander folgen. Man unterscheidet deshalb rechts und links drehende Bergkrystallplatten.

Um den Zusammenhang dieser brillanten Farbenerscheinungen zu übersehen, müssen wir statt des weissen Lichtes einfarbiges anwenden. Am einfachsten erreicht man diesen Zweck, wenn man durch ein gefärbtes Glas von möglichst homogener Farbe nach dem Zerlegungsspiegel sieht. Die Erscheinung, welche man alsdann beobachtet, ist wieder ganz so einfach, wie vor dem Einlegen der Krystallplatte. Nehmen wir an, man hätte durch eine rothe Glasplatte gesehen, so wird man wieder für zwei einander diametral gegenüberliegende Punkte des Theilkreises das Gesichtsfeld ganz dunkel sehen, an zwei anderen um 90° von diesen entfernten Punkten aber ein Maximum von rothem Licht. Die Punkte dieser Maxima und Minima sind aber nicht mehr 0°, 90°, 180° und 270°, sondern andere, deren Lage von der Dicke der angewandten Platte abhängt.

Die eingelegte Platte sey rechts drehend und 1 Millimeter dick, so findet man das Maximum des rothen Lichtes bei 19 und 199°; das Gesichtsfeld erscheint aber dunkel bei 109 und 289°. Fig. 16. stellt die

Fig. 16.

Veränderungen der Lichtintensität graphisch dar, welche man beobachtet, wenn der Zerlegungsspiegel ringsherum gedreht wird. Diese Figur unterscheidet sich von Fig. 15 nur dadurch, dass die ganze Intensitätscurve um 19° nach der rechten Seite hin gedreht ist. Durch die eingelegte Krystallplatte ist also die Polarisations-ebene der von unten kommenden Strahlen um 19° nach der Rechten gedreht worden.

Für alle anderen Farben des Spectrums ist die Drehung der Polarisations-ebene nach der rechten Seite hin durch dieselbe 1 Mm. dicke Quarzplatte noch größer. Hätte man z. B. das vom schwarzen Spiegel reflectirte Licht durch ein grünes Glas untersucht, so würde man die

Maxima der Intensität bei 28 und bei 208°, die Minima aber bei 118° und 298° gefunden haben. Die Maxima und Minima der violetten Strahlen sind noch um 13° weiter nach der rechten gedreht als die grünen. In Fig. 16 stellt die punktirte Linie die Intensitätencurve für das violette Licht dar.

Die folgende Tabelle giebt nach Biot's Messungen genau den Drehungsbogen der verschiedenen einfachen Strahlen für eine senkrecht auf die Axe geschnittene, 1 Millimeter dicke Bergkrystallplatte.

Benennung des einfachen Strahls.	Drehungsbogen in Sexagesimalgraden.
Äußerstes Roth	17,5°
Grenze des Roth u. des Orange	20,5
— Orange u. Gelb	22,3
— Gelb u. Grün	25,7
— Grün u. Blau	30,0
— Blau u. Indigo	34,6
— Indigo u. Violett	37,7
— Äußersten Violett	44,1

Daraus ergeben sich die Drehungsbogen für die mittleren Strahlen jeder Farbe, wie folgt:

Roth	19°	Blau	32°
Orange	21°	Indigo	36°
Gelb	23°	Violett	41°
Grün	28°		

Die hier angegebenen Zahlen beziehen sich nur auf eine Quarzplatte von der angegebenen Dicke. Die Drehung aber wächst in demselben Verhältniss wie die Dicke der Platte. Für eine 2 Mm. dicke Quarzplatte beträgt also die Drehung für rothe Strahlen 38°, für violette 82°.

Wenn man nun aber das Bild der Quarzplatte im Zerlegungsspiegel ohne Anwendung eines farbigen Glases betrachtet, so begreift man nach dem Vorbergehenden sehr wohl, dass es in allen Lagen des obern Spiegels gefärbt erscheinen muss, und zwar sind die nun beobachteten Farben nicht mehr reine prismatische, sondern Mischfarben, deren Nüance davon abhängt, welche der prismatischen Farben für irgend eine Stellung des Zerlegungsspiegels mit größerer oder geringerer Intensität erscheinen. Ganz dunkel kann das Gesichtsfeld nicht mehr werden, denn wenn auch eine Farbe im Minimum ihrer Intensität ist, so sind es doch die anderen nicht. Eben so wenig erscheint die Platte an irgend einer Stelle ganz farblos und hell.

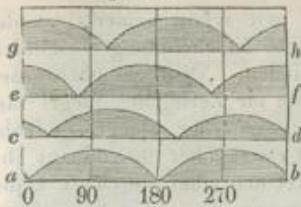
Die angegebenen Data reichen vollkommen hin, um die Farberscheinungen schon im voraus zu bestimmen, welche man an einer Quarzplatte von gegebener Dicke beobachten wird. Wir wollen eine solche Bestimmung beispielsweise für eine 5 Mm. dicke Platte ausführen. Der Drehungsbogen für die einzelnen farbigen Strahlen ist leicht zu berechnen, die oben angegebenen Zahlen sind nur mit 5 zu multipliciren, und so ergeben sich die folgenden Werthe der Drehungsbogen:

Roth	95	Blau	160
Gelb	115	Violett	205

Die Intensitätencurven der einzelnen Farben lassen sich auf dieselbe Weise construiren wie in Fig. 16. Der leichtern Uebersicht we-

gen wollen wir uns aber die

Fig. 17.



Kreisperipherie in eine grade Linie entwickelt denken. In Fig. 17 stellt die grade Linie *ab* die entwickelte Peripherie dar, und die Länge der auf jedem Punkte von *ab* zu errichtenden Perpendikel bis zur krummen Linie stellt die Intensität des rothen Lichtes dar, wie man sie am obern Spiegel beobachtet, wenn eine 5 Mm. dicke Quarzplatte eingelegt ist. Diese Intensität ist ein Maximum bei 95° und 275° , sie ist Null bei 5° und 185° .

Auf der graden Linie *cd*, welche ebenfalls die entwickelte Peripherie darstellt, ist die Intensitätencurve für die gelben Strahlen construiert, welche der für die rothen ganz gleich ist, mit dem einzigen Unterschiede jedoch, dass die Lage der Maxima und Minima verschoben ist. Eben so ist auf der Linie *ef* die Intensitätencurve für blaue, auf *gh* für violette Strahlen construiert, und zwar ist die Lage der Maxima und Minima durch die so eben berechnete Gröfse der Drehungsbogen bestimmt. So ist z. B. für Violett ein Maximum bei 205° , das andere bei 25° .

Betrachtet man diese vier Intensitätencurven zusammen, so kann man sich daraus ein Urtheil über die zu beobachtenden Farbenerscheinungen bilden. Bei 0° , wenn also der obere Spiegel mit dem untern parallel ist, sind Blau und Violett vorherrschend, Roth und Gelb sehr schwach. Wenn man nach der Rechten dreht, so nimmt der Einfluss, den Roth, Gelb, Grün und Blau ausüben, ab, während Violett noch zunimmt. Bald, bei 5° , erreicht Roth sein Minimum. Bei 25° ist Violett im Maximum, alle anderen Farben ziemlich weit von ihrem Maximum entfernt; bei 25° ist also eine sehr entschieden violette Färbung zu beobachten. Bei weiterer Drehung nimmt der Einfluss von Roth, aber auch der von Gelb, stark zu, die violette Färbung wird also in eine rothe übergehen; bei 95° ist Roth am stärksten vorherrschend, aber doch schon bedeutend mit Gelb untermischt. Bei fernern Drehen nimmt das Gelb noch mehr zu; nach dem Gelb wird Grün und bei 160° Blau vorherrschend. Von 180° an wiederholt sich dieselbe Reihe von Erscheinungen.

