

Organische Säuren.

Die Anzahl der organischen Säuren, d. h. solcher Verbindungen, welche durch sauren Geschmack und die Eigenschaft Salzbasen zu neutralisiren, ausgezeichnet sind, ist bereits ausserordentlich gross und vermehrt sich beinahe täglich. Nicht alle diese Säuren bieten jedoch ein gleich grosses Interesse dar: einige sind sehr schwache Säuren, finden sich nur in einzelnen Pflanzengattungen, oder werden blos durch Zersetzung gewisser organischer Verbindungen erzeugt; andere dagegen sind sehr starke Säuren, sind in der organischen Natur sehr allgemein verbreitet, oder werden durch Zersetzung sehr vieler und von einander zum Theil sehr verschiedener organischer Verbindungen hervorgebracht.

Was die Zusammensetzung betrifft, so bestehen die organischen Säuren entweder aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, oder aus Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff; erstere finden sich vorzugsweise im Pflanzenreich oder werden durch Zersetzung von Verbindungen, die dem Pflanzenreich angehören, erzeugt, letztere finden sich vorzugsweise im Thierreich. Die elementare Zusammensetzung selbst aber bedingt den sauren Charakter einer organischen Verbindung nicht. Man hatte früher geglaubt, dass sämtliche stickstofffreie Säuren eine grössere Menge von Sauerstoff enthalten, als erfordert wird, um mit dem Wasserstoff der Säure Wasser zu bilden. Dieses Verhalten ist aber zwar ein ziemlich häufiges, aber durchaus kein allgemeines. Die Essigsäure und die Milchsäure z. B. enthalten genau so viel Sauerstoff als zur Sättigung ihres Wasserstoffs erfordert wird, während in der Benzoësäure und in den fetten Säuren, die bei der Saponification fetter Substanzen sich erzeugen, eine grössere, häufig eine viel grössere Menge von Wasserstoff enthalten ist, als erfordert wird, um mit dem Sauerstoff der Säure Wasser zu bilden.

Einige organische Säuren finden sich fertig gebildet in dem organischen Reich und konnten bis jetzt nicht künstlich, d. h. durch Zersetzung anderer, organischer oder unorganischer Verbindungen hervorgebracht werden; so die Weinsäure, die Traubensäure, die Citronensäure, die Harnsäure u. s. f. Andere finden sich nicht fertig gebildet im organischen Reich, sondern lassen sich blos durch Kunst, d. h. durch Zersetzung anderer organischer Verbindungen hervorbringen; so die Schleimsäure, die Camphersäure u. s. f., ferner alle Brenzsäuren, welche bei der trockenen Destillation organischer Säuren erzeugt werden. Noch andere organische Säuren endlich finden sich theils fertig gebildet in dem organischen Reiche, theils lassen sie sich künstlich durch Zersetzung anderer organischer, ja sogar bisweilen durch Zersetzung unorganischer Verbindungen erzeugen; so die Essigsäure, die Milchsäure, die Ameisensäure, die Benzoëssäure, die meisten fetten Säuren u. s. f.

Die organischen Säuren sind meistens krystallisirbar; einige verdampfen in der Hitze unzersetzt, andere werden theilweise oder ganz zersetzt. Die meisten sind im Wasser und im Weingeist löslich; die meisten haben einen mehr oder weniger sauren Geschmack; einige sind geschmacklos.

Die in dem organischen Reiche fertig gebildet vorkommenden organischen Säuren finden sich darin theils frei, theils in Verbindung mit Salzbasen und lassen sich aus diesen Verbindungen durch andere Säuren ausscheiden. Lassen sich die in freiem Zustand vorkommenden Säuren durch Hitze unzersetzt verflüchtigen, so trennt man sie häufig von den ihnen beigemengten Substanzen durch Destillation oder Sublimation (Essigsäure, Ameisensäure, Benzoëssäure u. s. f.); sind sie dann noch mit vielem Wasser vermischt, so pflegt man sie, wenn man sie möglichst wasserfrei erhalten will, mit einer Basis zu sättigen, abzdampfen und das trockene Salz durch eine concentrirte stärkere Säure zu zersetzen

setzen (Essigsäure, Ameisensäure). Sind die in freiem Zustand vorkommenden Säuren nicht flüchtig, so bringt man sie gewöhnlich, um die beigemischten fremden Substanzen zu entfernen, mit einer Basis in Verbindung, mit welcher sie ein unauflösliches Salz bilden, und zersetzt dieses durch eine stärkere Säure (Citronensäure, Weinsäure u. s. f.).

1) Stickstofffreie organische Säuren.

Essigsäure.

Die Essigsäure ist nicht bloß wegen ihrer häufigen Anwendung im gemeinen Leben, sondern auch wegen ihres häufigen Vorkommens im organischen Reich und weil sie durch sehr verschiedene Arten von Zersetzung verschiedener organischer Verbindungen hervorgebracht werden kann, unstreitig die wichtigste organische Säure.

Sie findet sich theils frei, theils mit Basen (Kali, Kalk) verbunden im Saft mehrerer Pflanzen. Sie bildet sich bei der sogenannten Essiggährung, bei welcher der in geistigen Flüssigkeiten enthaltene Alkohol zu Essigsäure verbrennt; sie bildet sich ferner bei der trockenen Destillation der meisten nicht flüchtigen organischen Verbindungen, besonders des Holzes (Holzessig), beim Hindurchleiten der flüchtigen durch glühende Röhren, bei der Einwirkung von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure) und von fixen Alkalien auf Pflanzen- und Thier-Stoffe.

Alle im Handel vorkommende Essigsäure wird a) aus dem *Essig*, d. h. einer durch Gährung geistiger Flüssigkeiten erzeugten sauren Flüssigkeit, b) aus dem *Holzessig*, d. h. dem sehr unreinen, Essigsäure enthaltenden Product der trockenen Destillation des Holzes gewonnen.

Der Essig enthält ausser färbender Materie und verschiedenen andern organischen Verbindungen, wie Gummi, Gerbstoff, Weinstein (letzteren, wenn er aus Wein erhal-

ten wurde), ferner einigen Salzen, namentlich essigsaurem Ammoniak, hauptsächlich eine bedeutende Menge von Wasser. Durch Destillation *) des Essigs bis zu dem Punkt, wo der Rückstand dick wird (bei Einwirkung einer stärkeren Hitze würde dieser zersetzt und das Destillat verunreinigt werden), entfernt man alle fremden organischen Verbindungen. Um diesen destillirten Essig so viel es möglich ist von beigemischtem Wasser zu befreien, sättigt man ihn mit einer Basis (Kali, Natron, Bleioxyd, Kupferoxyd u. s. f.), dampft die Flüssigkeit ab, wobei nur das Wasser, nicht aber die an die Basis gebundene Essigsäure verflüchtigt wird, und zersetzt das trockene Salz gewöhnlich durch Vitriolöl, oder auch durch geschmolzenes und gepulvertes doppeltschwefelsaures Kali: wenn letzteres Salz angewendet wird, so dürfen die essigsauren Salze nicht vollkommen trocken seyn, weil die Essigsäure ohne Wasser nicht bestehen kann, und dann Wasser auf Kosten der Elemente der sich einem Theil nach zersetzenden Essigsäure gebildet wird. Auch ist es gut, keinen Ueberschuss von Vitriolöl bei der Zersetzung anzuwenden, weil ein solcher die Essigsäure zu zersetzen strebt. Soll nur eine starke, nicht eine möglichst wasserfreie Essigsäure erhalten werden, so verdünnt man die Schwefelsäure (in diesem Fall wird natürlich nicht saures schwefelsaures Kali zur Zersetzung angewendet) mit einer gewissen Menge von Wasser.

Schon durch blosse Hitze, ohne Zusatz einer Säure,

*) Bei dieser Destillation geht anfangs eine sehr schwache Säure über, die immer an Stärke zunimmt. Der destillirte Essig ist aber, wenn man die ganze in verschiedenen Perioden übergehende Säuremenge beisammen lässt, immer schwächer als der rohe Essig, weil der Rückstand eine starke Säure zurückhält, die nur durch Destillation mit Zusatz von Wasser theilweise gewonnen werden kann.

lässt sich aus einigen essigsäuren Salzen die Essigsäure austreiben. Ist die Affinität der Essigsäure zur Basis bedeutend stark, so wird der grösste Theil der Säure in der Hitze zersetzt (Kali, Natron, Kalk u. s. f.); ist sie sehr schwach, so geht beinahe die ganze Menge der Essigsäure unzersetzt über (Alaunerde, Silberoxyd); ist sie mittelmässig stark, so erhält man ziemlich viele unzersetzte Essigsäure (Kupferoxyd).

Auch dadurch, dass man den destillirten Essig einer starken Kälte aussetzt, lässt sich stärkere Essigsäure erhalten, indem dann ein Theil des Wassers gefriert. Wird dagegen eine *sehr concentrirte* Essigsäure der Kälte ausgesetzt, so krystallisirt nicht das ihr noch beigemengte Wasser, sondern die möglichst wasserfreie Essigsäure (Eisessig) selbst.

Die bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltene dunkelbraune, stinkende Flüssigkeit besteht aus Essigsäure, Wasser, Brandöl, Brandharz, Brandextract, etwas Holzgeist u. s. f. Es ist sehr schwierig, die Essigsäure ganz frei von diesen fremden Substanzen, zumal frei von Brandöl darzustellen. Entweder destillirt man die Säure von dem Brandharz u. s. f. ab und zerstört dann das dem Destillat beigemengte Brandöl; oder sättigt man die rohe Säure mit einer Basis und zerstört die fremden Substanzen durch eine so weit erhöhte Temperatur, dass sie verkohlen, während die Essigsäure, geschützt durch die Affinität der Basis, wenigstens grösstentheils unzersetzt bleibt.

Die letztere Methode ist es besonders, welche man in Anwendung gebracht hat. Man sättigt die rohe Säure mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk), das man mit Wasser zu einem Brei angerührt hat. Der Kalk bildet mit der Essigsäure ein im Wasser lösliches Salz, zugleich verbindet er sich mit viel Brandharz zu einer schwerlöslichen Verbindung, so dass also schon dadurch eine bedeutende Menge von Brandharz entfernt wird. Die klare Flüssigkeit (unrei-

ner essigsaurer Kalk) wird jetzt durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron zersetzt: es fällt schwefelsaurer Kalk (Gyps) nieder und essigsaaures Natron bleibt gelöst. Man dampft die vom Gyps abgeschiedene Flüssigkeit ab: es scheidet sich während des Abdampfens beständig im Wasser wenig lösliches Brandharz, durch Oxydation des Brandöls an der Luft entstanden, auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welches man abschäumt. Aus der gehörig eingekochten Flüssigkeit gewinnt man durch Krystallisation essigsaaures Natron, welches man durch wiederholte Krystallisation reinigt.

Das essigsaaure Natron enthält aber jetzt noch eine bedeutende Menge Brandöl, dessen Zerstörung die grösste Sorgfalt erfordert. Man schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, rührt um, bis die Masse trocken ist, und erhitzt nun das Salz so stark, dass zwar das Brandöl durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und der Hitze verkohlt, die Essigsäure aber nicht zerstört wird. Die Regulirung der Hitze erfordert hier die grösste Sorgfalt, denn bei Anwendung einer zu schwachen Hitze würde ein Theil Brandöl nicht zerstört werden, folglich dem essigsaauren Salz beigemischt bleiben, und bei Anwendung einer zu starken Hitze würde zu viele Essigsäure zersetzt werden. Das mit Kohle gemengte Salz wird nun in Wasser gelöst, wobei die Kohle zurückbleibt, umkrystallisirt, und dann aus demselben die Essigsäure durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure gewonnen. Wird das Salz zuvor von seinem Krystallwasser befreit und Vitriolöl zu seiner Zersetzung angewendet, so erhält man die Essigsäure in ihrem möglichst wasserfreien Zustand; gewöhnlich aber destillirt man das krystallisirte Salz mit 0.36 seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure. Selbst ohne Destillation, freilich nicht ganz rein, lässt sich aus dem Salz Essigsäure erhalten, wenn man das krystallisirte Salz mit genau 35 proc. Schwefelsäure von

1.85 spec. Gew. (die, um Erhitzung zu vermeiden, nur nach und nach zugesetzt wird, und von welcher man, damit keine Schwefelsäure der Essigsäure beigemischt werde, etwas weniger nimmt, als zur vollständigen Zersetzung erfordert wird) übergiesst. Das Salz schmilzt, es bildet sich wasserfreies schwefelsaures Natron, während die Essigsäure mit dem Krystallwasser des Salzes sich verbindet und von dem Salzniederschlag abgossen werden kann; sie ist mit sehr wenig schwefelsaurem und etwas unzersetztem essigsäurem Salz verunreinigt.

Um aus dem *Destillat* des Holzessigs reine Essigsäure zu gewinnen, verfährt man auf folgende Weise. Zuerst wird die *Holz säure* bis zur *Trockene* abdestillirt, wobei der grösste Theil des Brandharzes zurückbleibt. Bei einer sehr langsam und bei sehr gelinder Hitze geleiteten Destillation kann man den grössten Theil der Säure farblos erhalten; sie ist aber nicht rein, sondern enthält noch ziemlich viel Brandöl und färbt sich an der Luft gelb oder braun. Destillirt man sie von Neuem, so bleibt etwas durch Oxydation des Brandöls gebildetes Brandharz zurück, aber die Säure behält ihren schlechten Geruch und Geschmack, welche durch noch so oft wiederholte Destillation nicht entfernt werden können. Man behandelt daher die abdestillirte Säure entweder mit Mangansuperoxyd, oder mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Kochsalz, und digerirt das Gemenge mehr oder weniger lange Zeit bei einer Temperatur von $+90^{\circ}$. Nachher wird eine bedeutende Menge gut ausgebrannter Holzkohle zugefügt, und das Gemenge noch mehrere Stunden bei derselben Temperatur erhalten. Wenn die Säure ihren brenzlichen Geruch verloren hat, und rein und stark sauer riecht, so wird sie zur *Trockene* abdestillirt.

Diese Operationen haben den Zweck, das Brandöl durch Oxydation zu verharzen, da es in seinem verharzten Zustand

weit leichter von der Kohle verschluckt und dann bei der Destillation zurückgehalten wird. Bei Anwendung von blossen Braunstein bildet sich essigsaures Manganoxydul (dessen Essigsäure verlorren geht); bei Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure bildet sich schwefelsaures Manganoxydul, die Zersetzung des Braunsteins geht viel schneller von statten, man braucht daher das Gemenge nicht so lange zu digeriren: in beiden Fällen bewirkt der aus dem Braunstein freiwerdende Sauerstoff die Verharzung des Brandöls; bei Anwendung von Braunstein, Schwefelsäure und Kochsalz scheint hauptsächlich der Sauerstoff des Wassers, indem dieses durch das entwickelte Chlor unter Bildung von Salzsäure zersetzt wird, die Oxydation des Brandöls zu bewirken.

Wird die Essigsäure aus ihren trockenen Salzen durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure ausgetrieben, so zersetzen ein Theil der Schwefelsäure und der Essigsäure einander gegenseitig, es bildet sich Wasser, Kohlensäure und schweflige Säure, welche die überdestillirte Essigsäure verunreinigt. Wird diese unreine Essigsäure mit einem Superoxyd, (Braunstein, braunem Bleisuperoxyd u. s. f.) geschüttelt, so verwandelt sich die schweflige Säure in Schwefelsäure und bleibt als schwefelsaures Salz (schwefelsaures Manganoxydul oder Bleioxyd) bei der wiederholten Destillation, welche nun reine Essigsäure liefert, zurück.

Die möglichst concentrirte Essigsäure erhält man, wie schon bemerkt wurde, durch Zersetzung eines trockenen essigsauren Salzes mit Vitriolöl oder saurem schwefelsaurem Kali. Bei 0° schießt die krystallisirbare Säure an, von der man die schwächere, flüssig gebliebene abgiesst. Auch durch Erhitzung des essigsauren Kupferoxyds erhält man krystallisirbare Essigsäure, wenn man die erste, wässrige Portion mit der nachfolgenden stärkern Säure sich nicht vermischen lässt. Selbst durch wiederholte Destillation von wässriger Essigsäure über viel Kohlenpulver erhält man nach Lowitz krystallisirbare Säure, indem zuerst fast blosses Wasser übergeht, und die stärkere Säure von der Kohle mehr zu-

zurückgehalten wird und daher später überdestillirt, so dass bei jeder neuen Destillation der so erhaltenen stärkeren Essigsäure über frische Kohle eine gewisse Menge Wasser von der Essigsäure sich abscheiden lässt.

Eigenschaften. Die möglichst wasserfreie Essigsäure krystallisirt unter $+13^{\circ}$ in wasserhellen Spiessen und Blättern, die erst über $+16^{\circ}$, oft erst bei einer um mehrere Grade höheren Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit von 1.063 spec. Gew. schmelzen, welche bei 120° bis $120^{\circ},5$ siedet. Sie riecht und schmeckt durchdringend sauer, lässt sich, zwar nicht in der Kälte, aber wenn sie durch Kochen in Dampf verwandelt wird, leicht entzünden, und brennt mit blauer Flamme. Sie zieht Wasser aus der Luft an und muss daher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Sie lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen, die Verbindung der Säure mit Wasser ist von keiner beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, aber es zeigt sich dabei eine andere merkwürdige Erscheinung. Wird nemlich die concentrirte Säure mit Wasser gemischt, so nimmt das spec. Gew. der Flüssigkeit bis zu einer gewissen Grenze zu; bei weiterem Zusatz von Wasser vermindert sich das specif. Gewicht des Gemisches wieder und nähert sich immer mehr dem spec. Gewicht des Wassers, woraus folgt, dass es eine mit Wasser vermischte Säure geben muss, die dasselbe specif. Gewicht hat, wie die möglichst wasserfreie Säure. Das specif. Gewicht einer möglichst concentrirten Säure ist = 1.063: wird eine solche mit Wasser vermischt, so nimmt das specif. Gewicht des Gemisches so lange zu, bis 29.6 proc. Wasser zugefügt sind; das specif. Gew. einer so verdünnten Säure ist dann = 1.0791. Setzt man nun weitere Wassermengen zu, so nimmt das specif. Gewicht des Gemisches wieder ab, so dass eine mit 107.5 proc. Wasser verdünnte und eine möglichst wasserfreie Essigsäure das gleiche specif. Gewicht, nemlich ein spec. Gew. = 1.063

zeigen; erstere Säure sättigt dann aber eine viel geringere Menge von Basis als letztere.

Auch die concentrirteste Essigsäure enthält aber noch 14.8 proc. Wasser, welches die Rolle der Basis spielt, und nur durch andere Basen, die sich mit der wasserfreien Säure, welche für sich nicht bestehen kann, verbinden, ausgetrieben wird; trockenes essigsäures Kali z. B. enthält die Essigsäure in diesem wasserfreien Zustand. Aus solchen Salzen lässt sich daher nur mittelst solcher Säuren, die Wasser enthalten, reine Essigsäure gewinnen; werden sie für sich erhitzt, so wird, durch Zersetzung eines Theils Essigsäure, Wasser gebildet, welches dem nicht zersetzten Antheil Säure als Basis dient. Bei dieser Zersetzung bilden sich daher auch andere Producte, namentlich kohlen-saures und Kohlenwasserstoff-Gas, brenzliches Oel und *Brenz-essiggeist* (spiritus pyroaceticus), eine merkwürdige, dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit, die für die essigsäuren Salze charakteristisch ist, insofern sie, wie es scheint, bei der Zersetzung keiner andern organischen Verbindung gebildet wird; es bleibt Kohle, mit kohlensaurem Metalloxyd, oder mit Metalloxyd (wenn die Affinität des Oxyds zu der Kohlen-säure gering ist), oder mit Metall (wenn das Oxyd leicht reducirbar ist) gemengt zurück. Ist die Affinität der Säure zu der Basis eine sehr grosse, wie dieses bei den essigsäuren Alkalien der Fall ist, so wird die ganze Menge der Säure zersetzt. Besonders merkwürdig ist in dieser Beziehung das Verhalten des essigsäuren Baryts, welcher bei der Destillation in kohlensauren Baryt und Brenzessiggeist zerfällt.

Die Wassermenge, welche 100 Th. wasserfreie Essigsäure aufnehmen, um Eisessig zu bilden, ist 17.4 Th., und die Wassermenge, welche diese 117.4 Th. Eisessig aufnehmen, um Essigsäure von dem Maximum der specif. Schwere zu bilden, 34.7 Th.; mithin nimmt der Eisessig genau noch zweimal so viel Wasser, als er schon selbst

enthält, auf, um die dichteste Essigsäure zu bilden, und jeder weitere Zusatz von Wasser verdünnt, blos die Säure und vermindert ihr specif. Gewicht.

Leitet man wässrige Essigsäure durch eine glühende Porzellanröhre, so zersetzt sie sich theilweise, unter Absatz von Kohle, in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, sie wird brenzlich, braun, und durch Bildung von Wasser schwächer, es bildet sich aber kein Brenzessiggeist; enthält die Röhre Kohle, so zersetzt sie sich gleich beim ersten Hindurchleiten gänzlich in Wasser, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. Durch eine glühende eiserne Röhre geleitet, zersetzt sie sich gänzlich in 1 Maass kohlen-saures gegen 3 Maasse Kohlenwasserstoffgas.

Reine Essigsäure zersetzt sich an der Luft nicht; enthält sie dagegen, wie in dem rohen Essig, andere organische Materien beigemenget, so verwandelt sie sich an der Luft in eine schleimartige Materie; ebenso zersetzen sich mehrere in Wasser gelöste essigsäure Salze, namentlich die essigsäuren Alkalien und Erden, in Schimmel und kohlen-saures Salz. Die näheren Umstände bei dieser Zersetzung verdienen genauer untersucht zu werden.

Die nur in Verbindung mit Wasser oder Salzbasen, nicht in isolirtem Zustand darstellbare wasserfreie Essigsäure besteht (nach unsern Voraussetzungen, welche künftig immer zu Grund gelegt werden, wenn das Gegentheil nicht ausdrücklich bemerkt wird) aus 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff, und ihre empirische Formel ist $C^4H^3O^3$. Die krystallisirte Essigsäure ist eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Säure mit 1 At. Wasser, ihr Zeichen ist $C^4H^3O^3 + H$. Der Sauerstoff des Wassers der krystallisirten Säure ist mithin $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoff der wasserfreien Säure; da aber die krystallisirte Säure noch zweimal so viel Wasser aufnimmt, als sie selbst schon enthält, um die dichteste Essigsäure zu bilden, so ist der Sau-

erstoff des Wassers dieser letzteren Säure dem Sauerstoff der wasserfreien Säure genau gleich. Man kann daher die wasserfreie und die wasserhaltige Säure als Hydrate des Kohlenstoffs betrachten.

Die Essigsäure ist besonders durch folgende Eigenschaften charakterisirt:

Sie zeigt einen eigenthümlichen Geruch, lässt sich ohne Zersetzung destilliren, mit Wasser in jedem Verhältniss mischen (wenigstens bei einer Temperatur über $+16^{\circ}$), und in fester Form darstellen. Ihre Salze sind sämmtlich im Wasser löslich, meistens leicht löslich (nur in wässrigen Quecksilberoxydul- und Silberoxyd-Salzen bringen etwas concentrirte wässrige Lösungen von essigsauren Salzen krystallinische Niederschläge hervor, weil essigsaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd ziemlich schwerlösliche Salze sind); sie entwickeln, mit Schwefelsäure übergossen, den eigenthümlichen Essiggeruch und bilden bei ihrer Zersetzung durch höhere Temperatur Brenzessiggeist, wenn nicht die Affinität der Säure und Basis eine so schwache ist, dass die Säure unzersetzt ausgetrieben wird.

Die Anwendung der unreinen Essigsäure — des Essigs — in der Oekonomie ist bekannt. Der concentrirten Essigsäure bedient man sich bisweilen als eines erweckenden Riechmittels. Mehrere essigsaure Salze (essigsaures Ammoniak, Kali, Bleioxyd u. s. f.) werden in der Medizin, einige (essigsaures Bleioxyd, essigsaures Eisen-Oxyd und Oxydul, essigsaure Alaunerde) in den Künsten und Gewerben sehr häufig angewendet. Der unreine Holzessig ist ein vortreffliches fäulniswidriges Mittel.

Milchsäure.

Die von Scheele entdeckte Milchsäure ist ein sehr gewöhnlicher Begleiter der Essigsäure; sie findet sich theils frei, theils mit Basen verbunden, in den meisten thierischen festen Theilen und Flüssigkeiten, z. B. im Fleisch, Blut, Harn, der Milch u. s. f. und bildet sich beim Sauerwerden

sehr vieler organischer, thierischer und vegetabilischer Substanzen, namentlich beim Sauerwerden von Milch, von Runkelrübensaft, von mit Wasser hingestelltem Reis, Bohnen, Erbsen, Krähenaugen, Lohebrühe u. s. f. Sie ist theils wegen ihrer allgemeinen Verbreitung, theils weil sie sich, wie die Essigsäure, bei der Zersetzung sehr vieler organischer Substanzen bildet, eine der interessantesten vegetabilischen Säuren.

Darstellung. Man entfernt aus dem sauer gewordenen Runkelrübensaft den sich abscheidenden Mannazucker, dampft die Flüssigkeit zur Trockenheit ab, behandelt den Rückstand mit Alkohol, verwandelt die alkoholische Flüssigkeit in eine wässrige, sättigt mit Zinkoxyd, lässt das milchsäure Zinkoxyd krystallisiren und reinigt dasselbe, indem man es mit Wasser und Thierkohle erhitzt und nochmals krystallisiren lässt; das vollkommen weisse Salz wäscht man mehrmals mit siedendem Alkohol, in welchem es unlöslich ist. Man löst nun das Salz in Wasser, schlägt das Zinkoxyd durch Barytlösung, hierauf den Baryt durch Schwefelsäure nieder. Die Milchsäure enthaltende Flüssigkeit wird hierauf im luftleeren Raum eingedampft und mit Schwefeläther geschüttelt, welcher die concentrirte Säure bis auf einige Spuren einer flockigen Substanz auflöst. Sollte die Säure nicht farblos seyn (und dieses ist der Fall, wenn sie aus den letzten Anschüssen des Zinksalzes bereitet ist), so bindet man sie an Kalk, kocht das Salz mit Wasser und gereinigter Thierkohle, lässt es krystallisiren, löst es hierauf in siedendem Alkohol und lässt es nochmals krystallisiren, löst es endlich in Wasser und zersetzt es durch Oxalsäure. — Durch eine ähnliche Behandlung erhält man reine Milchsäure aus sauer gewordener Milch und gegohrenem Krähenaugeninfusum, in welchem sie in Verbindung mit Kalk und Bittererde vorkommt.

Eigenschaften. Die aus einer wässrigen Auflösung er-

haltene Milchsäure, so lange eingedampft, als sie noch Wasser verliert, stellt eine farblose syrupdicke Flüssigkeit von 1.215 spec. Gew. bei $+20^{\circ}$ dar. Sie ist *geruchlos* und ausserordentlich sauer, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wird vom Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss, vom Aether in geringerer Menge gelöst. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. Diese syrupartige Säure ist *wasserhaltige* Milchsäure.

Erwärmt man die syrupdicke Säure ganz allmählig, so wird sie zuerst sehr dünnflüssig, färbt sich bald, und gibt, ausser brennbaren Gasarten, Essigsäure und kohligem Rückstand, *eine grosse Menge einer weissen, starren Substanz*, welche zugleich sauer und bitter ist. Diese Substanz, zuvor durch Fliesspapier von der sie begleitenden riechenden Materie befreit, hierauf in siedendem Alkohol gelöst, fällt daraus beim Erkalten in rhomboidalen, glänzend weissen Tafeln nieder. Diese Krystalle sind *wasserfreie* Milchsäure.

Die wasserfreie starre Milchsäure ist geruchlos, schmeckt sauer, aber wegen ihrer geringeren Löslichkeit, unendlich schwächer, als die flüssige (wasserhaltige) Säure. Sie schmilzt bei 107° , siedet bei 250° , unter Verbreitung weisser, stechender, entzündlicher und mit rein blauer Farbe brennender Dämpfe, die sich an kalten Körpern zu Krystallen verdichten, ähnlich denen, aus welchen sie entstanden sind. Wird die Sublimation mit Sorgfalt geleitet, so steigt sämmtliche Säure unverändert und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf. Im Wasser löst sich die krystallisirte wasserfreie Milchsäure sehr langsam auf; beim Abdampfen der Lösung erhält man syrupartige wasserhaltige Säure, und im Verhältniss als sich die Säure im Wasser löst und sich mit Wasser verbindet, nimmt auch der saure Geschmack der Säure zu.

Die syrupartige Säure ist eine Verbindung von 1 Atom

wasserfreier Säure mit 2 Atomen Wasser. Die wasserfreie Säure ist $C^6H^4O^+$ *) die syrupartige Säure $C^6H^6O^6$ oder $C^6H^4O^+ + 2H$. Die Milchsäure kann daher, gerade wie die Essigsäure, als ein Hydrat des Kohlenstoffs betrachtet werden.

Ein anderes merkwürdiges Verhalten der wasserhaltigen Milchsäure ist das, dass sie bei ihrer Verbindung mit Salzbasen sich nicht ihres ganzen, sondern nur ihres halben Wassergehalts entledigt. Die an Basen gebundene Säure ist nemlich $C^6H^5O^5$ oder $C^6H^4O^+ + H$ und hat dieselbe elementare Zusammensetzung, wie das Stärkmehl.

Die reine wasserhaltige Milchsäure ist durch ihre Farblosigkeit, Geruchlosigkeit, ihren ausserordentlich sauren Geschmack und durch die feste wasserfreie Säure, die sie bei der Sublimation liefert, hinreichend charakterisirt. Ausser diesen Verhältnissen unterscheidet sie sich von der Essigsäure auch noch dadurch, dass sie aus essigsaurem Kali beim Sieden Essigsäure entwickelt, dass sie in einer concentrirten Lösung von essigsaurer Bittererde und essigsaurem Zinkoxyd einen Niederschlag von milchsaurer Bittererde und Zinkoxyd hervorbringt, während die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Essig annimmt, dass dagegen milchsäures Silberoxyd von essigsaurem Kali unter Ausscheidung von essigsaurem Silberoxyd zersetzt wird.

Nachdem Scheele die Milchsäure entdeckt hatte, wurde ihre Eigenthümlichkeit von mehreren Chemikern bestritten, welche sie für eine Verbindung von Essigsäure mit einem thierischen Stoff erklärten, eine Ansicht, auf welche man hauptsäch-

*) Die wasserfreie Milchsäure sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff $\frac{1}{2}$ von dem Sauerstoff der Säure ist. Würde man daher statt der Formel: $C^6H^4O^+$ die einfachere: $C^6H^2O^+$ setzen, so würden die neutralen milchsäuren Salze 2 Atome Säure auf 1 Atom Basis enthalten.

lich dadurch geführt wurde, dass die Milchsäure damals nur in Form eines braunen Syrups bekannt war, und dass Salze, welche diese unreine Milchsäure bildet, bei ihrer Zersetzung durch Schwefelsäure viele Essigsäure liefern. Berzelius bewies später die Eigenthümlichkeit der Milchsäure, und Bracconnot stellte diese Säure reiner, als sie früher erhalten worden war, dar und nannte sie *Nancysäure*, weil er die Existenz der Milchsäure widerlegt glaubte. Immer war es jedoch noch nicht völlig entschieden, ob die Milchsäure eine eigenthümliche Säure, oder blos eine unreine Essigsäure sey, zumal da die unreine Milchsäure bei ihrer Zersetzung viel Essigsäure gibt und sich überhaupt ganz anders als reine Milchsäure verhält, namentlich beim Erhitzen keine feste, wasserfreie Säure liefert. Durch die hier angeführten Versuche von Pelouze und J. Gaylussac wurde jedoch die Eigenthümlichkeit der Milchsäure ausser allen Zweifel gesetzt.

Ameisensäure.

Die Ameisensäure ist, wenn sie gleich sowohl im gemeinen Leben als in der analytischen Chemie nur selten angewendet wird, eine der interessantesten vegetabilischen Säuren. Sie findet sich gebildet in den Ameisen und erzeugt sich bei verschiedenen Zersetzungen einer Menge organischer Substanzen, ja selbst bei der Zersetzung solcher Verbindungen, die man Ursache hat den unorganischen beizuzählen, oder solcher organischer Verbindungen, die aus unorganischen wenigstens gebildet werden können, wenn sie gleich in der Regel durch Zersetzung organischer Verbindungen dargestellt werden. Namentlich bildet sich diese Säure bei der Destillation verschiedener organischer Substanzen z. B. von Weinsäure, Zucker, Milchzucker, Stärkmehl, Holzfaser, Schleimsäure, wässrigem Alkohol, thierischem Faserstoff u. s. f. mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, bei der Einwirkung von kaustischem Kali auf Alkohol, beim Erhitzen der krystallisirten Oxalsäure, welche Säure im wasserfreien Zustand = Ameisen-

säure minus Wasserstoff ist, beim langsamen Verbrennen von Aether und Alkohol, bei der trockenen Destillation weinsaurer Salze. Bei den meisten der genannten Zersetzungen bildet sich, neben Ameisensäure, zugleich Essigsäure, und man hatte früher die Säure in diesen Destillaten für blosse Essigsäure gehalten. Die Ameisensäure bildet sich ferner bei der Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Blausäure oder Cyanmetalle bei Gegenwart von Wasser. Die Blausäure nemlich ist NC^2H : addirt man zu 1 Atom Blausäure 3 At. Wasser, so erhält man $\text{NC}^2\text{H} + \text{H}^3\text{O}^3$ oder $\text{NC}^2\text{H}^4\text{O}^3$; die Ameisensäure aber ist C^2HO^3 und das Ammoniak NH^3 , und eine Verbindung von 1 At. Ameisensäure mit 1 At. Ammoniak ist daher ebenfalls $\text{NC}^2\text{H}^4\text{O}^3$. 1 At. Blausäure und 3 At. Wasser können sich daher durch gegenseitige Zersetzung in 1 At. ameisen-saures Ammoniak ver-wandeln, und die wasserhaltige Salzsäure und Schwefelsäure bewirken diese Zersetzung der Blausäure durch ihre Afinität zum Ammoniak. — Hier bildet sich mithin die Ameisensäure aus einem Körper (Blausäure), der den unorganischen Verbindungen mit Recht beigezählt wird und in der That aus unorganischen Verbindungen dargestellt werden kann (vergl. S. 272). — Auch bei der Zersetzung des Chlorals (vergl. S. 438) durch ätzende Alkalien, welche wir später genauer betrachten werden, bildet sich ameisen-saures Salz neben Chlorätherid und etwas Chlormetall.

Darstellung. Früher stellte man die Ameisensäure aus den Ameisen dar, indem man diese mit Wasser destillirte, wobei zunächst eine mit vielem Wasser vermischte Säure erhalten wurde.