Die Farbenerscheinungen, welche die Kreispolariation hervorbringt, haben also darin ihren Grund, dass der Zerlegungsspiegel, in welcher Stellung er sich auch befinden mag, nicht alle prismatischen Farben in gleichem Verhältniss reflectirt, dass also, wenn eine Farbe auch vollständig reflectirt wird, andere weniger vollständig oder gar nicht reflectirt werden. Nicht für alle Dicken der Bergkrystallplatten ist aber die Erscheinung der Farben gleich brillant; bei ganz dünnen und bei ganz dicken Platten sind kaum Spuren von Färbung wahrzunehmen. Die Ursache davon lässt sich leicht übersehen.

Man nehme eine Quarzplatte von $\frac{1}{4}$ Mm. Dicke, so beträgt der Drehungsbogen für rothe Strahlen ungefähr 5° , für violette Strahlen 10° . Die Drehungsbogen für alle anderen farbigen Strahlen fallen also zwischen 5 und 10° , die Maxima aller Strahlen liegen also sehr nahe beisammen, und wenn die rothen Strahlen im Maximum ihrer Intensität sind, sind alle anderen ihrem Maximum so nahe, dass das Roth nicht merklich vorherrschen kann, die Platte wird also fast ganz weifs erscheinen. Eben so liegen alle Minima sehr nahe zusammen, nämlich zwischen 95 und 100° , hier also wird das Gesichtsfeld fast dunkel seyn. Es ist klar, dass, je dünner die Platte wird, die Erscheinung sich immer mehr

derjenigen nähert, welche man ohne die zwischengelegte Platte beobachtet.

Auch sehr dicke Platten erscheinen, wie schon bemerkt wurde farblos, jedoch ist die an ihnen beobachtete Erscheinung wesentlich von derjenigen sehr dünner Platten verschieden. Wie wir oben gesehen haben, erscheint eine ganz dünne Platte im Zerlegungsspiegel fast ganz hell und farblos, wenn er bei 0° steht; wenn der Spiegel gedreht wird, nimmt die Helligkeit ab, und erreicht etwas über 90° hinaus ihr Minimum; bei sehr dicken Platten beobachtet man aber durchaus keine Veränderung in der Intensität des Lichtes, wenn der obere Spiegel gedreht wird; in allen Stellungen dieses Spiegels erscheint die Platte stets gleich hell, allein immer weniger hell als eine ganz dünne Platte, wenn der Spiegel bei 0 oder 180° steht.

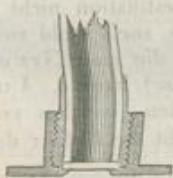
Auch dies lässt sich leicht erklären. Mit zunehmender Dicke der Platte wächst der Drehungsbogen für jede Farbe, mithin auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen je zweier Farben. Nach der oben angeführten Tabelle ist für eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äußersten violetten und der äußersten rothen Strahlen $44,1 - 17,5 = 26,6^\circ$. Für eine 2mal, 3mal so dicke Platte ist auch die Differenz zwischen dem Drehungsbogen der äußersten rothen und violetten Strahlen 2mal, 3mal so groß. Mit zunehmender Dicke kann aber auch diese Differenz bis auf 180° wachsen (es ist dies der Fall, wenn die Quarzplatte 6,76 Mm. dick ist, denn $6,76 \times 26,6 = 180$); wenn aber der Drehungsbogen zweier Farben um 180° verschieden ist, so fallen die Maxima und Minima beider Farben vollkommen zusammen; bei einer Quarzplatte, welche 6,76 Mm. dick ist, nimmt der Einfluss, welchen die rothen und die violetten Strahlen auf die Färbung ausüben, in gleichem Mafse ab und zu, wenn man den obern Spiegel dreht. Der Drehungsbogen der Strahlen, welche ungefähr an der Grenze zwischen Blau und Grün liegen, ist das Mittel zwischen dem Drehungsbogen der rothen und der violetten Strahlen; in einer Platte von 6,76 Mm. Dicke also erscheinen die blaugrünen Strahlen im Maximum, wenn die rothen und die violetten im Minimum sind und umgekehrt. Für eine Quarzplatte, deren Dicke $2 \times 6,76$, also 13,52 Mm. beträgt, ist die Differenz der Drehungsbogen der rothen und blaugrünen Strahlen 180° , eben so groß ist aber auch die Differenz der Drehungsbogen der blaugrünen und violetten Strahlen. An einer solchen Platte erscheint also Roth, Blaugrün und Violett gleichzeitig im Maximum, keine dieser drei Farben kann also entschieden vorherrschen. Bei einer Quarzplatte von 27 Mm. Dicke ist die Differenz der Drehungsbogen der äußersten rothen und mittleren gelben Strahlen 180° . Eben so groß ist für diese Platte die Differenz der gelben und blaugrünen Strahlen, der blaugrünen und indigofarbigem, der indigofarbigem und violetten. Roth, Gelb, Blaugrün, Indigo und Violett wirken also bei dieser Platte ganz gleichmäfsig zur Färbung mit. Wenn diese Farben im Maximum sind, so geben sie zusammen eine Farbe, die nur wenig von Weifs unterschieden ist; sind sie aber im Minimum, so herrschen Orange, Grün, Blau und die Strahlen zwischen Indigo und Violett vor, und auch diese geben zusammen fast Weifs; schon bei dieser Platte kann man also kaum eine Veränderung im Teint der Platte wahrnehmen, wenn man den obern Spiegel dreht, und begreiflicherweise nähert sich die Farbe der Platte

noch mehr dem reinen farblosen Weiß, wenn die Dicke noch mehr zunimmt.

Die Erscheinungen, welche man an einer linksdrehenden Quarzplatte beobachtet, unterscheiden sich von denen einer gleich dicken rechtsdrehenden Quarzplatte dadurch, dass man von 0° nach der linken Seite hin, also von 0° über 270° nach 180° den Zerlegungsspiegel drehen muss, um die Farbenercheinungen in derselben Ordnung zu sehen, als ob man bei der rechtsdrehenden von 0° über 90° nach 180° hin gedreht hätte. Auch mehre Flüssigkeiten, z. B. das Terpentinöl, das Citronenöl, die Auflösungen des Camphers in Alkohol, der Zuckersyrup u. s. w. besitzen die Eigenschaft der Kreispolariation. Um sie dem Versuch zu unterwerfen, gießt man sie in Röhren, welche oben offen sind und unten durch eine ebene Glasplatte verschlossen werden. Das Rotationsvermögen solcher Flüssigkeiten ist weit schwächer als das des Bergkrystalls, d. h. eine Quarzplatte von geringer Dicke bringt dieselben Erscheinungen hervor, wie eine flüssige Säule von ziemlich bedeutender Höhe. Eine Quarzplatte zeigt dieselben Farben wie eine 68mal so hohe Säule von Terpentinöl. Da aber dünne Quarzplatten nur wenig brillante Farben zeigen, so ist klar, dass schon eine Terpentinölsäule von ziemlich bedeutender Höhe erforderlich ist, um die Farbenercheinungen recht deutlich beobachten zu können. Das Rotationsvermögen des Citronenöls ist nicht so schwach. Eine Säule von Citronenöl zeigt dieselben Farben, wie eine doppelt so hohe Säule von Terpentinöl. Wegen des geringern Rotationsvermögens der Flüssigkeiten muss die Röhre, in welche man sie gießt, um sie auf ihre Kreispolariation zu untersuchen, hinlänglich hoch seyn.

Die Röhre, in welche die zu untersuchenden Flüssigkeiten gegossen werden, und welche auf das mittlere Tischchen des Apparats gestellt wird, ist Fig. 18 in der halben natürlichen Gröfse und zwar im Durchschnitt dargestellt. Weil die Flüssigkeiten nur ein geringes Rotationsvermögen haben, ist es nöthig, dass die Röhre möglichst hoch sey. Der in Fig. 14 abgebildete Apparat erlaubt aber nicht, sie höher als 120 bis 130 Millimeter hoch zu machen, denn in diesem Falle ragt die in der Mitte des Apparats aufgestellte Röhre noch über den obern Ring hervor und berührt fast den schwarzen Spiegel. Birt wandte bei seinen Versuchen Röhren von 152 Mm. an; um aber so hohe Röhren brauchen zu können, muss an dem

Fig. 18.