Jetzt stellt man die Ameisensäure entweder aus Weinsäure, oder aus Zucker oder Alkohol dar, welche man mit Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Wasser destillirt. Die grösste Menge Säure würde das Salicin geben, welches aber wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung nicht anwendbar ist. — Man erwärmt z. B. 10 Th. Weinsäure, 14

Th. Braunstein, 15 Th. Vitriolöl und 30 bis 45 Th. Wasser in einer geräumigen Retorte, weil die Masse gerne übersteigt, es bildet sich dabei eine Menge kohlen-saures Gas. Will man sie aus Alkohol darstellen, so muss man diesen sehr stark mit Wasser verdünnen; es bildet sich neben Ameisensäure und andern Producten etwas Essigsäure, die man leicht entfernen kann. Bei allen diesen Processen erhält man die Ameisensäure mit vielem Wasser vermischt; um sie zu concentriren, verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Concentration einer wässrigen Essigsäure: man sättigt nemlich die Ameisensäure mit einer Basis, dampft ab und destillirt den Rückstand mit Vitriolöl oder saurem schwefelsaurem Kali; nur thut man gut, das Vitriolöl, mit welchem man das trockene ameisensaure Salz destillirt, mit etwas Wasser, etwa mit der Hälfte seines Gewichts Wasser zu verdünnen und nicht in zu grossem Ueberschuss anzuwenden, weil sonst ein grosser Theil der Ameisensäure zersetzt werden würde. Die etwa beigemischte schweflige Säure wird durch Destillation über Mennige, wobei sie sich in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, entzogen.

Eigenschaften. Die Ameisensäure besitzt einen eigenthümlichen, stechend sauren Geruch und einen rein sauren Geschmack; die concentrirteste Säure hat ein specifisches Gewicht von 1.102 bis 1.116. Sie lässt sich nicht krystallisirt erhalten und gefriert überhaupt bei den höchsten Kältegraden nicht. Sie lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen; bei ihrer Verbindung mit Wasser findet keine merkbare Wärmeentwicklung, auch nur eine geringe Verdichtung statt, und die möglichst concentrirte Säure bekommt, wenn sie mit irgend einer Wassermenge vermischt wird, ein geringeres spec. Gewicht. Sie ist, wie schon aus ihrer Darstellung erhellt, flüchtig, und lässt sich, ohne zersetzt zu werden, destilliren. Wasserfrei lässt sich die Ameisensäure, so wenig als die Essigsäure darstellen; eine Säure von

1.116 specif. Gew. enthält noch $19 \frac{2}{3}$ proc. Wasser, dessen sie sich bei ihrer Verbindung mit Salzbasen entledigt. Mit Vitriolöl gelinde erwärmt, zerfällt sie in 2 M. G. sich entwickelndes Kohlenoxydgas und in 1 M. G. Wasser, welches, nebst dem Wasser, das sie vor ihrer Zersetzung enthielt, vom Vitriolöl aufgenommen wird. Mit Quecksilberoxyd erhitzt, zersetzt sie sich unter starkem Aufbrausen (Bildung von kohlen-saurem Gas und Wasser) und Reduction des Quecksilbers. — Essigsäure löst das Quecksilberoxyd unzersetzt auf; wird aber Quecksilberoxyd mit einem Gemenge von Ameisensäure und Essigsäure gekocht, in welchem nur nicht die Ameisensäure vorwaltet, so erhält man bloß eine partielle Reduction, und beim Erkalten schiesst essigsaurer Quecksilberoxydul an. — Auch reducirt die Ameisensäure (so wie die ameisen-sauren Salze) salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd, so wie salpetersaures Silberoxyd unter Entwicklung von Kohlen-säure und Bildung von Wasser. — Ein Gemeng von Ameisensäure und Essigsäure scheidet, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhitzt, metallisches Quecksilber aus; wird dagegen ein solches Gemenge mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, so scheidet sich beim Erkalten salpetersaures Quecksilberoxydul aus, sofern dann die Ameisensäure zur vollständigen Reduction des Quecksilberoxyds nicht hinreicht. — Die ameisen-sauren Salze sind, gerade wie die essigsauren, im ein-fach-sauren Zustand sämmtlich im Wasser löslich, sie geben aber bei der trockenen Destillation keinen Brenzessiggeist, sondern die Säure scheint sich in Wasser, Kohlenoxyd- und kohlen-saures Gas und Wasserstoffgas zu zersetzen.

Das Verhältniss der Menge des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs ist in der Ameisensäure dasselbe wie in der Oxal-säure, und sie unterscheidet sich von dieser Säure bloß durch einen Wasserstoffgehalt: 1 Atom hypoth. wasserfreie Oxal-säure ist nemlich C^2O^3 , und 1 At. hypoth. wasserfreie Ameisensäure C^2O^3H . Daher erklärt sich die Zersetzung dieser Säure in Kohlenoxydgas und Wasser bei der Ein-

wirkung des Vitriolöls: das Vitriolöl nemlich bewirkt vermöge seiner grossen Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, die Bildung von Wasser auf Kosten der Elemente der Ameisensäure; aus C^2O^3H wird $C^2O^2 + OH$, d. h. die Ameisensäure zerfällt in 2 At. Kohlenoxydgas, welche sich entwickeln, und in 1 At. Wasser, welches von dem Vitriolöl aufgenommen wird. Daher erklären sich auch die Zersetzungen des Quecksilberoxyds und der Quecksilber- und Silber-Oxydsalze durch Ameisensäure; der Sauerstoff des Oxyds verbindet sich nemlich mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser und mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff (Kohlenoxyd) derselben zu Kohlensäure.

Die Ameisensäure ist durch ihren Geruch, ihre Flüchtigkeit, die Auflöslichkeit ihrer Salze, der Essigsäure ähnlich, unterscheidet sich aber von letzterer sehr wesentlich durch ihre Zusammensetzung, daher sie bei der trockenen Destillation ihrer Salze, so wie in ihrem Verhalten zum Vitriolöl, zu Quecksilberoxyd und zu Quecksilberoxyd- und Silberoxydsalzen von der Essigsäure durchaus verschieden sich zeigt; auch lässt sie sich nicht, wie diese, krystallisirt erhalten. Ausserdem ist das Verhalten beider Säuren zu gewissen Salzbasen ein bedeutend verschiedenes und lässt sich zur Trennung der ersteren benützen. So bildet die Ameisensäure mit Bleioxyd ein neutrales, *im Wasser schwerlösliches* (in 36 Th. kaltem Wasser lösliches), *in Alkohol von 36° unlösliches*; die Essigsäure ein neutrales, *im Wasser sehr leicht lösliches* (in gleichen Theilen Wasser von + 40° lösliches) und auch *in Alkohol von 36° lösliches* Salz; werden daher beide Säuren mit Bleioxyd gesättigt, so erhält man das ameisen-saure Bleioxyd früher krystallisirt, und wenn man die Auflösung beider Salze abdampft, und den Rückstand mit Alkohol von 36° behandelt, so löst sich essig-saures Bleioxyd auf, während das ameisen-saure Bleioxyd ungelöst bleibt. Ebenso bildet die Ameisensäure mit

Bittererde ein in 13 Th. kaltem Wasser lösliches, in *Alkohol unlösliches*, krystallisirbares, die Essigsäure dagegen ein im Wasser und *Alkohol leicht lösliches*, sehr schwierig krystallisirbares Salz.

Aus Ameisensäure sowohl als aus ameisensauren Salzen lässt sich durch Erwärmen mit Vitriolöl vollkommen reines, von Kohlenwasserstoffgas freies Kohlenoxydgas erhalten. Sonst wird kaum eine Anwendung von dieser Säure gemacht.

Weinsäure.

*Synonym. Weinsteinsäure, wesentliches Weinsteinsalz, sal essentielle tartari. *)*

Diese Säure kommt blos im Pflanzenreich vor und ist in demselben ziemlich verbreitet. Sie findet sich theils frei, theil an Basen (Kali, Kalk) gebunden: frei im Mark der Tamarinden, in den Trauben u. s. f.; in Verbindung mit Kali in den Tamarinden, den Trauben u. s. f.; in Verbindung mit Kalk in den Trauben, u. s. f.

Darstellung. Man stellt die Weinsäure immer aus dem Weinstein dar. Der Weinstein ist doppelt-weinsaures Kali; seiner Schwerlöslichkeit ungeachtet ist er in der süß-wässrigen Flüssigkeit gelöst, die den Traubensaft darstellt; nach der Gährung aber, durch welche diese süß-wässrige Flüssigkeit in eine alkoholisch-wässrige sich verwandelt, scheidet er sich grösstentheils aus derselben aus. — Gewöhnlich stellt man die Weinsäure auf folgende Weise dar. Man sättigt das zweite (weniger innig gebundene) Atom Weinsäure des Weinstein mit kohlensaurem Kalk: es bildet sich, unter Entwicklung von kohlensaurem Gas, neutraler weinsaurer Kalk und neutrales weinsaures Kali; der in kaltem

*) Nicht zu verwechseln mit *Sal tartari*, welches durch Glühen des Weinstein (tartarus) dargestelltes kohlensaures Kali ist.

Wasser nur wenig lösliche weinsaure Kalk wird durch Auslaugen mit Wasser von dem leicht löslichen neutralen weinsauren Kali geschieden und hierauf durch Schwefelsäure, die sich mit dem Kalk zu Gyps verbindet, zersetzt. — 1 Atom Weinstein besteht aus 1 At. Kali = 47.2, 2 At. hypoth. trockener Weinsäure = 132 und 1 At. Wasser = 9; 1 At. Weinstein wiegt daher 188.2. Um 1 At. Weinstein in 1 At. neutralen weinsauren Kalk und 1 At. neutrales weinsaures Kali zu verwandeln, wird 1 At. kohlen-saurer Kalk = 50.5 erfordert; 100 Th. Weinstein erfordern daher zu ihrer Zersetzung 27 Th. kohlen-sauren Kalk. — 100 Th. Weinstein werden mit Wasser gekocht und nach und nach 27 Th. (oder etwas mehr, sofern der kohlen-saure Kalk selten ganz rein ist) kohlen-saurer Kalk (Kreidenpulver) zugesetzt. Nach beendigtem Aufbrausen und wenn die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, scheidet man den sich absetzenden weinsauren Kalk von dem gelöst bleibenden neutralen weinsauren Kali durch Auswaschen auf einem Leintuch, und zersetzt denselben durch Digestion mit so viel Vitriolöl, als man Kreide genommen hat (27 Th.); das Vitriolöl wird mit der 12fachen Menge Wassers verdünnt. — Das neutrale weinsaure Kali kann man entweder durch salz-sauren Kalk, oder noch ökonomischer dadurch, dass man es mit dem bei der Zersetzung des weinsauren Kalks durch Schwefelsäure erhaltenen Gyps kocht, in weinsauren Kalk verwandelt, und nun auch aus diesem durch Schwefelsäure die Weinsäure ausscheiden. — Der bei der Zersetzung des weinsauren Kalks durch Schwefelsäure sich bildende Gyps wird von der Weinsäure durch Filtriren geschieden; beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet sich noch eine weitere Menge von Gyps ab, die gleichfalls entfernt wird. Man lässt die gehörig eingedampfte Flüssigkeit krystallisiren u. s. f. Hatte man zu wenig Schwefelsäure zugesetzt, so ist die Weinsäure durch sauren weinsauren Kalk verunreinigt, und zeigt keine Neigung zu krystallisiren; man setzt in diesem Fall etwas mehr Schwefelsäure zu. Hatte man dagegen zu

viele Schwefelsäure genommen, so wird die Weinsäure beim Abdampfen leicht braun; man reinigt sie dann durch Kochen mit ausgeglühter Holzkohle. Die Schwefelsäure selbst entfernt man durch Krystallisation der Weinsäure, oder durch Digestion mit etwas Bleioxyd; das etwa aufgelöste Bleioxyd lässt sich durch Schwefelwasserstoffgas (als Schwefelblei) niederschlagen. Von beigemengtem Gyps lässt sich die Weinsäure durch Alkohol, in welchem sie sich löst, befreien.

Auch unmittelbar aus Weinstein lässt sich Weinsäure erhalten, indem man in einem kochenden Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser Weinstein auflöst, den Ueberschuss des Weinstein beim Erkalten herans krystallisiren lässt, abdampft und den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, der die Weinsäure mit Hinterlassung von doppelt - schwefelsaurem Kali löst.

Eigenschaften. Die Weinsäure krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen, die sich an der Luft nicht verändern. Sie hat einen stark sauren Geschmack, ist geruchlos, löst sich in der Hälfte ihres Gewichts kaltem, und in noch weniger kochendem Wasser. Sie lässt sich nicht verflüchtigen, und verliert ihr Wasser selbst dann nicht, wenn sie bis zur Zersetzung erhitzt wird. Sie enthält blos *innig gebundenes* Wasser, kein Krystallwasser. In isolirtem wasserfreiem Zustand kennt man sie daher nicht; bei ihrer Verbindung mit Basen verliert sie 11.94 proc. Wasser. In mässiger Hitze schmilzt sie und erleidet dabei die Modification, dass sie mit Kalk ein lösliches Salz bildet (während der gewöhnliche weinsäure Kalk fast unlöslich ist), und überhaupt mit Basen andere Salze bildet als die gewöhnliche Weinsäure. Lässt man aber die Salze dieser Säure eine Zeitlang mit Wasser in Berührung, so verwandelt sie sich wieder in gewöhnliche Weinsäure. — Da die Weinsäure, während sie diese Modification erleidet, einen Theil ihres Gewichts verliert, so scheint es, dass die modificirte Säure Weinsäure minus Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, in welchem diese Elemente Wasser bilden, sey, und dass sie in Berührung mit Wasser,

durch Aufnahme der Elemente des Wassers, wieder in gewöhnliche Weinsäure sich verwandeln. — Eine Lösung von Weinsäure in vielem Wasser zersetzt sich allmählig, schimmelt, es bildet sich etwas Essigsäure. Bei der trockenen Destillation liefert die Weinsäure kohlen-saures und Kohlenwasserstoffgas, Wasser, brenzliches Oel, Essigsäure (vielleicht auch Ameisensäure), und zwei *eigenthümliche Säuren* (Brenz-säuren), die nur allein bei der trockenen Destillation von Weinsäure oder weinsauren Salzen, so wie der der Weinsäure isomeren Traubensäure gebildet werden, und eine dem Brenzessiggeist analoge geistige Flüssigkeit; es bleibt viel Kohle zurück. Durch Salpetersäure wird die Weinsäure sehr leicht in Oxalsäure verwandelt. Mit Mangansuperoxyd und Wasser erwärmt, zersetzt sie sich zum Theil in Kohlensäure und Ameisensäure, es bildet sich ameisen-saures und weinsaures Manganoxydul; setzt man Schwefelsäure zu, so ist die Zersetzung der Weinsäure vollständig. Auch beim blossen Zusammenreiben mit braunem Bleisuperoxyd bei $+16^{\circ}$ zersetzt sie sich unter Erglühen in kohlen-saures Gas und Ameisensäure, die sich durch ihren Geruch zu erkennen gibt. — Die Weinsäure ist besonders dadurch charakterisirt, dass sie in concentrirten wässrigen Lösungen von Kalisalzen, oder im Ueberschuss zu einer concentrirten wässrigen Kali-Lösung gefügt, nach einiger Zeit einen körnigen Niederschlag — schwerlösliches saures weinsaures Kali — erzeugt. Sie besteht im wasserfreien Zustand aus 4 Atom. Kohle, 2 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff und ihr Zeichen ist $C^4H^2O^5$.

Man wendet diese Säure in der Medizin, zur Bereitung von Limonade in Ermanglung der Citronensäure, als Reagens auf Kali und Kalisalze, so wie dazu an, die Fällung verschiedener Substanzen zu verhindern. Wird nemlich Weinsäure zu verschiedenen Auflösungen, welche unorganische Verbindungen enthalten, zugesetzt, so werden diese durch Körper, welche sie sonst zersetzen und niederschlagen, nicht gefällt; salzsaures Eisenoxyd z. B., welches mit Ammoniak versetzt Eisenoxyd fal-

len lässt, wird, wenn es zuvor mit einer hinreichenden Menge von Weinsäure versetzt wird, auch durch einen noch so grossen Ueberschuss von Ammoniak nicht gefällt. — Viele weinsaure Salze werden sehr häufig in der Medizin und in den Künsten angewendet, namentlich der Weinstein (saures weinsaures Kali), so wie das Salz und einige Doppelsalze, welche man erhält, wenn man das zweite Atom Säure des Weinstein mit Kali oder einer andern Basis sättigt, wie neutrales weinsaures Kali, weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz), weinsaures Eisenoxyd-Kali (globuli martiales), weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) u. s. f.

Traubensäure.

Synon. Säure aus den Vogesen; metamorphische Weinsäure, acidum paratartaricum.

Diese Säure hat ganz die gleiche Zusammensetzung und Sättigungscapazität, wie die Weinsäure, besitzt aber dennoch Eigenschaften, die von denen der Weinsäure wesentlich verschieden sind; sie ist daher als eines der ersten wohl constatirten Beispiele dieser Art sehr merkwürdig. Sie findet sich bisweilen im Weinstein und wurde gelegentlich von einem Weinsäurefabrikanten in Thann in den Vogesen erhalten. Ich begnüge mich, ihre hauptsächlichsten Verschiedenheiten von der Weinsäure anzugeben.

1) 1 Atom krystallisirte Traubensäure enthält 2 At. Wasser; sie verwittert an trockener Luft und bei diesem Verwittern geht 1 At. Wasser fort, welches mithin als Krystallwasser zu betrachten ist; das zweite Atom Wasser lässt sich nur durch Basen austreiben. Die krystallisirte Weinsäure dagegen enthält nur ein Atom Wasser, welches nur durch Basen ausgetrieben werden kann, aber kein Krystallwasser; sie ist mithin der *verwitterten* Traubensäure gleich zusammengesetzt.