Apparate Fig. 14 die Entfernung des mittlern Ringes von dem obern um 20 bis 30 Mm. höher seyn, als in der Zeichnung angegeben ist. Damit die Farbenercheinung recht lebhaft sey, muss der Zutritt von fremdem Lichte abgehalten werden, und dies geschieht am besten dadurch, dass man die Glasröhre mit einem hohlen Cylinder von schwarzem Tuch umgiebt, und auch den Fuß der Röhre mit schwarzem Tuch belegt. Nöthig ist dies jedoch nicht.

Ventzke hat einen besondern Apparat zur Beobachtung der Kreispolariation construirt (*Jahrb. f. pract. Chem.* XXV. p. 65), der im Wesentlichen aus einer horizontalstehenden Röhre besteht, welche die Flüssigkeit aufnimmt, und welche an jedem Ende mit einem Nicolschen Prisma versehen ist; das eine Prisma ersetzt den Polarisationspiegel AB unsers Apparats, das andere aber den schwarzen Spiegel. Die Röhre

ist fast 10 Zoll lang und wird gegen die Flamme einer argandschen Lampe gerichtet. Der einzige reelle Vortheil, den dieser kostbare Apparat bietet, ist die grössere Länge der Röhre, die sich jedoch auch am Störrenbergischen Apparate durch Vergrößerung seiner Dimensionen erreichen lässt; außerdem lässt sich der Störrenbergische Apparat noch zu einer Menge anderer Versuche, der ungleich theurere Apparat von Ventzke aber einzig und allein zur Untersuchung der Kreispolari- sation flüssiger Körper anwenden.

Ein und dieselbe Flüssigkeit bewirkt stets eine Drehung nach der- selben Seite, allein die Entgegensetzung der Wirkung, welche beim Bergkrystall zwischen verschiedenen Krystallen stattfindet, findet sich hier zwischen Flüssigkeiten von verschiedener Beschaffenheit wieder. Das Terpentinöl z. B. ist links drehend und das Citronenöl rechts drehend.

Um die Natur der Circularpolarisation einer Flüssigkeit vollständig zu bestimmen, ist auszumitteln, ob sie rechts- oder linksdrehend ist, und wie viel Grad der Drehungsbogen misst, um welchen bei einer gegebenen Höhe der flüssigen Schicht die Polarisationssebene irgend eines ein- fachen Strahls, etwa des rothen, gedreht wird.

Die Circularpolarisation des Bergkrystalls ist 1811 von Arago entdeckt worden. Biot fand im Jahre 1815, dass verschiedene Flüssig- keiten dieselbe merkwürdige Eigenschaft besitzen.

J. M.

Circulation, eine Art der Digestion, die jetzt höchst selten oder gar nicht mehr in Gebrauch ist, bestehend darin, dass man die durch die Wärme verdunstete Flüssigkeit innerhalb des Apparats condensirte und beständig auf die zu digerirende Substanz zurückfliessen liefs. Man bediente sich dazu eines eigenen Glasapparats, Pelican genannt, beste- hend in einem Stück aus einem Kolben und einem tubulirten Helm, von welchem eine oder zwei Röhren in den Bauch des Kolben zurückführen; durch sie floss die in dem Helm verdichtete Flüssigkeit wieder in den Kol- ben. Noch Lavoisier bediente sich eines solchen Pelicans, um zu be- weisen, dass Wasser sich durch lang unterhaltene Destillation nicht in Erde verwandeln lasse. Statt des Pelicans nahm man auch wohl zwei Phiolen, deren eine der andern zum Stöpsel diente, und die man Circu- lirgefäße (*vasa circulatoria, vaisseaux de rencontre*) nannte. Un- sere Atmosphäre ist ein solches Circulirgefäß im Großen, welches vor den künstlichen noch das voraus hat, dass damit nicht die Gefahr des Zerspringens verknüpft ist.

P.

Cissampelin s. Pelosin.

Citraconsäure, Citribicsäure von Baup.

Formel der wasserf. ölartigen S. $C_5H_4O_3 = \overline{Ct}$ (Robiquet, Crasso).

Formel der krystal. Säure $C_5H_4O_3 + aq = \overline{Ct} + aq.$ (Crasso).

Zusammensetzung:

der wasserfr. Säure.		des Hydrats.	
in 100 Thln.		in 100 Thln.	
C_5 . . .	379,0 . . . 53,83	C_5 . . .	379,0 . . . 46,42
H_4 . . .	25,0 . . . 3,55	H_6 . . .	37,5 . . . 4,59
O_3 . . .	300,0 . . . 42,62	O_4 . . .	400,0 . . . 48,99
	704,0 . . . 100,00		816,5 . . . 100,00

Die Citraconsäure entsteht bei der Destillation der Aconitsäure oder

Itaconsäure (s. d.). — Man erhält sie am leichtesten, wenn man die von der Krystallisation der Itaconsäure herrührenden Mutterlaugen zur Syrupconsistenz verdampft und in einem Destillationsapparate zum Sieden erhitzt. Es geht zuerst Wasser über, dann ein trübes, milchiges Gemenge von Wasser und wasserfreier Säure und zuletzt wasserfreie Citraconsäure in Gestalt einer schweren, klaren, ölartigen Flüssigkeit, die man für sich in einer trockenen Vorlage auffängt.

Die wasserfreie Citraconsäure besitzt gewöhnlich eine schwach gelbliche Farbe; sie ist leicht flüchtig, von schwach saurem, empyreumatischem Geruch und ätzend saurem, sehr herbem Geschmack. Sie verdampft vollständig über 90° und destillirt bei 212° C. ohne Zersetzung. Ihr specif. Gew. ist bei $14^{\circ} = 1,247$. In Wasser sinkt sie unter, bei längerer Berührung damit löst sie sich jedoch vollkommen und in jedem Verhältnisse darin auf. Gleiche Volumina Citraconsäure und Wasser bilden eine sehr dickflüssige Auflösung. Wärme begünstigt die Auflösung.

An feuchter Luft zieht die Citraconsäure schnell Wasser an, indem sie anfangs zu einer krystallinischen, aus sehr deutlichen Nadeln bestehenden Masse, dem Hydrat der Citraconsäure, erstarret. Die Krystalle schmelzen bei 80° , verflüchtigen sich jedoch schon in einer niedrigeren Temperatur. Sie sind in Wasser in jedem Verhältnisse, in Weingeist und Aether leicht löslich. Erhitzt man sie in einer Retorte zum Sieden, so zerfallen sie in Wasser, welches zuerst übergeht, und in ölartige wasserfreie Säure.

Die Citraconsäure ist nach den Untersuchungen von Grasso (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 53.*) mit der von Baup *acide citrique* genannten Säure identisch; sie ist ferner isomer mit der Itaconsäure; die Feststellung ihrer wahren Constitution erfordert aber, ebenso wie die der Aconit- und Itaconsäure, neue Untersuchungen. Wl.

Citraconsaure Salze. — Sie sind von Grasso näher untersucht worden.

Citraconsaures Ammoniak, saures. — Leitet man über wasserfreie Citraconsäure Ammoniakgas, so tritt unter Wärmeentwicklung sehr heftige Absorption ein und nach längerer Einwirkung erhält man beim Erkalten eine durchsichtige, brüchige, an feuchter Luft zerfließliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Masse, die nach der Formel $2(C_5H_4O_3) + N_2H_6$ zusammengesetzt ist. — Löst man diese wasserfreie Verbindung in Wasser auf und überlässt die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ein in kleinen glänzenden Blättern krystallisiertes Salz, das die Formel $2(C_5H_4O_3) + N_2H_8O + aq.$ hat.

Das neutrale citraconsaure Ammoniumoxyd ist, so wie das neutrale Kali-, Natron- und Kalksalz, sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Die letzteren Basen bilden dagegen mit Citraconsäure saure, in regelmäßiger Form krystallisirbare Salze.

Citraconsaures Aethyloxyd, \overline{Cl} , AcO. — Diese Verbindung besitzt absolut die nämlichen Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie das itaconsaure Aethyloxyd. Durch Zersetzung mittelst ätzendem Kali erhält man daraus Alkohol und unveränderte Citraconsäure.

Citraconsaurer Baryt, a) neutraler, \overline{Cl} , BaO. Sättigt man eine concentrirte und kochendheiße Auflösung der Citraconsäure mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich das neutrale Salz beim Erkal-

ten als wasserfreies, weißes krystallinisches Pulver aus. Es enthält 57,49 Proc. Baryt (gefunden 57,21 Proc.).

b) saurer $2 \text{Cl}, \text{BaO}, \text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$ — Krystallisirt aus der heißen wässrigen Lösung in aus kleinen, seidenglänzenden Krystallen bestehenden warzenförmigen Gruppen. Es verliert bei 100° kein Wasser und enthält 36,86 Baryt, 55,74 Citraconsäure und 7,40 Wasser (gef. 37,01 Baryt).

Citraconsaurer Strontian. — Das neutrale Salz ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. — Das saure Salz bildet farblose glasglänzende Krystalle, die nach der Formel $2 \text{Cl}, \text{SrO}, \text{H}_2\text{O} + 3 \text{aq.}$ zusammengesetzt sind. Sie enthalten 25,77 (gefunden 26,11 Proc.) Strontian.

Citraconsaurer Kalk. — Das neutrale Salz trocknet zu einer amorphen, weißen Masse ein. Das saure Salz, $2 \text{Cl}, \text{CaO}, \text{H}_2\text{O} + 3 \text{aq.}$ verliert bei 100° 1 At. = 6,64 Proc. Bei 120° 3 At. = 15,54 Proc. Wasser. Es enthält 16,37 (gef. 16,21) Proc. Kalk.

Citraconsaure Talkerde, saure Im trocknen Zustande durchscheinendes, auf dem Bruche strahlig krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

Citraconsaures Bleioxyd. — Die Citraconsäure bildet mit Bleioxyd drei verschiedene neutrale und ein basisches Salz. Gießt man bei gewöhnlicher Temperatur neutrales essigsäures Bleioxyd in eine Auflösung von citraconsaurem Ammoniak, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der nach der Formel $\text{Cl}, \text{PbO} + 2 \text{aq.}$ (59,89 Proc. Oxyd) zusammengesetzt ist. Erhitzt man diesen Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er sich gebildet hat, so ändert er seine Beschaffenheit, wird pulverig, krystallinisch. Es ist das wasserfreie Salz, Cl, PbO und enthält 66,30 Proc. Oxyd. — Die noch heiß von diesem wasserfreien Salz abgegossene Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein leichtes, sehr voluminöses Pulver ab, das neutrales citraconsaures Bleioxyd mit 1 At. Wasser, $\text{Cl}, \text{PbO} + \text{aq.}$ (63,12 Proc. Oxyd) ist.

Das basische citraconsaure Bleioxyd, $\text{Cl}, 2 \text{PbO}$, erhält man durch Fällung eines neutralen oder sauren citraconsauren Salzes mit basisch essigsäurem Bleioxyd. Es ist ein weißes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Enthält 79,77 Proc. Oxyd.

Citraconsaures Nickeloxyd trocknet zu einer grünen, gummiartigen Masse ein. Das Kobaltsalz ist roth, krystallinisch; das Mangansalz ist undurchsichtig zähe, das Zinnoxidul- und Quecksilberoxydulsalz weiß, in Wasser schwer löslich.

Citraconsaures Silberoxyd. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in citraconsaurem Ammoniak einen sehr voluminösen, gallertartigen, weißen Niederschlag, der sich in heißem Wasser leicht löst und daraus in langen, zarten, glänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist neutrales, wasserfreies citraconsaures Silberoxyd, Cl, AgO und enthält 67,24 Proc. Oxyd. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Verdampfen an der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur, kleine durchsichtige, farblose, diamantglänzende sechseckige Prismen ab, die bei 100° undurchsichtig werden und 4,2 Proc. = 1 At. Wasser verlieren. Die Formel dieses, 63,91 Proc. Oxyd enthaltenden Silbersalzes ist $\text{Cl}, \text{AgO} + \text{aq.}$ (Baup, Crasso).
W.

Citren, Citrilen sind isomere Modificationen des Citronöls.
S. Camphen Bd. II. S. 36.

Citribicsäure, *acide citribique* nannte Baup ursprünglich die von Lassaigne entdeckte Brenzcitronensäure, die aber, nach den Untersuchungen Crasso's mit der Itaconsäure (Baup's Citricisäure) identisch ist. Die von Baup mit dem Namen Citridicsäure belegte Verbindung ist Aconitsäure (Regnault's Equisetsäure). Das von Baup (*Ann. d. Pharm. Bd. XIX. S. 35.*) vorgeschlagene Nomenclaturprincip für die sogenannten Brenzsäuren (Pyrogensäuren) besteht darin, dass er die verschiedenen, aus einer und derselben Säure entstehenden Brenzsäuren in der Art durch Consonanten bezeichnet, dass die alphabetische Folge der letzteren der Zeitfolge der Entdeckung der Brenzsäuren entspricht. Der Consonant *b* würde, als der erste, die zuerst beobachtete oder bekannte Modification bezeichnen, *c* die zweite, *d* die dritte, *f* die vierte u. s. fort. Die erste Brenzweinsäure erhielt so den Namen Tartribicsäure, die erste Brenzäpfelsäure hiesse Maliticsäure, die erste Brenzcitronensäure Citribicsäure. — Wir verweisen hierüber auf den Art. Nomenclatur. Wl.

Citricisäure, *acide citricque*, s. Itaconsäure und Citribicsäure.

Citrin wird die weingelbe Varietät des Bergkrystals, auch böhmischer Topas, genannt. S. Quarz. Wl.

Citronöl. (*Oleum Citri.*) Ein zur Camphen-Gruppe gehörendes ätherisches Oel. Ueber Zusammensetzung und chemischen Charakter desselben s. Camphen.

Das Citronöl wird aus den Früchten von *Citrus medica*, den Citronen, gewonnen, indem man die äußere, gelbe Schale auf einem Reibeisen in Brei verwandelt und diesen zwischen Leinwand auspresst. Man erhält dadurch eine in zwei Schichten sich theilende Flüssigkeit, wovon die obere aus dem Oel, die untere aus Wasser und Pflanzentheilen besteht. Das Oel, welches noch etwas Schleim und Farbestoff enthält, wird durch Rectification mit Wasser gereinigt.

Das rectificirte Citronöl hat bei 18° ein spec. Gew. von 0,856 und siedet bei 167°. Es ist farblos oder kaum gelblich gefärbt und sehr dünnflüssig. Das Oel des Handels ist mehr gelb gefärbt, zuweilen trübe und hat ein spec. Gew. von 0,878. Das Citronöl muss einen angenehmen, reinen Citronengeruch haben, der keine Beimengung von Terpentinöl oder Lavendelöl erkennen lassen darf; auf Papier muss es leicht und vollständig, ohne einen Fettfleck zu hinterlassen, verdampfen, und mit Wasser in einer graduirten Röhre geschüttelt, darf sein Volumen nur eine äußerst geringe Verminderung erleiden. Das Gegentheil würde auf eine Verfälschung mit Alkohol hindeuten.

Das Citronöl wird in der Medicin gewöhnlich als Oelzucker, *Elaeosaccharum Citri*, und außerdem zu Parfümerien angewendet. Eine geringere im Handel vorkommende Sorte von Citronöl ist das Cedro-Oel (*Ol. de Cedro*). S.