2) Die Traubensäure ist im Wasser viel schwerlöslicher, als die Weinsäure. Während 2 Th. Weinsäure bei $+ 15^{\circ}$ in

1 Th. Wasser löslich sind, so erfordern dagegen 2 Th. Traubensäure 10 Th. Wasser.

3) Wird Weinstein mit Natron gesättigt, so erhält man ein sehr ausgezeichnet krystallisirendes Doppelsalz (Seignettesalz); wird dagegen saures traubensaures Kali (welches eben so schwerlöslich, wie Weinstein ist) mit Natron gesättigt, so erhält man nur einen dicken, zuletzt zu einer verworrenen Salzmasse anschliessenden Syrup. Diese Eigenschaft gibt eine Methode, die Traubensäure zu isoliren, an die Hand. Man sättigt Traubensäure-haltigen Weinstein mit kohlensaurem Natron, lässt das Seignettesalz herauskrystallisiren, und zersetzt dann die Mutterlauge durch essigsaures Bleioxyd, welches die Traubensäure sowohl als die noch beigemengte Weinsäure fällt. Der ausgewaschene Niederschlag (traubensaures und weinsaures Bleioxyd) wird durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt und beide Säuren durch Krystallisation geschieden, indem die schwerlösliche Traubensäure zuerst krystallisirt.

4) Traubensaurer Kalk ist im Wasser und selbst in etwas säurehaltigem Wasser so schwerlöslich, dass die Traubensäure in einer Gypslösung nach einiger Zeit eine starke Trübung bewirkt, was bei der Weinsäure nicht der Fall ist. Auch wird die Auflösung des traubensauren Kalks, nicht aber die Auflösung des weinsauren Kalks in Salzsäure durch Ammoniak niedergeschlagen.

Traubensäure sowohl als Weinsäure reduciren das in Säuren gelöste Oxyd des Goldes und Silbers. —

Brenzweinsäuren.

Val. Rose hatte schon vor längerer Zeit gezeigt, dass bei der Destillation der Weinsäure eine eigenthümliche Säure, die *Brenzweinsäure*, gebildet werde. Pelouze fand später, dass die der Weinsäure isomere Traubensäure bei der Destillation der Weinsäure ganz gleich sich verhält, dass dieselbe namentlich

Brenzweinsäure liefert. Berzelius endlich bewies, dass bei der Destillation der Weinsäure sowohl als der Traubensäure, neben der schon früher bekannten Brenzweinsäure eine zweite Brenzsäure gebildet wird, welche er zur Unterscheidung *Brenztraubensäure* nennt, ungeachtet sie bei der Destillation der Weinsäure ebenso wohl wie bei der der Traubensäure erzeugt wird.

Wird die Destillation dieser Säuren in starker Hitze vorgenommen, so bildet sich viel brenzliches Oel, ölbildendes Gas, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure, aber wenig Brenzweinsäure. Destillirt man bei ungefähr 200° , so erhält man Brenzweinsäure und Brenztraubensäure zugleich. Die *Brenzweinsäure* krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 100° , kommt bei 188° ins Kochen, wobei sie sich zu zersetzen anfängt, Trübt Kalk- Baryt- und Strontianwasser nicht, bildet mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen käsartigen, weissen, im Wasser unlöslichen, aber in einem Ueberschuss des Bleisalzes sowohl als der Brenzsäure leichtlöslichen Niederschlag. Sie trübt namentlich essigsaures Bleioxyd nicht.

Die *Brenztraubensäure* unterscheidet sich von der Brenzweinsäure wesentlich dadurch, dass sie eine Flüssigkeit von 1.25 spec. Gew. darstellt, die bei -5° noch nicht anschießt. Sie scheint leichter überzudestilliren, als die Brenzweinsäure, wird aber bei jeder neuen Destillation etwas zersetzt. Sie bildet mit Basen eigenthümliche Salze, die, wenn sie krystallisirt sind und zerdrückt werden, ein Gefühl hervorbringen, wie wenn man Talk berührte. Ihr Bleisalz fällt als ein weisses Krystallpulver nieder; es ist im Wasser sehr wenig löslich, aber löslich in einem Ueberschuss der Säure; bei $+100^{\circ}$ wird es citronengelb.

Die wasserfreie Brenzweinsäure ist nach Pelouze $C^2H^2O^2$ und die wasserhaltige $C^2H^2O^2 + HO$.

Die Brenztraubensäure ist nach Berzelius $C^4H^4O^4$.

Etwas verschieden von der Brenzweinsäure ist nach V. Rose diejenige Brenzsäure, welche in dem bei der trockenen Destillation des Weinstein oder der Weinsäure übergehenden brenzlichen Oel sich findet. Sie krystallisirt in Nadeln, fällt

salzsauren und schwefelsauren Kalk nach einiger Zeit krystallnisch u. s. f. — Man hat demnach vielleicht 3 Brenzweinsäuren zu unterscheiden.

Citronensäure.

Die Citronensäure ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich in demselben theils frei, theils in Verbindung mit Basen, (Kalk, Kali); frei, und mit nur wenig Aepfelsäure gemengt in den Citronen; ebenfalls frei, aber mit einer grössern Menge von andern vegetabilischen Säuren gemengt, in den meisten säuerlich-süssen Früchten, wie Johannisbeeren, Stachelbeeren, Erdbeeren, Himbeeren u. s. f.

Darstellung. Durch blosses Abdampfen des Citronensaftes würde man wegen des in demselben enthaltenen Schleims u. s. f. die Citronensäure nicht krystallisirt erhalten. Man sättigt daher den kochenden Saft mit kohlen-saurem Kalk (Kreide), wäscht den sich niederschlagenden citronensauren Kalk so lange aus, als das Waschwasser noch gefärbt ist, und zersetzt ihn dann durch verdünnte Schwefelsäure, auf ähnliche Weise, wie den weinsauren Kalk. Auch hier muss die Schwefelsäure etwas im Ueberschuss zugesetzt werden, weil ein Ueberschuss von citronensaurem Kalk das Krystallisiren der Citronensäure verhindert. Die beigemengte Schwefelsäure entfernt man theils durch die Krystallisation der Citronensäure, theils durch Digestion mit reinem oder citronensaurem Bleioxyd, wobei schwefelsaures Bleioxyd sich bildet, und nachherige Entfernung des aufgelösten Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas. Vom Gyps lässt sich die Citronensäure durch Auflösen in Alkohol befreien. Eine gelbgefärbte Säure lässt sich durch Digestion mit wenig Salpetersäure farblos erhalten. Man soll auch farblose Citronensäure erhalten, wenn man den Citronensaft zuerst durch Kochen mit Eiweiss klärt, und dann mit kohlen-saurem Kalk und Schwefelsäure behandelt. — In neue-

ren Zeiten hat man auch angefangen, die Johannisbeeren zur Gewinnung von Citronensäure zu benützen. Man läßt den Saft derselben gähren, destillirt den Alkohol ab, sättigt mit Kreide, zersetzt das gebildete Kalksalz durch Schwefelsäure, sättigt wieder mit Kreide u. s. f. und entfernt auf diese Weise die der Citronensäure beigemengte Aepfelsäure immer vollständiger.

Eigenschaften. Die Citronensäure kennt man in wasserfreiem Zustand nicht; sie krystallisirt in Verbindung mit verschiedenen Wassermengen. Die aus einer bei 100° gesättigten Lösung beim Erkalten anschliessende Säure ist so zusammengesetzt, dass die Säure viermal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält, d. h. sie enthält 1 At. Wasser, indem 1 At. wasserfreie Säure 4 At. Sauerstoff enthält. Diese Krystalle erleiden beim Erhitzen im Wasserbade keinen merklichen Gewichtsverlust und bleiben durchsichtig. — Beim *freiwilligen Verdunsten* der Lösung, aus welcher man die so eben erwähnten Krystalle erhalten hat, scheiden sich grosse durchsichtige Säulen ab, welche beim Erhitzen bis auf 100° , 8.5 proc. Wasser verlieren und verwittern. Die letzteren Krystalle sind eine Verbindung von 1 At. Citronensäure mit $1\frac{1}{3}$ At. Wasser (sofern in 1 At. Citronensäure wieder 4 At. Sauerstoff angenommen werden), und da beim Verwittern die Hälfte des Wassers fortgeht, so ist die verwitterte Säure eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Säure mit $\frac{1}{2}$ ($1\frac{1}{3}$) At., d. h. mit $\frac{2}{3}$ At. Wasser. Diese verwitterte Säure enthält mithin $\frac{1}{3}$ weniger Wasser, als die Krystalle der ersteren Art, welche 1 At. Wasser enthalten und in der Wärme sich nicht verändern, und es ist ein bemerkenswerther Umstand, dass krystallisirte Citronensäure, die 1 At. Wasser enthält, beim Erwärmen nicht verwittert und sich nicht in eine Citronensäure mit einem Wassergehalt von $\frac{2}{3}$ At. verwandelt, wie dieses wirklich bei einer krystallisirten Citronensäure der Fall ist, die mehr als 1, nemlich $1\frac{1}{3}$ At. Wasser

enthält. — Die Citronensäure ist farblos, geruchlos, von sehr saurem Geschmack, sehr leicht im Wasser löslich, (100 Th. krystallisirte Säure lösen sich in 75 Th. kaltem und in 50 Th. heissem Wasser); ihre wässrige Lösung zersetzt sich und schimmelt auch in verschlossenen Gefässen. Beim Erhitzen schmilzt die Citronensäure, wird unter Verlust ihres Wassers gelb, braun und zersetzt sich. Bei der trockenen Destillation liefert sie eine eigenthümliche Säure, die *Brenzcitronensäure*, brenzliches Oel, eine dem Holzgeist analoge, geistige Flüssigkeit, Wasser, kohlensaures und Kohlenwasserstoffgas und es bleibt eine lockere, glänzende Kohle zurück. *Sie wird durch Salpetersäure nur sehr langsam und blos beim Kochen zersetzt und in Oxalsäure verwandelt*, es erzeugt sich dabei zugleich Essigsäure. Auch durch Erhitzen der Citronensäure mit Vitriolöl erhält man Essigsäure. Sie bildet mit Kali und Natron saure Salze, wie die Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure, aber diese Salze sind im Wasser leicht löslich.

Das Atom der Citronensäure ist $C^4H^2O^+$, wenigstens wird durch diese Formel das Verhältniss der Bestandtheile einer Säure dargestellt, welche mit Kalk, Baryt, Bleioxyd neutrale Salze bildet, in denen der Sauerstoff der Säure das 4fache von dem Sauerstoff der Basis ist. Das Verhalten des neutralen citronensauren Natrons ist jedoch von der Art, dass es scheint, als sey die in dem Salz enthaltene Säure $C^4H^3O^5$; dieses Salz hält nemlich bei einer Temperatur, bei welcher andere Salze, zumal die Natronsalze, alles Krystallwasser zu verlieren pflegen, 1 At. Wasser zurück; und da, wenn dieses Wasser bei noch höherer Temperatur fortgeht, auch Wasser mit folgt, dessen Elemente deutlich Bestandtheile der Säure waren, so könnten die Elemente der ersteren Wasserportion eben so gut als Bestandtheile der Säure betrachtet werden, wie die Elemente der letzteren Wasserportion, d. h. man könnte glauben, dass der in dem von Wasser möglichst

befreiten citronensauren Natron mit dem Natron verbundene Körper nicht $C^+H^2O^+ + HO$, sondern $C^+H^3O^5$ sey.

Die Citronensäure wird in grosser Menge in der Cattundruckerei, und in Ermanglung frischer Citronen zur Bereitung von Limonade angewendet.

Aepfelsäure.

Synon. Vogelbeersäure, Spiersäure.

Es giebt wohl keine Säure, die allgemeiner im Pflanzenreich verbreitet wäre, als die Aepfelsäure; ich glaube daher die verschiedenen Pflanzen, in deren Theilen diese Säure wirklich nachgewiesen worden ist, nicht einzeln aufzuführen zu müssen. Sie findet sich theils frei, theils an Basen (Kali, Kalk, Bittererde, organische Basen) gebunden.

Von der Aepfelsäure, so wie sie Scheele, der Entdecker dieser Säure, aus den Aepfeln dargestellt hatte, liess sich wegen ihrer mehr oder weniger braunen Farbe, ihrer fast pechartigen Zähigkeit, der Nichtkrystallisirbarkeit der meisten ihrer Salze von gummiartigem Ansehen, vermuthen, dass sie keine reine Säure sey. Reiner wurde diese Säure später aus dem Saft des Hauslauchs (*Sempervivum tectorum*) dargestellt. Noch später stellte Donovan sie ganz rein aus dem Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) dar und hielt diese Säure für eine neue Säure (Vogelbeersäure, Spiersäure, *acide sorbique*); Braconnot zeigte aber, dass die Vogelbeersäure nichts anderes, als reine Aepfelsäure sey, und dass sie sich auch aus dem Hauslauch erhalten lasse.

Es scheint, dass bis jetzt die Aepfelsäure nicht künstlich dargestellt worden sey, wenigstens ist die nicht krystallisirbare Säure, welche man, neben Oxalsäure, bei der Digestion von Zucker mit gleichviel Salpetersäure erhält, nach Berzelius und Trommsdorff eine von der Aepfelsäure wesentlich verschiedene Säure.

Darstellung. Man stellt die Aepfelsäure gewöhnlich

aus dem Saft der (am besten noch nicht ganz reifen) Vogelbeeren dar. Dem aufgekochten und filtrirten Saft setzt man nach Liebig kohlen-sauren Kalk oder ein anderes kohlen-saures Alkali in solcher Menge zu, dass die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt, die, wenn sie sich der Neutralität nähert, eine beinahe schwarze Farbe annimmt, woran man erkennt, dass man mit dem Zusetzen des Alkalis aufhören muss. Den beinahe neutralen Saft schlägt man dann durch wässriges salpetersaures Bleioxyd nieder, und lässt den Niederschlag in der Flüssigkeit selbst an einem mässig warmen Ort einige Stunden oder Tage ruhig stehen, wobei er seine käsähnliche Beschaffenheit verliert, und sich zu gelblich-weissen Nadeln vereinigt, die sich von der Mutterlauge und dem überschüssig zugesetzten Bleisalz durch Aufgiessen von kaltem Wasser u. s. f. befreien lassen. Das unreine äpfelsaure Bleioxyd wird nun mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis es seine körnige Beschaffenheit verloren hat. Zu der breiartigen Masse, welche schwefelsaures Bleioxyd, freie Schwefelsäure, Aepfelsäure, Farbstoff, Schleim und die fremden Säuren (Weinsäure, Citronensäure u. s. f.) enthält, setzt man nun eine Auflösung von Schwefelbaryum in kleinen Portionen so lange zu, bis eine davon abfiltrirte klare Probe durch Schwefelsäure getrübt wird, die Flüssigkeit mithin Baryt gelöst enthält. — Das Schwefelbaryum verwandelt die freie Schwefelsäure, unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, in schwefelsauren Baryt, und zersetzt sich mit dem schwefelsauren Bleioxyd, welches absichtlich nicht von der Flüssigkeit getrennt wird, in schwefelsauren Baryt und Schwefelblei; dieses Schwefelblei vertritt die Stelle einer entfärbenden Kohle, indem es den Farbstoff niederschlägt. Da nur so lange Schwefelbaryum zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit anfängt, auf Baryt zu reagiren, so bleibt der grösste Theil der Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure im Zustand von Freiheit. — Die sauer reagirende, klare und kaum gefärbte Flüssigkeit wird nun vom Bodensatz abfiltrirt, mit Schwefelbaryum und

zuletzt mit kohlensaurem Baryt vollkommen gesättigt und zum Kochen erhitzt, wobei ein sehr häufiger Niederschlag (weinsaurer oder citronensaurer Baryt) sich ausscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit, die bloß äpfelsauren Baryt enthält, wird jetzt der Baryt vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen, und so die Aepfelsäure im Zustand von Reinheit erhalten. Ein etwaiger Barytgehalt (man lässt in der Flüssigkeit lieber Baryt als Schwefelsäure im Ueberschuss) lässt sich durch Alkohol entfernen, der die Aepfelsäure mit Zurücklassung des Barytsalzes aufnimmt.

Eigenschaften. Die reine Aepfelsäure krystallisirt, jedoch sehr schwierig; die Krystalle zerfliessen an der Luft. Sie ist geruchlos, von sehr saurem Geschmack, schmilzt bei ungefähr 83° und zersetzt sich bei 176° in Wasser und zwei Brenzsäuren, die wir nachher betrachten werden. Die Aepfelsäure wird durch Salpetersäure, unter Entwicklung von Kohlensäure, leicht in Oxalsäure verwandelt. Mit Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich, wie die Citronensäure, in Kohlenoxydgas und Essigsäure. Mit Salzbasen bildet sie meist lösliche Salze, namentlich trübt sie weder Kalk — noch Barytwasser, noch die von Mineralsäuren gebildeten Metallsalze, wie salpetersaures Blei-Quecksilber- und Silberoxyd, dagegen schlägt sie essigsaures Blei nieder. Besonders charakteristisch für die Aepfelsäure ist ihr Zink- und ihr Bleisalz. Das neutrale äpfelsaure Zinkoxyd krystallisirt in glänzenden, harten, kurzen, 4seitigen, gerade abgestumpften oder mit 2 Flächen zugeshärften Säulen, und ist im Wasser schwerlöslich (löst sich in 55 Th. kaltem und 10 Th. kochendem Wasser). Auch das saure äpfelsaure Zinkoxyd krystallisirt, und ist in 23 Th. kaltem Wasser löslich. — Das neutrale äpfelsaure Bleioxyd bildet silberglänzende Blättchen, oder büschelförmig zusammengehäufte seiden-glänzende Nadeln, die in der Siedhitze des Wassers zu einer harzähnlichen, fadenziehenden, beim Erkalten sprü-

de werdenden Masse zusammenschmelzen. Mischt man kalte wässrige Aepfelsäure mit wässrigem neutralem essigsau-rem Bleioxyd, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, der erst nach einigen Stunden krystallinisch nadel- förmig wird.