Citronöl-Campher s. Camphen.

Citronsäure, *acide citrique*. — Dreibasische Säure.

- A. Formel der Säure im Silbersalz: $C_{12}H_{10}O_{11} = \overline{Ci}$
 B. Formel der bei 100° getr. Säure D.: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3 H_2O = \overline{Ci}$
 + 3 aq.
 C. Formel der durch Abkühlung kryst. Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3 H_2O + aq.$
 D. Formel der bei 16° durch Verdunsten kryst. Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} +$
 3 $H_2O + 2 aq.$

Zusammensetzung:

Säure A.

		In 100 Theilen.
12 At. Kohlenstoff	. . 909,6	. . 43,90
10 » Wasserstoff	. . 62,5	. . 3,01
11 » Sauerstoff	. . 1100,0	. . 53,09
	<hr/>	<hr/>
	2072,1	. . 100,00

Säure B.

		In 100 Theilen.
12 At. Kohlenstoff	. . 909,6	. . 37,75
16 » Wasserstoff	. . 100,0	. . 4,15
14 » Sauerstoff	. . 1400,0	. . 58,10
	<hr/>	<hr/>
	2409,6	. . 100,00

Die Citronsäure wurde 1784 von Scheele entdeckt; sie kommt fertig gebildet in vielen sauren Pflanzensäften, frei oder an Basen gebunden, meistens neben anderen organischen Säuren, wie Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. vor; am reichlichsten ist sie in den Fruchtsäften von *Citrus medica* und *Aurantium*, *Ribes Grossularia* und *rubrum* enthalten, ferner in: *Prunus Padus* und *Cerasus*, *Vaccinium Vitis idaea*, *Oxy-coccus* und *Myrtillus*, *Rosa canina*, *Solanum dulcamara*, *Crataegus Aria*, *Fragaria vesca*, *Rubus Idaeus* und *Chamaemorus*, *Aconitum Lycoclonum*, *Capsicum annuum*, *Asarum europaeum*, *Helianthus tuberosus*, *Allium Cepa*, *Isatis tinctoria* und vielen anderen.

Die Citronsäure wird durch Zersetzung des citronsäuren Kalks mittelst Schwefelsäure dargestellt. — Man nimmt zu dem Ende gewöhnlich ein dem Gewicht der Kreide, welche zur Darstellung des citronsäuren Kalks aus Citronensaft oder Johannisbeersaft gedient hat, gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat, das man mit 5 Thln. Wasser verdünnt; der citronsäure Kalk wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, die Schwefelsäure langsam hinzugegossen und die Zersetzung durch gelinde Erwärmung beschleunigt. Ein Gehalt an citronsäurem Kalk erschwert die Krystallisation der Citronsäure, ein kleiner Ueberschuss an Schwefelsäure erleichtert sie dagegen, weshalb man immer etwas freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit lässt. Dieser Gehalt an freier Schwefelsäure lässt sich leicht durch Chlorbarium, nicht so gut aber durch ein lösliches Bleisalz nachweisen, insofern das citronsäure Bleioxyd in Salpetersäure nur sehr schwer auflöslich ist.

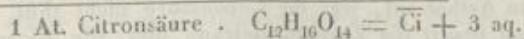
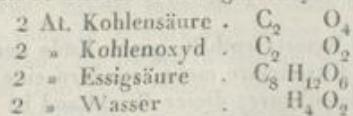
Nach der vollständigen Zerlegung wird die saure Flüssigkeit von dem gebildeten Gyps zuerst durch Abgießen, dann durch Filtration getrennt und, nach dem Auswaschen des letztern mit etwas kaltem Wasser, in gelinder Wärme, anfänglich über freiem Feuer bis zu $\frac{1}{2}$ ihres Volumens in Gefäßen von Blei, zuletzt im Wasserbade zur Krystallisation abge-

dampft. So wie sich ein Salzhäutchen zeigt, nimmt man die Gefäße sogleich vom Feuer; wenn nach drei- bis viertägigem Stehen die Krystallisation vor sich gegangen ist, und die Mutterlauge bei weiterm Verdampfen keine Krystalle mehr giebt, behandelt man sie wie den Citronensaft. Die erhaltenen gelben Krystalle von Citronsäure werden durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Kohle farblos und rein.

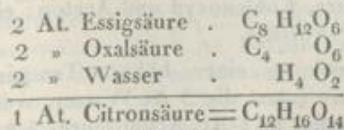
Die Citronsäure bildet farblose, durchsichtige, regelmäßige, rhombische, durch 4 Flächen zugespitzte Prismen von sehr saurem, angenehmem Geschmack. Sie ist leicht löslich in ihrem gleichen Gewichte Wasser zu einer syrupdicken Flüssigkeit; beim ruhigen Stehen und langsamen Verdampfen der kalt gesättigten concentrirten Auflösung bilden sich regelmäßige Krystalle, welche bei 100° C. 2 At. Wasser = 9,4 Proc. verlieren und nach der Formel $\overline{\text{Ci}} + 5 \text{ aq.}$ (Säure D.) zusammengesetzt sind. Aus einer in der Siedhitze des Wassers gesättigten Auflösung erhält man beim Abkühlen Krystalle, welche bei 100° nichts am Gewichte verlieren und ihre Durchsichtigkeit behalten; ihre Formel ist: $\overline{\text{Ci}} + 4 \text{ aq.}$ (Säure C.)

Die Krystalle der Säure (D) mit 5 At. Wasser schmelzen in der Wärme unter Wasserverlust; die Krystalle der Säure (C) mit 4 At. Wasser schmelzen bei 130°, ohne an Gewicht abzunehmen; über 150° tritt bei beiden Zersetzung ein. Wenn man die Schmelzung in dem Augenblicke unterbricht, wo man neben Wasserdämpfen andere flüchtige Producte wahrnimmt, so bleibt im Rückstande eine durchsichtige, kaum gelblich gefärbte Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht; sie ist bei diesem Zeitpunkte in ein Gemenge von Aconitsäure und Citronsäure verwandelt. Bei steigender Temperatur tritt Zersetzung ein, es entwickelt sich Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Aceton, Essigsäure und mehre Brenzsäuren (s. Citronsäure, Verhalten in der Wärme).

Mischt man 1 Thl. krystallisirte Citronsäure mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich bei gelinder Wärme eine reichliche Menge Kohlenoxydgas; setzt man später Wasser zu und unterwirft die Mischung der Destillation, so erhält man Essigsäure. Die bei 100° getrocknete Citronsäure enthält in einem Atome die Elemente von 2 At. Kohlenoxyd, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Essigsäurehydrat; nämlich:



Beim Schmelzen mit einem Ueberschuss von Kalihydrat zerlegt sich die Citronsäure in Oxalsäure und in Essigsäure; ein Atom der Säure $\overline{\text{Ci}} + 3 \text{ aq.}$ enthält die Elemente von 2 At. Essigsäure, 2 At. Oxalsäure und 2 At. Wasser:



Die verdünnte wässrige Auflösung der Citronsäure zersetzt sich nach

und nach unter Schimmelbildung; sie enthält nach Bergmann Essigsäure, wenn sie einige Wochen mit Weingeist digerirt wird. Die wässrige Lösung reducirt ferner Goldchlorid ohne Gasentwicklung; mit Manganhyperoxyd erwärmt entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Essigsäure; mit Quecksilberoxyd entsteht beim Erwärmen unter lebhaftem Aufbrausen eine weisse feste Masse, die nach Vauquelin Essigsäure enthält.

Wenn die Citronsäure rein ist, so löst sie sich in Alkohol ohne Rückstand auf und giebt mit Kalkwasser keinen Niederschlag. Kalkwasser, mit einigen Tropfen Citronsäure versetzt, giebt eine klare Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt und ein weisses, in Säuren ohne Aufbrausen lösliches Pulver absetzt. Dieses Verhalten benutzt man gewöhnlich zur Unterscheidung von der Weinsäure. J. L.