Die nicht an Basen gebundene Aepfelsäure kann nicht wasserfrei dargestellt werden; die an Basen gebundene wasserfreie Säure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die wasserfreie Citronensäure, sie ist nemlich $C^4H^2O^4$; die was- serhaltige ist $C^4H^3O^5$ oder $C^4H^2O^4 + HO$.

Von der reinen Aepfelsäure ist noch keine Anwendung ge- macht worden.

Maleinsäure und Paramaleinsäure.

Braconnot entdeckte diese beiden Säuren, Pelouze un- tersuchte sie genauer.

Maleinsäure. Wenn man Aepfelsäure bei 200° destillirt, so geht eine Flüssigkeit über, die bald zu wasserhaltiger Malein- säure krystallisirt. Werden die Krystalle bis auf ungefähr 160° erhitzt, so verlieren sie Wasser und verwandeln sich in was- serfreie Säure. Die Maleinsäure schmilzt bei 135° und erstarrt zu einer perglänzenden, nadelförmigen Masse. Bei ungefähr 160° siedet sie und sublimirt sich in dünnen Nadeln. Sie löst sich in 2 Th. Wasser von $+10^\circ$, leicht in wasserfreiem Alko- hol. Ihre wässrige Lösung fällt Kalkwasser nicht und schlägt aus wässrigem essigsauem Blei weisse Flocken nieder, die allmählig durchscheinend wie gekochte Stärke werden, in Wasser zerrührt ihr Volumen vermindern und nach einiger Zeit in perglänzende Nadeln sich verwandeln. In dieser Beziehung ist daher die Maleinsäure der Aepfelsäure ähnlich.

Die wasserhaltige Maleinsäure ist $C^4H^3O^4$, mithin der wasser- freien Citronensäure und Aepfelsäure gleich zusammengesetzt, aber die Maleinsäure verliert beim Erhitzen Wasser, wird C^4HO^5 und ihre Zusammensetzung ist dann der der Citronensäure nicht mehr ähnlich.

Paramaleinsäure. Diese Säure bildet sich immer, aber in geringer Menge, wenn man Aepfelsäure der Destillation unter- wirft.

wirft. In viel grösserer Menge erhält man sie jedoch, wenn man Maleinsäure längere Zeit bei nur 135° erhitzt, oder auch, wenn man sie in einer langen und engen Röhre lange Zeit erhitzt, so dass das sich entwickelnde Wasser in die Säure beständig zurückfallen muss.

Die Paramaleinsäure krystallisirt, schmilzt erst bei ziemlich erhöhter Temperatur und verflüchtigt sich bei einer Wärme über 200°. Von der Maleinsäure unterscheidet sie sich wesentlich durch ihre grosse Schwerlöslichkeit in Wasser; sie erfordert ungefähr 200 Th. Wasser zur Lösung. In der Kälte bildet die Paramaleinsäure in wässrigem essigsauerm Blei einen Niederschlag der nicht krystallisirt, wie das maleinsaure Blei. In der Wärme löst sich der Niederschlag und bildet beim Erkalten eine verworrene Krystallisation. Die Paramaleinsäure ist ein sehr empfindliches Reagens auf Silbersalze: sie bringt noch eine Trübung in salpetersauerm Silber hervor, wenn sie in 200000 Th. Wasser gelöst ist; dieser Niederschlag löst sich in Salpetersäure. Noch empfindlichere Reagentien auf Silbersalze als die freie Paramaleinsäure, sind die Salze dieser Säure.

Die Paramaleinsäure hat im wasserfreien und wasserhaltigen Zustand ganz dieselbe Zusammensetzung wie die Maleinsäure. Beide Säuren sind im krystallisirten Zustand $C^4H^3O^5 + H$ im wasserfreien Zustand $C^4H^3O^5$.

Auch das paramaleinsaure Bleioxyd ist nicht nur im wasserfreien Zustand dem wasserfreien maleinsauren Bleioxyd gleich zusammengesetzt, sondern enthält auch dieselbe Menge von Krystallwasser.

Wasserstoffoxalsäure. Acide oxalhydrique.

So hat Guérin eine nicht krystallisirbare Säure genannt, die, so lange man die Aepfelsäure nur in unreinem Zustande kannte, für identisch mit dieser Säure gehalten wurde. Trommsdorff hat zuerst die Verschiedenheit beider Säuren nachgewiesen.

Die Wasserstoffoxalsäure bildet sich bei der Einwirkung einer nicht zu grossen Menge von verdünnter Salpetersäure auf Zucker, Gummi oder Stärkmehl. Man erwärmt gleiche Theile Zucker und Salpetersäure von 1.2 specif. Gew., unterdrückt das

Feuer, sobald die Flüssigkeit anfängt zu kochen, worauf sie von selbst unter lebhafter Gasentwicklung zu kochen fortfährt, sich verdickt und hellgelb färbt. Sie wird mit Wasser verdünnt, mit Kreide gesättigt, von gebildetem oxalsaurem Kalk und überschüssiger Kreide abfiltrirt, abgedampft und mit Alkohol versetzt, welcher wasserstoffoxalsauren Kalk fällt, den man in Wasser löst, durch Thierkohle entfärbt, und durch essigsaures Blei niederschlägt. Aus dem wasserstoffoxalsauren Bleioxyd wird durch Schwefelsäure die Wasserstoffoxalsäure abgeschieden. Da sie noch gefärbt ist, wird sie mit Natron gesättigt, mit Thierkohle gekocht, von Neuem durch essigsaures Blei niedergeschlagen u. s. f.

Eigenschaften. Die Wasserstoffoxalsäure kennt man im wasserfreien Zustand nicht. Möglichst von Wasser befreit stellt sie einen farb- und geruchlosen, nicht krystallisirbaren Syrup von 1.415 spec. Gewicht dar. Schmeckt der Oxalsäure ähnlich. Löst sich im Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen, sehr wenig selbst in kochendem Aether, nicht in kaltem, sehr wenig in heissem Terpenthinöl. Zerfließt an der Luft. Wird durch Salpetersäure in Oxalsäure und Kohlensäure, durch Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in Ameisensäure verwandelt. Fängt bei 106° an sich gelb zu färben und zu zersetzen. — Diese Säure unterscheidet sich von der Aepfelsäure durch folgende Merkmale.

- 1) Sie ist nicht fähig zu krystallisiren.
 - 2) Sie schlägt Kalk - Baryt - und Strontianwasser nieder, was Aepfelsäure nicht thut; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Säure.
 - 3) Sie fällt lösliche Bleisalze so wie salpetersaures Silber in voluminösen Flocken; der in wässrigem neutralem essigsaurem Bleioxyd erzeugte Niederschlag wird in der Kälte nicht krystallinisch, löst sich auch in siedendem Wasser nur in sehr geringer Menge auf und scheidet sich beim Erkalten in Blättchen aus.
 - 4) Ihr Zinksalz krystallisirt nicht, sondern stellt ein weisses, in kaltem Wasser unlösliches, in heissem sehr wenig lösliches Pulver dar.
- 1 Atom wasserfreie Wasserstoffoxalsäure, in welchem Zu-

stand diese Säure in den Blei- und Zinksalzen enthalten ist, soll nach Guérin $C^4H^3O^6$ seyn; das Hydrat der Säure soll noch ausserdem 1 Atom Wasser enthalten. Da 1 At. Oxalsäure C^2O^3 ist, so kann man sich vorstellen, die Wasserstoffoxalsäure sey $C^4O^6 + H^3 = 2(C^2O^3) + H^3$.

Diese Beziehung zu der Oxalsäure, dass nemlich beide Säuren die gleiche relative Menge von Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, so dass man die Wasserstoffoxalsäure als eine Verbindung von Oxalsäure und Wasserstoff betrachten könnte, hat Veranlassung zu der Benennung ersterer Säure gegeben.

Von den nicht flüchtigen organischen Säuren, welche fertig gebildet im Pflanzenreich vorkommen, haben wir bis jetzt die Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure betrachtet; diese Säuren kommen sehr häufig in einer Pflanzensubstanz gemengt mit einander vor, und konnten dann, zumal wenn man es nur mit kleinen Quantitäten zu thun hatte, oft nicht wohl von einander unterschieden werden. Ich kann daher nicht umhin, eine von H. Rose angegebene Methode zu erwähnen, nach welcher diese 4 Säuren, wenn sie mit einander gemengt sind, auf das Bestimmteste von einander unterschieden werden können.

Man löst die gemengten Säuren in sehr wenig Wasser auf und setzt klares, mit Kalk möglichst gesättigtes Kalkwasser im Ueberschuss zu, so dass rothes Lacmuspapier von der Flüssigkeit gebläut wird.

1) Weinsäure und Traubensäure geben auf diese Weise in der Kälte einen Niederschlag; der durch Weinsäure erzeugte löst sich in einer geringen Menge einer Salmiakauflösung vollständig auf, während der durch Traubensäure hervorgebrachte darin beinahe unlöslich ist.

2) Citronensäure sowohl als Aepfelsäure geben mit Kalkwasser in der Kälte keinen Niederschlag; nur bei sehr concentrirten Auflösungen entsteht bisweilen eine sehr geringe Trübung. Kocht man aber das Kalkwasser mit der Citro-

nensäure, so trübt sich das Ganze stark und setzt einen bedeutenden Niederschlag ab. Hat man eine geringe Menge einer sehr verdünnten Auflösung der Citronensäure mit Kalkwasser vermischt, so entsteht beim Kochen ein Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. — Die Auflösung der Aepfelsäure bringt dagegen mit Kalkwasser nicht allein in der Kälte, sondern auch beim Kochen keinen Niederschlag hervor.

Chinasäure.

Sie findet sich theils in Verbindung mit Kalk, theils in Verbindung mit organischen Salzbasen (Chinin und Cinchonin) in den verschiedenen Chinarinden, auch, nach Berzelius, im Splint der Tannen.

Darstellung. Man stellt die Chinasäure gewöhnlich aus dem chinasäuren Kalk dar, welches Salz man leicht als Nebenproduct bei der Bereitung des schwefelsäuren Chinins gewinnt, indem man gelbe Chinarinde einige Tage mit kaltem Wasser macerirt, die Flüssigkeit mit Kalkmilch niederschlägt, von dem Chinin enthaltenden Niederschlag abfiltrirt und zur Krystallisation eindampft. Eine wässrige Lösung von 6.2 Th. des durch wiederholte Krystallisation gereinigten Kalksalzes wird nach Baup mit 1 Th. Schwefelsäure, die mit der gehörigen Wassermenge verdünnt wird, zersetzt, die in Freiheit gesetzte Chinasäure vom Gyps geschieden, und die Flüssigkeit zuerst in gelinder Wärme bis zum Syrup, dann an freier warmer Luft zur Trockenheit abgedampft. Vom Gyps lässt sich die Chinasäure nicht wohl durch Alkohol befreien, da sie mit demselben eine Verbindung eingeht, in der sie fast unkrystallisirbar ist; man reinigt sie daher lieber durch wiederholte Krystallisation, wobei man aber, wenn man grosse Krystalle erhalten will, Erschütterungen vermeiden muss, weil oft ein einziger Stoss an eine concentrirte Lösung dieser Säure einen körni-

gen, pulverförmigen Absatz veranlasst. — Man kann auch aus dem wässrigen chinasauren Kalk durch basisch essigsaures Bleioxyd (Bleiessig), unlösliches basisch chinasaures Bleioxyd fällen, und den gewaschenen, im Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen, filtriren, abdampfen u. s. f.

Eigenschaften. Die Chinasäure bildet luftbeständige Krystalle von sehr saurem Geschmack, die im Wasser sehr leicht löslich sind und mit wenig Wasser einen dicken Syrup bilden. Sie lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen, verwandelt sich bei der trockenen Destillation zuerst in eine durchsichtige, röthliche Materie und liefert ausser den gewöhnlichen Producten, eine eigenthümliche Säure, *Brenzchinasäure*. Mit Salzbasen bildet sie Salze, die in neutralem Zustand sämmtlich in Wasser löslich sind, und unter welchen das in rhombischen Blättchen krystallisirende Kalksalz besonders ausgezeichnet ist, welches aus 1 At. wasserfreier Säure, 1 At. Basis und 12 At. Wasser besteht, von denen 2 nach dem Trocknen des Salzes zurückbleiben. Das basisch chinasaure Kupferoxyd dagegen verliert in der Wärme die ganze Menge seines Krystallwassers.

Die wasserfreie Chinasäure ist nach Liebig $C^{15}H^{20}O^9$; der Sauerstoff der Basis verhält sich zu dem Sauerstoff der Säure in den neutralen chinasauren Salzen = 1:9. Die Chinasäure ist der Essigsäure und Milchsäure insofern analog zusammengesetzt, als auch in ihr der Sauerstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss enthalten sind, wie im Wasser. — Von der Chinasäure ist bis jetzt keine Anwendung gemacht worden.

*Gallertsäure.**Synon. Pectische Säure, Geleesäure.*

Diese von Braconnot entdeckte Säure verdient schon wegen ihrer sehr allgemeinen Verbreitung im Pflanzenreich eine Erwähnung. Sie findet sich in einer Menge Wurzeln, Knollen, Zwiebeln, Stängeln und Blättern krautartiger Gewächse, in den Obstarten, wie Aepfeln, Birnen, Pflaumen, Aprikosen, Johannisbeeren, Kürbisfrüchten u. s. f., in den Rinden der Bäume.

Darstellung. Gewöhnlich wird diese Säure aus Möhren dargestellt. Diese werden zerrieben, der Saft ausgepresst, der Rückstand mit reinem (nicht kalkhaltigem) Wasser gewaschen, bis das Wasser farblos abläuft. Dieser Rückstand ist nun das Material, aus welchem man die Gallertsäure gewinnt. Auf 50 Th. des gepressten Rückstandes werden 300 Th. Wasser und 1 Th. Aetzkali (oder 5 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natron) genommen, $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, heiss durchgeseiht und gepresst. Die Flüssigkeit geseht beim Erkalten zu einer Gallerte. Man schlägt nun entweder die Gallertsäure mit Salzsäure nieder, oder man versetzt das gallertsäure Kali mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem Kalk, wäscht den sich als Gallerte niederschlagenden gallertsäuren Kalk mit kaltem Wasser aus, erhitzt ihn hierauf mit etwas Wasser und setzt Salzsäure zu, um den Kalk und etwas Stärkmehl aufzulösen, wäscht hierauf die isolirte Gallertsäure mit kaltem Wasser aus und trocknet sie.

Eigenschaften. Die Gallertsäure krystallisirt nicht, sondern bildet im trockenen Zustand weisse, durchsichtige Schuppen; sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, schwillt auch wenig darin auf, löslicher in heissem. Aus ihrer Verbindung mit Alkalien schlägt sie sich als eine durchsichtige, säuerlich schmeckende und Lacmus röthende Gallerte nieder; diese Präcipitation erfolgt durch die Säuren, die meisten

Salze, Alkohol, Zucker u. s. f., und in diesem frisch gefällten Zustand ist sie in heissem Wasser löslicher. Ueberschüssige ätzende Alkalien verwandeln sie in der Hitze leicht in Oxalsäure, und durch diese Bemerkung Vauquelin's wurde Gay-lussac auf die Entdeckung geleitet, dass bei der in höherer Temperatur erfolgenden Einwirkung kausischer Alkalien (Kali, Natron) auf die meisten organischen Substanzen, wie Holz, Weinsäure u. s. f., oxalsaures Salz gebildet wird. — Durch Salpetersäure wird sie ebenfalls in Oxalsäure und zugleich in Schleimsäure verwandelt. In reinen wässrigen eigentlichen Alkalien (Kali, Natron) löst sich die Gallertsäure in der Wärme leicht auf und bildet mit denselben fade schmeckende, neutrale Auflösungen, welche sowohl Alkohol, als ein Ueberschuss des Alkalis gerinnen macht, den man desswegen bei der Darstellung der Gallertsäure vermeiden muss; Ammoniak bringt jedoch kein Gerinnen hervor. Aus kohlen-sauren Alkalien treibt die Gallertsäure die Kohlensäure aus. Das gallertsäure Kali und Natron krystallisirt nicht, sondern bildet eine gummiähnliche Masse, die sich in reinem Wasser wieder löst. Mit alkalischen Erden, Erden und schweren Metalloxyden bildet die Gallertsäure unlösliche Verbindungen.

Die Gallertsäure besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Braconnot hat vorgeschlagen, sie zur Bereitung verschiedener Arten von Pflanzengallerte zu gebrauchen, da sie schon in geringer Menge Zuckersäfte u. s. f. gallern macht; solche Gallerten haben aber wenig Zusammenhang.

Braconnot glaubt, dass die gelatinirende Substanz in den Pflanzengelelen nicht Gallertsäure, sondern eine eigenthümliche, nicht saure Substanz sey, die er Pectin (von $\pi\eta\mu\tau\iota\varsigma$, Coagulum) nennt, die aber schon bei der schwächsten Einwirkung von fixen Alkalien (nicht von Ammoniak) in Gallertsäure verwandelt werde. Da man bei der Bereitung der Gallertsäure Alkali anwendet, so könnte es scheinen, als wäre diese Säure stets ein Product der Bereitungsart; Braconnot glaubt jedoch

gallertsauen Kalk in verschiedenen Rinden, und gallertsaures Kali in *Ballota nigra* und *foetida* gefunden zu haben. Der Saft fleischiger Früchte enthält Pectin, neben Zucker, Pflanzensäure und Pflanzenleim, und das Pectin lässt sich durch Alkohol niederschlagen. Wird z. B. der frisch ausgepresste Saft von Johannisbeeren mit wenig Alkohol vermischt, so entsteht anfangs ein geringer Niederschlag; lässt man aber die Mischung einen oder zwei Tage stehen, so scheidet sich eine zitternde Gallerte aus, die ausgepresst und mit schwachem Alkohol gut gewaschen das Pectin ziemlich rein darstellt. Setzt man zu einem solchen Saft eine sehr grosse Menge von Alkohol, so scheidet sich das Pectin sogleich aus.