Citronsäure, Verhalten in der Wärme. — Erhitzt man Citronsäure über ihren Schmelzpunkt, so kommt sie ins Kochen, indem sie eine gewisse Zeitlang, ohne Bildung empyreumatischer Producte, blofs Wasser abgiebt. Unterbricht man die Operation in dem Moment, wo man in dem Halse der Retorte weisse, von brennbaren Gasen begleitete Dämpfe beobachtet, und löst man alsdann den Retorteninhalte in Wasser, so erhält man, beim freiwilligen Verdampfen an der Luft, Krystalle von gewöhnlicher Citronsäure. Die Auflösung liefert nur eine unbedeutende Menge einer sauren, schwer krystallisirbaren Mutterlauge, was um so mehr der Fall ist, je weiter der Punkt überschritten wurde, wo die Citronsäure sich zu zersetzen beginnt.

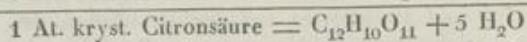
Wenn man dagegen die Destillation weiter treibt, so hört die Entwicklung von brennbaren Gasen auf; in dem Retortenhalse condensiren sich ölartige Streifen, die in der Vorlage in der Form einer kaum gelblichen, sehr sauren Flüssigkeit sich ansammeln, welche schwerer als Wasser ist. Sie sind von einem nicht entzündlichen Gase begleitet, das nichts anderes als Kohlensäure ist; es wird fast ganz von Kalilauge absorbirt.

Diese Erscheinungen rühren von zwei verschiedenen Zersetzungsprocessen her, wovon der eine mit der Entwicklung von Wasser und brennbaren Dämpfen aufhört, während der andere mit der Entbindung von Kohlensäure beginnt.

Der Rückstand in der Retorte enthält, gegen Ende der ersten Epoche der Destillation, keine Citronsäure mehr, sondern eine neue, durch Zersetzung daraus entstandene Säure; dieser Rückstand ist gelb und löst sich ganz in Aether auf, was die Citronsäure nicht thut. Er ist nicht flüchtig und besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Säure, die man in dem *Aconitum Napellus* und in dem *Equisetum fluviatile* entdeckt hat. Ihre Formel ist $C_4H_4O_3 = C_4H_2O_3 + aq$. Die gasförmigen und entzündbaren Producte, die sich während der Umwandlung der Citronsäure in Aconitsäure entwickeln, bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton; ein Theil des letztern verdichtet sich in der Vorlage.

Durch die Einwirkung einer höhern Temperatur verliert 1 At. krystallisirte Citronsäure zuerst die 5 At. Wasser, welche sie enthält, und zersetzt sich alsdann selbst in 1 At. Aconitsäure, 4 At. Kohlenoxyd, 1 At. Aceton und 1 At. Kohlensäure, wie es folgende Formeln zeigen.

5 At. Wasser		5 H ₂ O
1 » Aconitsäure	C ₄ H ₄ O ₄	
4 » Kohlenoxyd	C ₃ H ₄ O ₄	
1 » Aceton	C ₃ H ₆ O	
1 » Kohlensäure	C O ₂	



Es ist demnach Aconitsäure, und nicht, wie man bisher glaubte, Citronsäure, aus der die sauren, in der zweiten Epoche der Destillation in der Vorlage sich condensirenden Producte entstehen.

Lassaigüe hat diese Producte zuerst beobachtet; Baup zeigte, dass sie aus zwei, in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Säuren bestehen, wovon er die eine Citric-, die andere Citribic-Säure nannte; wir nennen sie, da sie offenbar Zersetzungsproducte der Aconitsäure sind, mit Crasso Itacon- und Citracon-Säure.

Die Aconitsäure kommt, im reinen Zustande oder so, wie sie in der Retorte zurückbleibt, wenn die sich entwickelnden Gase sich nicht mehr entzünden lassen, bei einer Temperatur von 180 — 200° ins Sieden und liefert alsdann ein Gemenge beider Säuren. Sie condensiren sich in der Form einer schweren, ätzend sauren Flüssigkeit, die beim Erkalten, wenn die Vorlage trocken ist, zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Während der Destillation färbt sich der Rückstand mehr und mehr; er schwärzt sich endlich und liefert ein schwarzes, empyreumatisches Oel, das übergeht, während eine sehr leichte, voluminöse Kohle bleibt.

Der feste und krystallisirte Theil des Destillationsproductes besteht aus Itaconsäure; der flüssige, die Krystalle umgebende Antheil ist Citraconsäure.

Die Itaconsäure kann man leicht im reinen Zustande daraus gewinnen, wenn man das rohe Product in Wasser oder siedendem Alkohol auflöst. Die in Wasser schwer lösliche Itaconsäure setzt sich alsdann beim Erkalten oder freiwilligen Verdampfen in ziemlich regelmässigen Krystallen oder krystallinischen Krusten ab, die man durch wiederholte Krystallisation reinigt.

Die Itaconsäure ist nicht flüchtig, obschon sie durch Destillation dargestellt wurde. Erhitzt man die Krystalle über ihren Schmelzpunkt, so zerfallen sie völlig in Wasser und in eine ölartige, durchsichtig klare, schwere Flüssigkeit, die nichts anderes als wasserfreie Citraconsäure ist. Unterwirft man also alle Producte von der Destillation der Citronsäure einer erneuten Destillation, so verwandelt sich alle Itaconsäure in Citraconsäure. Bei dieser zweiten Destillation geht zuerst Wasser, dann ein Gemenge von Wasser und Säure, endlich sehr reine, wasserfreie Citraconsäure über.

Die Formel beider Säuren im Hydratzustande ist C₃H₄O₃ + aq.; sie besitzen beide dieselbe Sättigungscapacität, ihre Salze bieten aber große Abweichungen dar.

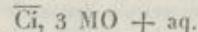
Drei Atome Aconitsäure 3 C₄H₄O₄ = C₁₂H₁₂O₁₂ enthalten die Elemente von 2 At. Itaconsäure und 2 At. Kohlensäure 2 (C₃H₄O₃, aq.) + C₂O₄. Die Itaconsäure zerfällt, im Moment, wo sie entsteht, theilweise in Wasser und in wasserfreie Citraconsäure. Wenn die Destillation der Aconitsäure sehr langsam und bei einer 175° nicht überschreitenden Temperatur vorgenommen wird, so erhält man nichts als Citra-

consäure oder nur Spuren von Itaconsäure. Destillirt man dagegen rasch und bei so lebhaftem Feuer, als es die Retorte erträgt, so herrscht in dem Producte die Itaconsäure vor.

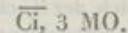
Die vorstehenden Untersuchungen sind von Crasso (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 34. S. 58.*); aus ihnen ergiebt sich die Erklärung der von Baup und Robiquet bei der Destillation der Citronsaure beobachteten verschiedenen Erscheinungen. Boullay hat die Entstehung des Acetons dabei nachgewiesen und Robiquet hat vorzugsweise die anderen gasförmigen und liquiden Producte untersucht. J. L.

Citronsaureäther s. Citronsaure Salze.

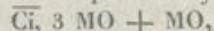
Citronsaure Salze, *citrates*. — Die Citronsaure ist eine dreibasische Säure; sie bildet mit Basen neutrale und basische Salze. Die Formel der neutralen dreibasischen Salze ist:



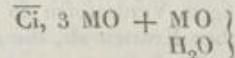
Sie sind darnach der Säure (C) mit 4 At. Wasser analog zusammengesetzt, indem darin das Hydratwasser durch seine Aequivalente an Metalloxyd ersetzt ist; sie enthalten noch 1 Aeq. Wasser, welches sie (wie das Silbersalz) bei gewöhnlicher oder in einer höhern Temperatur verlieren. Ihre Zusammensetzung ist alsdann analog der Säure (B) mit 3 At. Wasser.



In den basischen citronsauren Salzen ist das Krystallwasser der vorhergehenden Salze durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt:



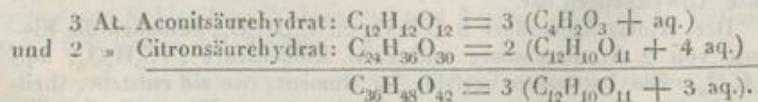
oder sie enthalten, aufser dem Aequivalente Basis, welches das Krystallwasser in der Säure C vertritt, noch ein Aequivalent Krystallwasser; sie besitzen in diesem Falle eine der Säure (D) mit 5 At. Wasser ähnliche Zusammensetzung:



Von zweibasischen citronsauren Salzen ist nur das Bleisalz untersucht; in diesem Salze sind nur zwei Atome Hydratwasser der Säure D ersetzt.

Die citronsauren Salze entwickeln beim Erhitzen unter Aufschäumen und Schwärzung eine saure Flüssigkeit.

Wenn man ein trocknes citronsaures Salz, $\overline{\text{Ci}} + 3 \text{ MO}$, durch eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol zersetzt, in der Art also, dass der sich abscheidenden Säure nur 3 Atome, auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds und des Wasserstoffs der Chlorwasserstoffsäure gebildeten Wassers dargeboten werden, so zerlegt sie sich in Aconitsäurehydrat und in die Säure C, das heißt in das Citronsaurehydrat, welches 1 At. Krystallwasser enthält (Berzelius); nämlich in



Dies ist die nämliche Zersetzung, welche die Säure in höheren Temperaturen durch Wasserverlust erfährt.

Zusammensetzung der wichtigeren, von Berzelius untersuchten citronsauren Salze.

Formel.	Atomgew.	Säure.	fixe Base.	Wasser.
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ PbO} + \text{aq.}$	6368,62	32,54	65,69	1,77
$\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} 2 \text{ PbO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} + 2 \text{ aq.}$	5199,09	39,87	53,64	6,49
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ PbO} + \text{PbO}$	7650,65	27,09	72,91	—
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + 7 \text{ aq.}$	5730,65	36,17	50,09	13,74
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + \text{aq.}$ (bei 100°)	5055,77	40,99	56,78	2,23
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO}$. . . (bei 190°)	4943,29	41,93	58,07	—
$2 \overline{\text{Ci}}, \left. \begin{array}{l} 5 \text{ BaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} + 7 \text{ aq.}$	9829,54	42,17	48,67	9,16
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + 4 \text{ aq.}$	3590,63	57,72	29,75	12,53
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + \text{aq.}$	3253,19	63,71	32,83	3,46
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + \left. \begin{array}{l} \text{CaO} \\ \text{aq.} \end{array} \right\}$	3609,21	57,43	39,45	3,12
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO} + \text{CaO}$ (bei 100°)	3496,73	59,27	40,73	—
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO} + 4 \text{ aq.}$ (bei 16°)	3695,26	56,09	31,73	12,18
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO}$. . . (bei 200°)	3245,34	63,86	36,14	—
$\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ AgO}$. . . (bei 16°)	6427,47	32,24	67,76	—

Citronsaures Ammoniak ist ein sehr leicht lösliches, krystallisirbares Salz; es ist nicht untersucht.

Citronsaures Aethyloxyd, Citronsäure-Aether. Formel $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ AeO}$. (Dumas). — Wurde von Thénard zuerst beschrieben. — Nach Malaguti erhält man den Citronsäureäther, indem 90 Theile krystallisirte Citronsäure, 110 Thle. Alkohol von 0,814 specif. Gew. und 50 Thle. Schwefelsäurehydrat mit einander gemischt und so lange in einer Retorte erwärmt werden, bis Aethyloxyd überzugehen anfängt; bei diesem Zeitpunkt mischt man den Rückstand mit Wasser, wo citronsaures Aethyloxyd in Gestalt eines ölartigen Körpers zu Boden fällt; durch Waschen mit Wasser wird er von der freien Säure, durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Blutkohle von färbenden Materialien befreit. Aus der Auflösung in Alkohol bleibt er nach dem Verdunsten rein zurück.

Der Citronsäureäther ist eine ölartige Flüssigkeit von schwachem, dem Olivenöl ähnlichem Geruch und unangenehm bitterem Geschmack, von 1,142 specif. Gew.; er färbt sich bei 270°, kommt bei 283° ins Sieden, wobei ein großer Theil zersetzt wird; neben unzersetztem citronsaurem Aethyloxyd, geht hierbei ein brauner, ölartiger Körper (Citronsäure), Alkohol und brennbare Gase über; im Rückstand bleibt Kohle. Durch kaustische Kali- und Natronlauge wird er in citronsaure Alkalien und Alkohol zersetzt; durch Chlorgas und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung, Jod scheint eine chemische Verbindung damit einzugehen. In der Kälte lösen Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure und Salzsäure das citronsaure Aethyloxyd auf; durch Zusatz von Wasser wird es ohne Veränderung wieder gefällt, beim Erwärmen der Auflösungen tritt Zersetzung ein. — Einbasisches oder zweibasisches citronsaures Aethyloxyd, $\overline{\text{Ci}}, 2 \text{ AeO}, \text{H}_2\text{O}$ oder $\overline{\text{Ci}}, \text{AeO}, 2 \text{H}_2\text{O}$, sind nicht bekannt.

Citronsaures Methyloxyd wurde noch nicht dargestellt.

Citronsaures Kali, $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ KO}; \overline{\text{Ci}} \left. \begin{matrix} 2 \text{ KO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\} \overline{\text{Ci}}, \left. \begin{matrix} \text{KO} \\ 2 \text{ H}_2\text{O} \end{matrix} \right\}$. Diese Salze sind nicht untersucht; man weiß nur, dass sie leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind.

Citronsaures Natron. a) Dreibasisches: $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO} + 11 \text{ aq.}$ (Berzelius). — Dieses Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in großen regelmäßigen, an der Luft unveränderlichen Krystallen, welche 11 At. Krystallwasser enthalten; bei 100° verlieren sie $17\frac{1}{2}$ Proc. = 7 At. Wasser; es bleibt $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ NaO} + 4 \text{ aq.}$ Die Citronsäure und das Krystallwasser dieses Salzes enthalten beide eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen. Bei $190^\circ - 200^\circ$ werden die vier letzten Atome Wasser ausgetrieben. Meistens verwandelt sich hierbei eine kleine Quantität dieses Salzes in aconitsaures Natron; bei 230° wird es gelb; in Alkohol ist es unlöslich.

b) Zweibasisches; $\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{matrix} 2 \text{ NaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\}$. — Dieses Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch halb so viel Citronsäure zugesetzt hat, als es bereits enthält. Die Flüssigkeit erstarrt zuletzt zu einem Haufwerke von feinen prismatischen Krystallen, von angenehm säuerlichem Geschmack.

c) Einbasisches; $\overline{\text{Ci}} \left. \begin{matrix} \text{NaO} \\ 2 \text{ H}_2\text{O} \end{matrix} \right\}$. — Beim Abdampfen einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch einmal so viel Citronsäure zugesetzt hat, als sie schon enthält, erhält man eine klare, gummiähnliche, nicht krystallinische Masse, welche in der Wärme krystallinisch wird. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und löst sich in kochendem Alkohol in geringer Menge; aus der erkalteten, gesättigten Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab.

Citronsaurer Baryt, $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO}, 7 \text{ aq.}$ (Berzelius). — Wird eine Lösung von citronsaurem Natron in eine Auflösung von Chlorbarium getropft, so erhält man ein weißes Pulver von der angegebenen Zusammensetzung; bei 150° verliert es im Ganzen 6 At. Wasser; es bleibt citronsaurer Baryt mit 1 At. Wasser, $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + \text{aq.}$ Dieses letzte Atom Wasser wird durch eine Temperatur von 190° vollständig ausgetrieben.