Eigenschaften. Das Pectin erscheint in trockenem Zustand in Form von halbdurchsichtigen, hausenblase ähnlichen Häuten, die in kaltem Wasser sehr stark aufschwellen und sich zuletzt vollständig zu einer kleisterartigen Masse lösen. Das gehörig mit wässrigem Alkohol gewaschene Pectin hat einen faden Geschmack und röthet Lacmus nicht. Im Wasser gelöst wird es durch Säuren und durch Ammoniak nicht verändert, dagegen schon durch eine Spur von irgend einem fixen Alkali in Gallertsäure verwandelt. Fügt man daher einer wässrigen Lösung des Pectins eine Säure zu, so zeigt sich durchaus keine Wirkung; übersättigt man hierauf die Säure durch sehr wenig Alkali, so zeigt sich auch keine sichtbare Veränderung, ungeachtet in der That eine sehr grosse eingetreten ist, denn wenn man nun das Alkali mit Säure sättigt, so gesteht die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Gallertsäure zu einer Masse. Durch Salpetersäure wird das Pectin in Schleimsäure, Oxalsäure und wenig Welter'sches Bitter verwandelt. Insofern übrigens das Pectin nicht sauer reagirt, einen faden Geschmack besitzt, im Wasser löslich, im Alkohol unlöslich ist und mit Salpetersäure Schleimsäure erzeugt, schliesst es sich an das Gummi an. — Berzelius bemerkt, dass das Pectin vielleicht nur ein saures Salz von Gallertsäure und Kalk oder einer anderen Basis seyn könnte, da es eine Asche hinterlässt, die kohlen sauren Kalk enthält. In der That würde eine solche plötzliche Verwandlung des Pectins in Gallertsäure, welche durch die geringste Menge von fixem Alkali und bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgen soll, wäh-

rend Säuren das Pectin unverändert lassen, eine höchst auffallende Erscheinung seyn. Wie dem nun auch seyn mag, so hat Simonis die leichte Darstellbarkeit der Gallertsäure aus Pectin benützt, um diese Säure auf eine bequemere Weise zu erhalten. Er wäscht die beim Vermischen des Johannisbeersaftes mit dem Saft der sauren Kirschen sich ausscheidende Gallerte mit Wasser aus, um die färbende Materie möglichst zu entfernen, kocht sie hierauf mit einer hinreichenden Menge einer schwachen Kalilauge, giesst die stark gefärbte, gallertsäure Kali enthaltende Flüssigkeit durch grobe Leinwand, um die beigemengten Ueberreste der Johannisbeeren zu entfernen, setzt wässrigen Chlorkalk zu, welcher die Flüssigkeit entfärbt und gallertsäuren Kalk niederschlägt, aus dem man die Gallertsäure durch Salzsäure ausscheidet u. s. f.

Bernsteinsäure.

Diese Säure findet sich fertig gebildet im Bernstein (einer Substanz, die von Baumarten einer früheren Schöpfung her stammt, aus welchen sie als ein natürlicher Balsam, d. h. als ein in flüchtigem Oel aufgelöstes Harz ausfloss, das nachher zu einem concreten Harz — Bernstein — erhärtete) und in geringer Menge im Terpenthin. Ob sie sich noch in andern Pflanzensubstanzen finde, oder unter gewissen Umständen künstlich erzeugt werde, ist noch nicht entschieden.

Darstellung. Man stellt die Bernsteinsäure aus dem Bernstein dar, indem man diesen in einem Destillirapparat so lange gelinde schmilzt, bis ein dickes braunes Oel überzugehen anfängt: es bleibt ein braunes Harz — *Colophonium succini* — zurück, und mit der in Krystallen sich sublimirenden Bernsteinsäure geht Wasser, Essigsäure und brenzliches Oel über. — Dieses Harz löst sich in fetten und flüchtigen Oelen viel leichter auf als der Bernstein selbst, und man nimmt mit dem Bernstein die trockene Destillation hauptsächlich in der Absicht vor, um dieses Harz zu erhalten, und mittelst desselben den Bernsteinfirniß (eine Auflösung des *colophonium succini* in mit Bleioxyd gekochtem Leinöl — Leinölfirniß —

und Terpenthinöl) darzustellen, so dass die Bernsteinsäure eigentlich als Nebenproduct gewonnen wird. — Wenn man den gröblich gepulverten Bernstein mit $\frac{1}{25}$ Vitriolöl und eben so viel Wasser in einem irdenen Gefäss, unter beständigem Umrühren, bei gelindem Feuer so lange röstet, bis er eine kaffeebraune Farbe angenommen hat und erst dann destillirt, so erhält man doppelt so viel Bernsteinsäure; das Bernsteinharz geht aber dann verloren. — Die so erhaltene Bernsteinsäure ist hauptsächlich durch brenzliches Oel verunreinigt: durch Auflösen in Wasser, Filtriren durch befeuchtetes Fliesspapier, Abdampfen, Behandlung mit Kohle, und wiederholtes Sublimiren bei gelinder Wärme befreit man sie von einem grossen Theil des brenzlichen Oels. Vollkommen rein erhält man sie jedoch am besten entweder durch Kochen mit Salpetersäure, oder indem man in ihre wässrige Lösung so lange Chlor streichen lässt, als noch der Geruch des Oels bemerkbar ist; in beiden Fällen wäscht man die Säure, lässt sie nochmals krystallisiren, und sublimirt sie dann bei gelinder Hitze. — Man kann diese Säure auch sehr gut auf die Weise reinigen, dass man sie mit kohlen-saurem Ammoniak sättigt, das Ammoniaksalz krystallisiren und die Krystalle abtropfen lässt, im Wasser löst, mit Thierkohle kocht, die sauer gewordene Flüssigkeit durch Ammoniak neutral macht, durch essigsames Blei fällt und den Niederschlag (bernteinsaures Blei) durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, abdampft und krystallisiren lässt.

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung in weissen Blättern, Tafeln oder Säulen; schmilzt bei 180° , fängt bei 230° an sich zu sublimiren und kommt bei 250° in regelmässiges Sieden. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure in einer Retorte entwickelt sich viel Wasser: die aus einer wässrigen Lösung krystallisirte Säure ist daher wasserhaltig. Wasserfreie Bernstein-

säure erhält man nach F. d'Arcet, wenn man die wasserhaltige Säure längere Zeit einer Wärme von 180° aussetzt und sie hierauf wiederholt mit wasserfreier Phosphorsäure (durch Verbrennen von Phosphor in trockener Luft erhalten) destillirt. Durch Sublimation erhält man die Bernsteinsäure in glänzenden Blättern und Spiessen. In reinem Zustand ist sie geruchlos, schmeckt sauer und warm, reagirt schwach sauer. Löst sich in 5 Th. Wasser von $+16^{\circ}$, in 2.2 Th. von $+100^{\circ}$ (nach ältern Angaben löst sie sich in 24 Th. kaltem und in 2 Th. kochendem Wasser). Sie löst sich auch im Alkohol, in kochendem sehr leicht. *Sie wird weder durch Salpetersäure, welche man wiederholt über sie abzieht, noch durch Schwefelsäure, noch durch Chlor zersetzt.* Mit Salzbasen bildet sie meistens im Wasser lösliche Salze; die unaflöslichen bernsteinsauren Salze lösen sich in essigsaurem Kali. — Mit Eisenoxyd bildet sie ein in Wasser unlösliches, in Säuren dagegen lösliches, mit Manganoxydul ein auch in Wasser lösliches Salz; daher die Anwendung der auflöslichen bernsteinsauren Salze, namentlich des bernsteinsauren Ammoniaks zur Trennung des Eisenoxyds und Manganoxyduls. Die bernsteinsauren Salze geben bei der trockenen Destillation kohlen-saures und Kohlenwasserstoff-Gas, Wasser, Essigsäure und eine ölige, dem später zu betrachtenden Benzol analoge Substanz, die man als den Stellvertreter einer Brenzsäure, welche die Bernsteinsäure nicht liefert, betrachten kann. — Die aus Wasser krystallisirte Säure ist wasserhaltig und besteht aus 1 At. wasserfreier Säure und 1 At. Wasser. Die wasserfreie Säure, wie sie auch in ihrer Verbindung mit Basen auftritt, ist $C^4H^2O^3$, die wasserhaltige $C^4H^2O^3 + H$, = $C^4H^3O^4$. — Man wendet die Bernsteinsäure bisweilen in der Medizin (als bernsteinsaures Ammoniak) und in der analytischen Chemie an.

Lange hatte man geglaubt, dass die Bernsteinsäure im Bernstein nicht fertig gebildet, sondern ein Product der trockenen Destillation sey. Durch die Thatsache jedoch, dass sich aus

dem feingeriebenen Bernstein mittelst Alkohol oder Aether oder einer Auflösung von Kali in Alkohol, ja selbst durch blossen Kochen mit Wasser, Bernsteinsäure ausziehen lässt, ist diese Meinung widerlegt. Auch liefert der aus der Erde gegrabene Bernstein weit mehr Bernsteinsäure, als der vom Meer ausgeworfene, was sich unter der Voraussetzung leicht erklärt, dass diese Säure fertig gebildet im Bernstein vorkommt.

Benzoësäure.

Synon. Benzoylsäure, Benzoëblumen.

Die Benzoësäure ist theils wegen ihrer ziemlich bedeutenden Verbreitung im Pflanzen- und im Thier-Reich, theils weil sie auf sehr verschiedene Weise künstlich gebildet wird, besonders aber wegen ihrer höchst merkwürdigen Erzeugung aus einigen flüchtigen Oelen, wie Bittermandelöl, Zimmtöl, den interessantesten vegetabilischen Säuren beizuzählen. Sie findet sich gebildet in mehreren aromatischen Pflanzensubstanzen, namentlich im Benzoëharz, im festen und flüssigen Storax, in mehreren Balsamen z. B. dem peruvianischen Balsam, in der Zimtcassie, in einigen wohlriechenden Gräsern, wie *Holcus odoratus*, *Anthoxanthum odoratum*, wobei jedoch zu bemerken ist, dass erst durch genauere Untersuchungen entschieden werden muss, ob der Körper, den man für Benzoësäure angesprochen hat, es wirklich in allen Fällen auch ist. Im Harn grasfressender Säugthiere, Pferde u. s. f. findet sich eine Säure (Harnbenzoësäure, Hippursäure), aus welcher leicht Benzoësäure erhalten werden kann, und in welcher die Benzoësäure vielleicht fertig gebildet enthalten ist. — Die sogenannte *Fettsäure*, erhalten durch trockene Destillation des thierischen Fettes, welche Berzelius früher für unreine Benzoësäure erklärt hatte, ist nach den Untersuchungen von Dumas und Pellgot keine Benzoësäure, sondern gehört in die Klasse der flüchtigen fetten Säuren. — Bei der Behandlung einiger flüchtigen Oele, wie Fenchelöl, Anisöl, mit Salpetersäure er-

zeugt sich ebenfalls Benzoësäure. Besonders merkwürdig ist aber die Erzeugung dieser Säure aus Zimmtöl und Bittermandelöl, welche Oele unter verschiedenen Umständen Benzoësäure liefern. Das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) namentlich wird durch Aussetzen an die Luft auf die Weise in Benzoësäure verwandelt, dass das Benzoyl (vergl. S. 438.) 1 At. Sauerstoff, und eben so der mit dem Benzoyl verbundene Wasserstoff 1 At. Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, so dass eine Verbindung von hypothetisch wasserfreier, für sich nicht darstellbarer Benzoësäure (bestehend aus 1 At. Benzoyl und 1 At. Sauerstoff) mit 1 At. Wasser, d. h. krystallisirte Benzoësäure gebildet wird.

Darstellung der Benzoësäure. Man stellt diese Säure theils aus dem Benzoëharz, theils aus dem Pferde- oder Kuh-Harn dar.

1) Man kann aus dem Benzoëharz die Benzoësäure durch verschiedene Methoden erhalten, z. B. durch Sublimation, indem man das Harz in einem passenden Apparat bei sehr gelindem Feuer schmilzt; oder indem man dasselbe bloß mit Wasser auskocht, wobei man jedoch nur sehr wenig Säure erhält; oder indem man das Harz mit kohlen-saurem Kali oder Natron oder mit Kalkhydrat und Wasser kocht, und aus dem erhaltenen Salz die Benzoësäure durch Schwefelsäure oder Salzsäure fällt; oder indem man das Harz in nicht sehr starkem Alkohol löst, filtrirt, die Säure mit in schwachem Alkohol gelöstem kohlen-saurem Natron sättigt, Wasser zusetzt, den Alkohol abdestillirt, die benzoësaure Natron enthaltende, Flüssigkeit gehörig eindampft und dann die Benzoësäure durch Schwefelsäure fällt. — Man reinigt die Säure entweder durch Digestion mit Kohle, oder durch Kochen mit Salpetersäure, oder indem man Chlorgas, das so wenig als die Salpetersäure zersetzend einwirkt, durch die mit Wasser angerührte Säure leitet, oder durch Sublimation. — Stoltze sättigt die unreine Säure mit einem

Alkali, schüttelt das wässrige benzoësaure Alkali in der Kälte mit so viel bis zur völligen Fällung mit kohleusaurem Natron versetzter Alaunlösung (d. h. einem Gemeng von schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kali und Alaunerde-Hydrat), bis das Salz gänzlich entfärbt ist, filtrirt, dampft ab, und fällt die Benzoësäure durch Schwefelsäure.

2) Aus dem Pferde- und Kuhharn stellt man die Benzoësäure entweder auf die Weise dar, dass man den Harn einkocht, die Harnbenzoësäure durch Salzsäure fällt und sie dann der trockenen Destillation unterwirft, wobei Benzoësäure sich sublimirt, oder dass man den mit Kalkhydrat versetzten Harn durch Einkochen concentrirt, die Harnbenzoësäure durch Schwefelsäure fällt, den aus dieser Säure und Gyps bestehenden Niederschlag auspresst, trocknet und der Sublimation unterwirft. Um der auf diese Weise erhaltenen Säure den widrigen Geruch zu benehmen, vermengt man sie entweder mit $\frac{1}{10}$ Benzoëharz und sublimirt von Neuem, oder man behandelt sie mit Salpetersäure oder Chlor.

Eigenschaften. Durch Sublimation erhält man die Benzoësäure in weissen, undurchsichtigen, perlmutterglänzenden, etwas biegsamen, luftbeständigen Nadeln und Blättchen; aus Auflösungen schießt sie in durchsichtigen 6 seitigen Säulen an. Sie schmeckt anfangs schwach stechend süsslich, erregt später Brennen im Schlund; röthet Lacmus schwach. Riecht angenehm aromatisch. Schmilzt bei 120° wie Fett, die geschmolzene Säure erstarrt zu einer strahligen Masse; siedet bei 245° und sublimirt sich in verschlossenen Gefässen unzersetzt. Spec. Gew. ihres Dampfs = 4.27. Erfordert 200 Th. kaltes und $24\frac{1}{2}$ Th. siedendes Wasser zu ihrer Lösung; Alkohol und Aether lösen sie viel leichter. Terpenthinöl löst sie, zumal in der Wärme, in sehr grosser Menge, und eine bei 100° gesättigte Lösung geseht bei 10° . Sie verflüchtigt sich in bedeutender Menge mit den Dämpfen der Flüssigkeiten, in denen sie gelöst ist, daher es vortheilhaft

ist, die in vielem Wasser gelöste Benzoësäure vor dem Abdampfen mit einer Basis zu sättigen, um sie dann erst durch eine Säure niederzuschlagen. Sie wird, gerade wie die Bernstein-säure, weder durch Salpetersäure, noch durch Vitriolöl, noch durch Chlor zersetzt. Während sie, für sich erhitzt, grösstentheils ohne Zersetzung sublimirt, so wird sie dagegen, wenn sie mit Sand gemengt und destillirt wird, dem grösseren Theil nach zerstört und liefert dabei viel brennbares Gas. Die benzoë-sauren Salze, die grösstentheils im Wasser leichtlöslich sind und durch die meisten Säuren zersetzt werden, zersetzen sich in der Hitze, und entwickeln theils unveränderte Benzoësäure, theils wird die in ihnen enthaltene Benzoësäure in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zersetzt. Namentlich erhält man beim Erhitzen von 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gelöschtem Kalk anfangs Wasser, später eine dünnflüssige, auf dem Wasser schwimmende, in der Kälte krystallinisch erstarrende, ölartige Flüssigkeit (Doppeltkohlenwasserstoff Faraday's, C^2H , Benzin oder Benzol Mitscherlich's) und es bleibt kohlen-saurer Kalk zurück. Nach Mitscherlich bildet sich hierbei nichts als Doppeltkohlenwasserstoff und Kohlensäure. — Dieses setzt jedoch voraus, dass wasserhaltige Benzoësäure zersetzt werde und dass das Krystallwasser der Säure mit zur Bildung des Doppeltkohlenwasserstoffs (Benzols) und der Kohlensäure beitrage, wie aus folgendem Schema sich ergibt:

Krystallisirte Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$; davon
Doppeltkohlenwasserstoff $C^{12}H^6$ abgezogen,

bleibt $C^2 O^4 =$ Kohlensäure.