Vermischt man eine siedendheiße Auflösung von Chlorbarium und freier Citronsäure mit einer heißen Auflösung von citronsaurem Natron, so lange der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, und lässt nun die Flüssigkeit erkalten, so setzt sich ein leichtes krystallinisches Pulver ab, das nach der Formel $2 \overline{\text{Ci}}, \left. \begin{matrix} 5 \text{ BaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\} + 7 \text{ aq.}$ zusammengesetzt ist und das als eine Doppelverbindung von 1 At. krystallisirtem dreibasischem citronsauren Baryt, $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ BaO} + 7 \text{ aq.}$ mit 1 At. zweibasischem Salz, $\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{matrix} 2 \text{ BaO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\}$ angesehen werden muss. Das nämliche Salz bildet sich beim Abdampfen einer mit Citronsäure übersättigten heißen Lösung von essigsäurem Baryt.

Citronsaurer Kalk, $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{ CaO}, 4 \text{ aq.}$ (Berzelius). — Dieses Salz entsteht durch Vermischen einer Auflösung von Chlorcalcium mit citronsaurem Natron in Gestalt eines weißen Niederschlags, der bei

100° 3 At. Wasser, in höherer Temperatur das vierte Atom verliert. Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen von Citronsäure mit überschüssigem Kalkwasser bildet, ist ein nach der Formel $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{CaO} + \left. \begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{aq.} \end{matrix} \right\}$ zusammengesetztes basisches Salz; bei 100° verliert es 1 At. Wasser und wird zu $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{CaO}, \text{CaO}$. Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuss von Säure auf, die Auflösung giebt bei vollständiger Sättigung nach dem Erkalten blättrige Krystalle, die beim Waschen Säure verlieren und basisches Salz zurücklassen.

Durch Sättigung von Citronsaft mit kohlensaurem Kalk erhält man ein Gemenge des neutralen und basischen Salzes im unreinen Zustande; es wird in Sicilien und Frankreich zur Darstellung der Citronsäure benutzt. Zu diesem Zweck wird der Saft von meistens gefaulten oder in Fäulniss begriffenen Citronen sich selbst überlassen, wo er bald in Gährung geräth und vollkommen klar wird. Er wird von dem schleimigen Bodensatz durch Filtriren getrennt und in der Wärme mit Kreide, zuletzt mit Kalkmilch gesättigt. Der erhaltene Niederschlag wird mit heissem Wasser so lange behandelt, als dieses noch gefärbt wird. Wenn dieses Auswaschen nicht mit grosser Sorgfalt geschieht, so erhält man daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine gefärbte Citronsäure, die nur mit Schwierigkeit krystallisirt. — Tilloy wendet mit Vortheil den Saft der Johannisbeeren zur Darstellung des citronsauren Kalkes an; er wird der Gährung überlassen, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit wie Citronsaft behandelt 100 Thle. Johannisbeeren liefern 10 Thle. Alkohol von 20° B. und 1 Th. Citronsäure.

Talkerde, Thonerde und Manganoxydul bilden mit der Citronsäure ein unlösliches neutrales und ein lösliches sauer reagirendes Salz.

Citronsaures Eisenoxydul ist krystallisirbar, schwer löslich, wird durch kaustisches Kali nicht gefällt und löst sich in citronsaurem Natron auf. Das Eisenoxysalz ist löslich mit brauner Farbe.

Citronsaures Zinkoxyd ist schwer löslich.

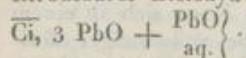
Citronsaures Bleioxyd. — a) Dreibasisches, $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{PbO}, \text{aq.}$, entsteht, wenn eine Auflösung von citronsaurem Natron mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd gemischt und der erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird. Man erhält ein weisses Pulver, das sich beim Waschen mit Wasser in zweibasisches Salz, das sich auflöst und in überbasisches citronsaures Bleioxyd zersetzt, welches unauflöslich zurückbleibt; es ist in Ammoniak löslich.

b) zweibasisches, $\overline{\text{Ci}}, \left. \begin{matrix} 2 \text{PbO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\} + 2 \text{aq.}$ Giebt man eine heisse Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in eine gleichfalls heisse Lösung von Citronsäure, so löst sich der anfänglich gebildete Niederschlag nach und nach wieder auf und man erhält beim Erkalten der Flüssigkeit dieses Salz in Körnern. Es enthält 2 At. Wasser, welche bei 110° nicht ausgetrieben werden. Es zerlegt sich beim Waschen mit Wasser. Wenn man umgekehrt Citronsäure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bringt, so entsteht ein überbasisches Salz.

c) Ueberbasisches, $\overline{\text{Ci}}, 6 \text{PbO}$. — Bei Digestion eines der beschriebenen Bleisalze mit einem Ueberschuss von basisch essigsaurem

Bleioxyd entsteht dieses Salz; es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Uebergießt man dreibasisches citronsaures Bleioxyd mit weniger Ammoniak, als zu seiner völligen Auflösung erforderlich ist, so bleibt ein citronsaures Bleioxyd, welches auf 1 At. Säure 4 At. Oxyd enthält:



Citronsaures Kupferoxyd, überbasisches; $\overline{\text{Ci}}, 4 \text{CuO}$. — Eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, der man Citronensäure zugesetzt hat, trübt sich beim Erhitzen; es fällt ein grünes, krystallinisches Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust hellblau wird.

Citronsaures Silberoxyd, $\overline{\text{Ci}}, 3 \text{AgO}, \text{aq.}$ — Durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit einem citronsauren Salz erhält man einen blendend weißen, pulverigen Niederschlag, welcher unter 16° gewaschen und getrocknet 1 At. Wasser enthält, was er bei $20 - 25^\circ$ schon verliert. Mit einem glühenden Körper berührt, verbrennt das Salz unter Rücklassung von kohlebaltigem Silber mit einer schwachen Verpuffung.

Citronsaures Antimonoxydkali, $\overline{\text{Ci}}, \text{Sb}_2\text{O}_3 + \overline{\text{Ci}}, 3 \text{KO} + 5 \text{aq.}$ (Thaulow.) blendend weiße, prismatische Krystalle, hart und leicht in Pulver zu verwandeln; sie verlieren bei 190° ihr Krystallwasser.

J. L.

Citronyl nennen Blanchet und Sell eine mit dem Citronenöl gleichzusammengesetzte Verbindung, die erhalten wird, wenn der Dampf von festem chlorwasserstoffsäurem Citronöl über bis zu 180° erhitztes Kalkhydrat geleitet wird. Capitaine und Soubeiran so wie Dumas nennen dies Product Citren, s. d. Art.

V.

Clarificiren s. Klären.

Clematis flammula. — Der frische Splint der jungen Zweige dieser Pflanze lieferte bei der Destillation mit Wasser ein scharf schmeckendes, durchdringend nach Rettig riechendes Destillat, das auf der Haut Röthe und Schmerz bewirkte, an der Luft die Schärfe verlor und in verschlossenen Gefäßen weiße Flocken und Schuppen (Clematicamphor) absetzte, die eine nähere Untersuchung verdienen. Aehnlich verhalten sich die jungen Zweige von *Clematis Vitalba*, *Viticella*, *erecta*, *orientalis*, *integrifolia* und *florida*. (Braconnot *Ann. de Chim. et de Phys.* T. VI. p. 134)

Wl.

Clevelandit syn. mit Albit (s. diesen).

Cluthalith hat Thomson ein angeblich neues Mineral aus Schottland (vom Clydefluss) genannt, welches nach seiner Untersuchung aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Natron und Wasser besteht.

R.

Coagulum, Gerinsel, bezeichnet im Allgemeinen eine aus einer Flüssigkeit abgeschiedene gallertartige Masse; heut zu Tage ist dieser Name am meisten für den Blutkuchen in Gebrauch. Die Alchemisten verstanden unter Coagulum eine Menge geheimer und zum Theil unsinniger Operationen, bei welchen ein gasiger oder flüssiger Körper in den starren Zustand überging.

P.