Dass aber das Krystallwasser der Säure zersetzt werde, ist ganz unwahrscheinlich, sofern benzoë-saurer Kalk es ist, was zersetzt wird und man auch nicht annehmen kann, dass ein Theil Wasser des überschüssigen Kalkhydrats sich zersetze; auch bilden sich, nach den Versuchen von Peligot, neben Doppeltkohlenwasserstoff zwei andere Verbindungen, nemlich eine von dem Doppeltkohlenwasserstoff verschiedene Verbindung von Koh-

lenstoff und Wasserstoff, das sogenannte Naphtalin C^8H^8 , und eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, das sogenannte Benzon, $C^{12}H^6O$. Diese Zersetzung bietet mithin kein so grosses Interesse dar, wie z. B. die des essigsauren Baryts, welcher, trocken erhitzt, in Kohlensäure und Brenzessiggeist zerfällt. — Die wasserfreie Benzoëssäure, so wie sie nur in Verbindung mit gewissen Salzbasen, namentlich mit Silberoxyd existiren kann, ist $C^{14}H^5O^3$; die krystallisirte Benzoëssäure aber $C^{14}H^6O^4$ oder $C^{14}H^5O^3 + H$, d. h. eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Säure mit 1 At. Wasser.

Mitscherlich hat eine interessante Verbindung von Benzoëssäure und Schwefelsäure entdeckt, die er *Benzoëschwefelsäure* genannt hat. Beim Zusammenbringen von wasserhaltiger Schwefelsäure (Vitriolöl) mit Benzoëssäure bildet sich diese Verbindung nicht; zwar löst sich die Benzoëssäure in Vitriolöl leicht auf, scheidet sich aber beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser grösstentheils wieder aus. Setzt man aber Benzoëssäure zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so verbindet sie sich damit zu einer zähen, durchscheinenden Masse, indem wasserhaltige Schwefelsäure (Vitriolöl von 1.85 spec. Gew.) und Benzoëschwefelsäure gebildet wird, wobei ein Theil der wasserfreien Schwefelsäure gleich einer Basis wirkt und mit wasserfreier Benzoëssäure sich verbindet, während das Krystallwasser der Benzoëssäure mit einem andern Theil wasserfreier Schwefelsäure zu Vitriolöl zusammentritt. Sättigt man die erhaltene Verbindung mit kohlensaurem Baryt, so löst sich benzoëschwefelsaurer Baryt im Wasser auf, und setzt man zu dieser Lösung Salzsäure, so krystallisirt ein sauer reagirendes, luftbeständiges Salz heraus, welches, durch eine Wärme von 200° von seinem Krystallwasser befreit, aus 1 At. Baryt, 2 At. wasserfreier Schwefelsäure und 1 At. wasserfreier Benzoëssäure besteht. Schlägt man aus der Auflösung dieses Salzes den Baryt durch Schwefelsäure nieder, so erhält man eine Lösung

sung von Benzoëschwefelsäure in Wasser, die man ohne Zersetzung kochen, abdampfen und bis 150° und darüber erhitzen kann. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die an feuchter Luft vollkommen zerfließt; an trockener Luft trocknet aber die zerflossene Masse wieder ein und wird krystallinisch. — Diese Säure kann sich mit den Basen in zwei Verhältnissen verbinden: das neutrale Barytsalz erhält man, wenn man das angeführte sauer reagirende Salz mit kohlensaurem Baryt sättigt.

Die Benzoëssäure wird in der Medizin, die löslichen benzoësauren Alkalien zur Trennung des Eisens vom Mangan auf dieselbe Weise, wie die berusteinsauren Alkalien angewendet.

Benzoyl.

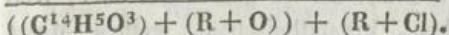
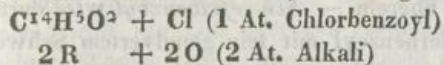
Man muss das Benzoyl, ungeachtet es für sich nicht darstellbar ist, als das Radical der ebenfalls für sich nicht darstellbaren wasserfreien Benzoëssäure betrachten. Das rohe, durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasser erhaltene Bittermandelöl ist gelb, schwerer als Wasser, von durchdringendem Bittermandelgeruch und brennend bitterem Geschmack und wirkt vermöge seines Gehalts an Blausäure giftig. — Aus diesem rohen Oel stellt man ein reines, blausäurefreies Oel auf die Weise dar, dass man es mit Kalkhydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür durch starkes Schütteln mengt und der Destillation unterwirft: alles Oel geht, frei von Blausäure, mit dem Wasser über; es wird vom Wasser geschieden und über frisch gebrannten gepulverten Kalk in einem ausgetrockneten Apparat von Neuem rectificirt. Dieses, von Blausäure, Benzoëssäure und Wasser freie Oel ist ganz farblos, dünnflüssig, riecht fast wie das rohe Oel, schmeckt brennend aromatisch, spec. Gew. 1.043. Siedet über 130° , entzündet sich leicht und brennt mit einer leuchten-

den russenden Flamme. Wird durch eine glühende Glasröhre getrieben nicht zersetzt. Durch erhitzte Salpetersäure wird das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydirt.

Das reine Bittermandelöl ist $C^{14}H^6O^2$ oder vielmehr $C^{14}H^5O^2$ (das für sich nicht darstellbare Benzoyl) + H. Von den 6 Atom. Wasserstoff, welche das Bittermandelöl enthält, kann nemlich eines (H) gegen das Atom eines andern Elements ausgetauscht werden, so dass dann $C^{14}H^5O^2 + X$ entsteht, wenn X das Atom eines solchen andern Elements bezeichnet. Ist X = Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Cyan, so verbindet sich 1 Atom X mit 1 H zu einer Wasserstoffsäure, die nicht in die Verbindung eingeht, und ein anderes Atom X tritt an der Stelle des ausgeschiedenen H mit dem Benzoyl in Verbindung. Ist dagegen X = Sauerstoff, J. h. bringt man das Bittermandelöl in Berührung mit Luft oder mit Sauerstoffgas, so verbindet sich wiederum 1 At. X (O) mit 1 At. H zu H und ein zweites Atom X (O) tritt, wie vorhin, an die Stelle des 1 H zu $C^{14}H^5O^2$ hinzu; man erhält daher $C^{14}H^5O^3$ d. h. wasserfreie Benzoësäure, die aber für sich nicht existiren kann, sondern mit dem gebildeten H in Verbindung tritt, so dass gewöhnliche wasserhaltige Benzoësäure, d. h. $C^{14}H^5O^3 + H$ oder $C^{14}H^6O^4$ gebildet wird. — Die Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Schwefels, Cyans auf Bittermandelöl ist mithin vollkommen analog der des Sauerstoffs auf dieses Oel und der Unterschied ist bloß der, dass während bei der ersteren Art von Einwirkung die sich bildenden Wasserstoffsäuren mit der sich bildenden Verbindung von Benzoyl und X (Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Cyan) nicht in Verbindung treten, das bei der Einwirkung des Sauerstoffs gebildete Wasser mit der durch die Verbindung des Benzoyls mit X (Sauerstoff) gebildeten wasserfreien Benzoësäure in Verbindung tritt. Die Verbindungen des Benzoyls mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Cyan sind daher vollkommen analog der

wasserfreien Benzoësäure, nur können erstere für sich bestehen, während letztere blos in Verbindung mit Wasser oder mit Salzbasen besteht.

Chlorbenzoyl erhält man, wenn man trockenes Chlorgas durch reines Bittermandelöl leitet. Das Gas wird unter starker Erhitzung verschluckt und es wird blos salzsaures Gas gebildet. Sobald die Bildung von Salzsäure nachlässt, färbt sich die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Chlor, der sich durch Erhitzen entfernen lässt, gelb. — Das Chlorbenzoyl ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, höchst durchdringenden, die Augen stark reizenden Geruch. Specif. Gew. = 1.196. Siedet erst bei sehr hoher Temperatur. Lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender, stark russender, grün gesäumter Flamme. Sinkt Anfangs im Wasser wie ein Oel unter, ohne sich darin aufzulösen, zersetzt sich aber nach einiger Zeit, beim Kochen sehr bald, in krystallisirte Benzoësäure und Salzsäure. Mit Alkalien und Wasser erwärmt bildet das Chlorbenzoyl sogleich ein Chlormetall und ein benzoësaures Alkali. Chlorbenzoyl ist $C^{14}H^5O^2 + Cl$; durch seine Zersetzung mit Wasser erhält man $(C^{14}H^5O^2 + O) + (Cl + H)$, d. h. 1 At. wasserfreie Benzoësäure und 1 At. Salzsäure; erstere verbindet sich zugleich mit 1 At. Wasser, um 1 At. krystallisirte Benzoësäure zu bilden. Durch die Zersetzung eines Atoms Chlorbenzoyl mit 2 At. eines im Wasser gelösten Alkalis $2(R + O)$, erhält man aber 1 Atom benzoësaures Alkali und 1 At. Chlormetall, wie folgendes Schema zeigt:



Gegenwart von Wasser wird erfordert, wenn diese Zersetzung erfolgen soll, denn über wasserfreien Baryt und Kalk lässt sich das Chlorbenzoyl unverändert abdestilliren. —

Die Zersetzung, welche das Chlorbenzoyl durch Alkohol erleidet, wird später betrachtet werden.

Durch Behandlung von Chlorbenzoyl mit einem Brom-Jod-Schwefel-oder Cyanmetall erhält man Chlormetall und eine dem Chlorbenzoyl proportionale Verbindung des Benzoyls mit Brom, Jod, Schwefel, Cyan. — *Brombenzoyl* erhält man auch durch unmittelbares Vermischen von Bittermandelöl mit Brom; das überschüssige Brom lässt sich durch Erhitzen gänzlich austreiben. Das Brombenzoyl ist eine weiche, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige, grossblättrig krystallinische Masse von bräunlicher Farbe, schmilzt schon bei gelinder Wärme zu einer braungelben Flüssigkeit, riecht dem Chlorbenzoyl ähnlich, nur schwächer und dabei etwas aromatisch, raucht an der Luft schwach, stark beim Erwärmen, ist brennbar, wird von Wasser sehr langsam, erst nach sehr langem Kochen, in Bromwasserstoffsäure und krystallisirende Benzoësäure zersetzt, löst sich im Alkohol und Aether leicht, ohne zersetzt zu werden. — *Jodbenzoyl* scheint direct nicht erhalten werden zu können, wird aber leicht erhalten durch Erwärmen von Jodkalium und Chlorbenzoyl, wobei es als eine braune Flüssigkeit überdestillirt, die beim Erkalten zu einer braunen krystallinischen Masse erstarrt. Es enthält alsdann noch Jod aufgelöst. In reinem Zustand ist es farblos, blättrig krystallinisch, leicht schmelzbar, zersetzt sich aber dabei jedesmal unter Entbindung von etwas Jod. In Absicht auf Geruch, Verhalten zum Wasser und Brennbarkeit stimmt es mit Brombenzoyl überein. — *Schwefelbenzoyl* wird durch Destillation von Chlorbenzoyl mit fein gepulvertem Schwefelblei erhalten. Es destillirt als ein gelbes Oel über, welches zu einer weichen, krystallinischen, gelben Masse erstarrt. Riecht unangenehm, schwefelartig. Scheint selbst durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt zu werden, wird aber durch eine kochende Lösung von kaustischem Kali

sehr langsam in benzoësaures Kali und Schwefelkalium zersetzt. Ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas. Wird durch Alkohol nicht zersetzt. — *Cyanbenzoyl* lässt sich direct aus Bittermandelöl und Cyangas nicht darstellen, wird aber durch Destillation von Chlorbenzoyl mit Cyanquecksilber erhalten, wobei es als ein goldgelbes Oel überdestillirt, während im Destillationsgefässe Quecksilberchlorür (Calomel) zurückbleibt. Das Cyanbenzoyl ist in reinem, frisch rectificirtem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die sich aber sehr schnell wieder gelb färbt. Geruch stechend, stark zu Thränen reizend, Geschmack beissend, süsslich, hintennach stark nach Blausäure. Ist schwerer als Wasser und wird durch Wasser in kurzer Zeit in Benzoësäure und Blausäure zersetzt. Ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, sehr stark russenden Flamme.

Von der Zersetzung, welche das Chlorbenzoyl durch Ammoniakgas erleidet und von dem bei dieser Zersetzung sich bildenden Benzamid wird später die Rede seyn.

Benzoin. (Bittermandelöl- Campher.)

Diese Substanz ist als eine isomere Modification des Bittermandelöls — denn sie hat ganz die gleiche Zusammensetzung wie dieses — merkwürdig. Unter gewissen Umständen metamorphosirt sich das Bittermandelöl in Benzoin. Wird z. B. Bittermandelöl über kaustisches Kali rectificirt, so bleibt Benzoin auf dem Kali schwimmend zurück. Lässt man Bittermandelöl mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali entweder beim Zutritt von Luft oder bei vollkommen abgehaltener Luft mehrere Wochen in Berührung, so erhält man eine grosse Menge Benzoin. Wird Bittermandelöl bis zur Sättigung im Wasser gelöst und die Lösung mit etwas kaustischem Kali vermischt, so fängt nach mehreren Tagen das Benzoin an, in feinen Nadeln sich abzusetzen. — In allen diesen Fällen wird es mehr oder weniger gelb gefärbt erhalten; durch Auflösen in heissem

Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren erhält man es farblos und rein.

Eigenschaften. Das Benzoin bildet durchsichtige, starkglänzende, prismatische Krystalle. Schmilzt bei $+120^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt; in stärkerer Hitze siedet es und destillirt unverändert über. Es ist geschmack- und geruchlos und lässt sich leicht entzünden. Wird von heisser concentrirter Salpetersäure nicht zersetzt; concentrirte Schwefelsäure dagegen bildet damit eine Anfangs veilchenblaue Auflösung, die sich bald bräunt und unter Entwicklung schwefliger Säure und Schwärzung zersetzt. Kochendes wässriges Kali zersetzt das Benzoin nicht; wird es aber mit Kalihydrat geschmolzen, so verwandelt es sich, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, gerade wie das Bittermandelöl, in Benzoësäure.

Benzoin erhitzt sich mit Brom bis zum Kochen, es entwickelt sich eine Menge Bromwasserstoffsäure, zugleich bildet sich eine braune, zähe, nach Brombenzoyl riechende, aber nicht wie dieses fest werdende Flüssigkeit, welche durch kochendes Wasser kaum, und auch durch Kochen mit kaustischem Kali schwierig zersetzt wird. Wird die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure vermischt, so scheiden sich beim Erkalten nadel förmige Krystalle aus, die nach Liebig und Wöhler keine Benzoësäure zu seyn schienen, aber eben so wenig unverändertes Benzoin seyn konnten, sofern sie sich leicht in kaustischem Kali lösten.

Aus diesen Versuchen, die wohl verdienten, weiter verfolgt zu werden, könnte man vielleicht schliessen, dass für die Zusammensetzung des Benzoins eine rationelle Formel aufzustellen sey, die derjenigen, welche für das Bittermandelöl angegeben wurde, im Allgemeinen ähnlich ist, d. h. dass das Benzoin ebenfalls aus einem dem Benzoyl isomeren Radical und aus Wasserstoff bestehe, dass bei der Behandlung des Benzoins mit Brom eine Verbindung dieses Radicals mit Brom hervorgebracht werde, und dass die Säure, welche aus dieser durch Kali zersetzten Verbindung durch Salzsäure niedergeschlagen wird, von der Benzoësäure zwar verschieden, aber mit ihr isomer sey,

Die Versuche, das Benzoin rückwärts in Bittermandelöl zu verwandeln, schlugen fehl.

Harnbenzoësäure.

Synon. Hippursäure.

Liebig hat gezeigt, dass die im Harn grasfressender Thiere vorkommende Säure, die man früher für Benzoësäure erklärt hatte, in ihrem reinen Zustand besondere Charaktere besitzt, welche berechtigen, sie als eine eigenthümliche Säure zu betrachten. Man erhält diese Säure auf folgende Art rein. Eingedampfter Pferdeharn wird mit Salzsäure vermischt und stehen gelassen, worauf sich nach einiger Zeit gelbbraune Krystalle absetzen, die man in Kalkmilch auflöst. Die kochendheiss filtrirte, nach Harn riechende Auflösung wird mit einer Auflösung von Chlorkalk (chlorigsaurem Kalk) bis zum Verschwinden des Geruchs versetzt, mit Blutlaugenkohle aufgekocht, mit Salzsäure versetzt und kochend filtrirt. Beim Erkalten schiesst die Säure in langen, farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen an. — Wenn man den Pferdeharn rasch abdampft, so schlägt nach Dumas Salzsäure oft gar keine Harnbenzoësäure, sondern reine Benzoësäure nieder, und bei aller angewandten Vorsicht ist der Niederschlag häufig ein Gemeng beider Säuren. Dumas widerräth daher die Anwendung des Chlorkalks zur Reinigung dieser Säure und bedient sich zu diesem Zweck blos der Thierkohle und eines wiederholten Umkrystallisirens. Es scheint auch, dass wiederholtes Umkrystallisiren der Harnbenzoësäure aus Alkohol eine sehr reine Säure liefert.

Eigenschaften. Die Harnbenzoësäure zeigt sich von der Benzoësäure in mehreren Beziehungen verschieden. Sie bildet 2 bis 3 Zoll lange, ziemlich dicke, zum Theil durchsichtige Säulen, ist im Wasser weniger löslich, als Benzoësäure und bildet mit Salzbasen Salze, die von den benzoësauren verschieden sind. Sie löst sich, wie die Benzoësäure, in Vitriolöl bei $+120^{\circ}$ leicht auf, ohne dass sich

das Vitriolöl schwärzt; Wasser schlägt sie daraus unverändert nieder. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich, es entwickelt sich schweflige Säure und Kohlensäure, und Benzoësäure sublimirt sich. Auch beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sie sich nach Liebig in Benzoësäure. In concentrirter Salzsäure löst sie sich in der Hitze ohne Zersetzung auf. Wässriges Chlor soll sie nicht verändern, dagegen wird sie, mit einem grossen Ueberschuss von Chlorkalk gekocht, vollständig zersetzt. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Harnbenzoësäure, schmilzt und wird schwarz, es entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure und es wird ein hellgelber, bisweilen rosenrother krystallinischer Sublimat gebildet, der Ammoniak enthält, in kochendem Wasser leicht sich löst und mit Kalk gekocht, filtrirt und mit Salzsäure versetzt, Benzoësäure liefert, die sogar nach Liebig den bekannten Geruch der aus Benzoëharz dargestellten Säure besitzt. Die wasserfreie Harnbenzoësäure, so wie sie im Silbersalz vorkommt, ist $\text{NC}^{18}\text{H}^8\text{O}^5$; die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser und ist $\text{NC}^{18}\text{H}^9\text{O}^6$. Diese Säure enthält daher nur eine geringe Menge Stickstoff. Da sie sowohl bei der trockenen Destillation, als bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure, Benzoësäure liefert, so möchte sie als eine Verbindung von Benzoësäure mit einer stickstoffhaltigen organischen Materie betrachtet werden dürfen, und da die krystallisirte Benzoësäure $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^4$ ist, so würde diese organische Materie, $\text{NC}^4\text{H}^3\text{O}^2$ seyn. Diese organische Materie (sofern wir eine solche als Bestandtheil der Harnbenzoësäure annehmen) hat auf die Sättigungscapacität der Harnbenzoësäure keinen Einfluss, denn diese Säure sättigt gerade so viel Basis, als die Benzoësäure für sich sättigen würde. Wäre aber die Benzoësäure in der Harnbenzoësäure fertig gebildet, so sollte man erwarten dürfen, bei der Behandlung der letzteren auf die eine oder die andere Weise eine gleich grosse Menge

von Benzoësäure zu erhalten, was nicht der Fall ist, sofern man nach Berzelius bei der Sublimation der Harnbenzoësäure um so weniger Benzoësäure erhält, je mehr die Luft ausgeschlossen bleibt. Es bleibt daher noch unentschieden, ob die Harnbenzoësäure als eine Verbindung von Benzoësäure mit einem thierischen Stoff, oder als eine eigenthümliche Säure zu betrachten ist.

Zimmtsäure.

Nach den Untersuchungen von Dumas und Peligot, die aber noch Manches zu wünschen übrig lassen, würde das Zimmtöl ein dem Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) analoger Körper seyn, den sie daher *Cinnamylwasserstoff* nennen. So wie sich das Bittermandelöl durch Aufnahme von Sauerstoff in Benzoësäure verwandelt, so verwandelt sich unter denselben Umständen das Zimmtöl, ohne dass ein anderes Product gebildet wird, in Zimmtsäure, die man früher für Benzoësäure gehalten hat, welcher sie auch sehr ähnlich ist. Die Zimmtsäure scheidet sich auch aus altem Zimmtöl so wie aus Zimmtwasser ab, wenn man letzteres der Luft aussetzt; durch Auflösen der gelblichen Krystalle in siedendem Wasser erhält man sie beim Erkalten in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Eigenschaften der Zimmtsäure. Farblos, fängt bei 120° an zu schmelzen und siedet bei 293° (Benzoësäure siedet bei 245°). Sie destillirt über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und sublimirt sich, wenn sie langsam erhitzt wird, in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen. Ihr Dampf riecht stechend und reizt zum Husten, gerade wie der Dampf der Benzoësäure. Sie löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser. Alkohol löst sie leicht auf, sie wird daraus durch Wasser niedergeschlagen. Mit Salzbasen bildet sie meist lösliche, krystallisirbare, den benzoësauren im Allgemeinen sehr ähnliche Salze. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird sie unter Bildung rother Dämpfe zersetzt und zuerst in Bittermandelöl, zuletzt in Benzoësäure verwandelt. Auch Chlorkalk verwandelt sie in Benzoësäure.

Das Zimmtöl würde daher durch Oxydation mittelst des Sauerstoffs der Luft in Zimmtsäure, und diese Säure durch Oxy-

datlon mittelst Salpetersäure zuerst in das dem Zimmtöl analoge Bittermandelöl und zuletzt, durch weitere Oxydation, in Benzoësäure verwandelt werden.

Das Zimmtöl ist nach Dumas und Peligot $C^{12}H^{10}O^2$ oder

$C^{12}H^{10}O^2$	}	+ H	
Cinnamyl			

die wasserfreie Zimmtsäure $C^{12}H^{10}O^5$
 und die wasserhaltige Zimmtsäure $C^{12}H^{10}O^5 + HO$
 oder $C^{12}H^{10}O^4$.

So wie daher der Benzoylwasserstoff, indem er sein Wasserstoffatom gegen ein Sauerstoffatom austauscht, in wasserfreie Benzoësäure sich verwandelt, so verwandelt sich der Cinnamylwasserstoff auf gleiche Weise in wasserfreie Zimmtsäure u. s. f. In dieser Beziehung, d. h. in Beziehung auf den Sauerstoff würde daher die Analogie zwischen Bittermandelöl und Zimmtöl eine vollkommene seyn, und sie wäre von um so merkwürdigerer Natur, als noch ausserdem die Benzoësäure und das Bittermandelöl in einer genetischen Beziehung zu der Zimmtsäure und dem Zimmtöl stünden, sofern dem Angeführten zufolge das Zimmtöl durch Oxydation in Zimmtsäure, durch weitere Oxydation in Bittermandelöl und endlich in Benzoësäure sich verwandelt.

Uebrigens ist es allein diese Analogie, was bis jetzt wenigstens die Annahme rechtfertigen kann, das Zimmtöl als eine Verbindung von einem für sich nicht darstellbaren Radical $C^{12}H^{10}O^2$ mit Wasserstoff zu betrachten. Die übrigen Verhältnisse des Zimmtöls scheinen bei weitem nicht so nett zu seyn, wie die des Bittermandelöls. Wäre dieses der Fall, so dürfte man erwarten, dass das Zimmtöl durch Chlor eben so leicht in ein Chlorcinnamyl verwandelt werden sollte, wie das Bittermandelöl in Chlorbenzoyl verwandelt wird. Diesem ist jedoch nicht so, vielmehr sind die Producte der Einwirkung des Chlors auf das Zimmtöl ziemlich complicirt. Anfangs scheint sich zwar hiebei Chlorcinnamyl zu bilden, welches als eine farblose Flüssigkeit zuerst übergeht, wenn durch die Einwirkung des Chlors und der Wärme das Zimmtöl zu destilliren anfängt, und welches sich dadurch charakterisirt, dass es mit Wasser lange gekocht, Salzsäure und Benzoësäure oder Zimmtsäure gibt, und mit Kali Chlorkalium und benzoësaures oder zimmtsäures Kali

liefert; später aber wird diese Verbindung wieder zersetzt, und man erhält zuletzt einen flüchtigen, in langen Nadeln krystallisirenden Körper $C^{10}H^{10}Cl^{10}O^2$, welchen D. und P. *Chlorocinnos* nennen, und welcher Zimmtöl ist, das 4 At. Wasserstoff abgegeben und dagegen 4 At. Chlor aufgenommen hat, sonst aber für jetzt wenigstens kein besonderes Interesse darbietet.

Es wurde angeführt, dass die Zimmtsäure durch Behandlung mit Salpetersäure in Bittermandelöl und Benzoësäure verwandelt werde. Dieselbe Umwandlung erleidet das Zimmtöl durch Salpetersäure unmittelbar, ohne nöthig zu haben, vorher durch den Sauerstoff der Luft in Zimmtsäure sich zu verwandeln.

Das Zimmtöl, für sich selbst betrachtet, ist nach D. und P. mehr basischer als saurer Natur. Es bildet mit Salpetersäure eine krystallisirbare Verbindung und nimmt auch Salzsäure in einem bestimmten Verhältniss auf. Uebrigens bildet es auch mit Ammoniakgas eine krystallisirbare Verbindung, welche Eigenschaft jedoch andere nicht saure Körper mit ihm gemein haben.

Zu bemerken ist endlich noch, dass das Zimmtöl nach den Versuchen von Blanchet ein Gemenge von zwei Öelen ist, deren eines mit Basen Verbindungen eingeht, das andere nicht. Hierauf haben Dumas und Peligot bei ihren Untersuchungen gar keine Rücksicht genommen.

Mekonsäure (Mohnsäure), Metamekonsäure und Pyromekonsäure.

Sertürner, welcher die erste organische Salzbasis, das Morphin, in dem Opium entdeckt hat, entdeckte zugleich in derselben Pflanzensubstanz die in vielen Beziehungen interessante Mekonsäure.

Darstellung der Mekonsäure. Zerschnittenes Opium wird durch wiederholte Maceration mit lauem Wasser ausgezogen, die Lösung bei gelinder Wärme eingedampft und durch eine Lösung von Chlorcalcium gefällt; es entsteht ein Niederschlag von mekonsaurem und schwefelsaurem Kalk (das Opium enthält schwefelsaures Salz), den man durch Waschen zuerst mit Wasser, dann mit siedendem Alkohol

reinigt. Aus dem mekonsauren Kalk erhält man die Säure auf die Weise, dass man das Salz mit dem 10fachen seines Gewichts Wasser von $+ 90^{\circ}$ (grössere Wärme würde zersetzend auf die Mekonsäure einwirken) übergiesst und dann so viel Salzsäure zusetzt, als zur Auflösung erfordert wird. Aus der Flüssigkeit, welche von dem grösstentheils ungelöst bleibenden schwefelsauren Kalk abfiltrirt wird, schießt beim Erkalten saurer mekonsaurer Kalk an, aus welchem man durch wiederholtes Behandeln mit warmem Wasser und Salzsäure allen Kalk abscheidet, was dann erfolgt ist, wenn die Krystalle der Mekonsäure beim Verbrennen keinen Kalk hinterlassen. Die noch gefärbte Säure wird dadurch farblos erhalten, dass man sie mit wässrigem Aetzkali sättigt, und den entstandenen Brei so weit erwärmt, dass das mekonsaure Kali sich löst, welches sich dann beim Erkalten ausscheidet, während der Farbstoff in der Mutterlauge bleibt. Man scheidet nun aus dem mekonsauren Kali, wie vorhin aus dem mekonsauren Kalk, die Mekonsäure durch Salzsäure aus. — Bei allen angeführten Processen ist nicht blos stärkere Erhitzung zu vermeiden, sondern man muss auch die Filtra, bevor sie gebraucht werden, mit Salzsäure auswaschen, um etwa vorhandenes Eisenoxyd zu entfernen, das die Mekonsäure roth färben würde.

Eigenschaften der Mekonsäure. Die Mekonsäure bildet weisse, durchsichtige Schuppen, die sich an der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändern; bei 100° werden die Krystalle durch Verlust von Krystallwasser trübe. Die Mekonsäure löst sich in 4 Theilen siedendem Wasser und schießt beim Erkalten der Lösung unverändert an. Sie färbt Eisenoxysalze roth, ohne Fällung zu bewirken. Sie bildet mit Erden und Metalloxyden meist schwerlösliche Verbindungen und hat eine grosse Neigung, mit Alkalien saure, schwerlösliche Salze zu bilden. — Das merkwürdigste Verhalten der Mekonsäure ist die Zer-

setzung, welche sie beim Kochen mit Wasser oder mit concentrirter Salzsäure erleidet. Hält man eine wässrige Lösung der Mekonsäure anhaltend im Kochen, so entwickelt sich reine Kohlensäure und es wird eine extractartige Materie gebildet, welche die Flüssigkeit zuletzt dunkelblau oder schwarz färbt; zugleich erzeugt sich *Metamekonsäure*. Kocht man krystallisirte Mekonsäure oder ein mekonsaures Alkali mit rauchender Salzsäure, so entwickelt sich Kohlensäure in Menge, es bildet sich keine extractartige Materie, dagegen kaum gefärbte Metamekonsäure. Die Entstehung der braunen Materie steht daher zu der der Metamekonsäure in keiner Beziehung, sofern die Mekonsäure durch rauchende Salzsäure, unter blosser Entwicklung von Kohlensäure, in Metamekonsäure verwandelt wird.

Eigenschaften der Metamekonsäure. Sie bildet harte, körnige Krystalle, verschieden von denen der Mekonsäure. Diese Krystalle enthalten *kein* Krystallwasser, und erfordern 16 Th. siedendes Wasser zu ihrer Lösung. Die Metamekonsäure bildet, wie die Mekonsäure, mit Erden und schweren Metalloxyden meist schwerlösliche Salze, sie färbt, wie die Mekonsäure, Eisenoxydsalze dunkelroth, ohne Fällung zu bewirken.

Nach Liebig ist die Metamekonsäure . . . $C^{12}H^4O^{10}$
u. die v. ihrem Krystallwasser befreite Mekonsäure $C^7 H^2O^7$;
zieht man v. 1 At. Mekonsäure, 1 At. Kohlensäure = $C \quad O^2$

ab, so bleibt $C^6 H^2O^5$
d. h. ein halbes Atom Metamekonsäure. Hieraus erklärt sich nun ganz einfach die Zersetzung der Mekonsäure in Metamekonsäure und Kohlensäure und man sieht, dass die Sättigungscapacität der Mekonsäure, indem diese Säure 1 At. Kohlensäure verliert, um die Hälfte vermindert wird, da 1 At. Mekonsäure nur ein halbes Atom Metamekonsäure liefert.

Pyromekonsäure erhält man bei der trockenen Destilla-

tion der Mekon- und Metamekonsäure. Es bildet sich zugleich Wasser, Essigsäure und bei stärkerer Hitze brenzliches Oel, kohlensaures und wenig brennbares Gas. Man pulvert die sublimirte Säure, presst sie zwischen Fliesspapier, und reinigt sie durch Auflösen in warmem Wasser oder Alkohol und Krystallisation. Sie ist farblos, schmilzt schon bei 120° bis 125° zu einem Oele, sublimirt sich ohne Rückstand, löst sich leicht im Wasser, noch leichter im Alkohol, bildet mit Erden und schweren Metalloxyden meist *leichtlösliche* Salze, sättigt eine viel geringere Menge von Basis als die Mekon- und Metamekonsäure, färbt Eisenoxydsalze roth.

Alle diese Säuren, die Mekon-Metamekon- und Pyromekonsäure werden nach Robiquet's Angabe von der Schwefelsäure nicht zersetzt oder verkohlt; erst nach langem Sieden entwickelt sich schweflige Säure. Noch weniger zersetzend wirkt Salzsäure ein; dagegen werden sie von Salpetersäure mit grosser Heftigkeit, unter Bildung von Oxalsäure, zersetzt.

Früher hatte man diese 3 Säuren unter dem gemeinschaftlichen Namen „Mekonsäure“ zusammengeworfen, indem man bei der Darstellung der Mekonsäure theils höhere Temperatur anwandte und sie dadurch in Metamekonsäure verwandelte, theils die Mekonsäure durch Sublimation zu reinigen glaubte, wodurch sie in Pyromekonsäure verwandelt wurde.

Es könnten hier noch die *Gallussäure* und der *Gerbstoff* ihre Stelle finden, da auch letzterer entschieden saure Eigenschaften besitzt, und daher auch *Gerbsäure* genannt worden ist. Ich werde jedoch den Gerbstoff erst bei dem sogenannten Extractivstoff aufführen, und da die Gallussäure unmittelbar aus dem Gerbstoff hervorgeht, wird diese Säure, so wie die Säuren, welche aus ihrer Zersetzung hervorgehen, des Zusammen-

hanges wegen am schicklichsten nach dem Gerbstoff abgehandelt werden.

Stickstofffreie Säuren, die blos durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Verbindungen gebildet werden.

Bisher betrachteten wir grösstentheils nur solche Säuren, die, wenn sie auch, wie die Essigsäure, Ameisensäure u. s. f. künstlich erzeugt werden können, doch auch fertig gebildet in dem organischen Reich vorkommen; blos einige Säuren, die nicht fertig gebildet vorkommen, betrachteten wir entweder wegen ihres Zusammenhanges mit andern Säuren, aus denen sie leicht erzeugt werden, wie die Brenzweinsäuren und Brenzmekonsäuren, oder weil sie zum Theil mit andern, fertig gebildeten Säuren früher verwechselt wurden, wie die Wasserstoffoxalsäure.

Einige organische Säuren werden bei der Einwirkung von Salpetersäure auf sehr verschiedene organische Verbindungen erzeugt; dieses ist entschieden der Fall bei der Oxalsäure (wenn man diese Säure zu den organischen zählen will), und, wie es scheint, auch bei der Essigsäure, welche beide Säuren übrigens fertig gebildet sehr häufig im organischen Reich angetroffen werden. Andere Säuren dagegen werden blos bei der Einwirkung der Salpetersäure auf eine einzige oder doch sehr wenige organische Verbindungen erzeugt und finden sich nie fertig gebildet im organischen Reich, so die Camphersäure, Gallenfettsäure, Amberfettsäure, Castorinsäure, Korksäure, Schleimsäure und die bereits betrachtete Wasserstoffoxalsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher, Gallenfett (Cholesterin), Amberfett, Castorin (fette Substanz des Bibergeils), Korksubstanz, Pflanzenschleim, Zucker u. s. f. Die eigenthümlichen Säuren, welche auf diese Weise gebildet werden, dienen daher mit dazu, die organischen Verbindungen, aus welchen sie erzeugt werden, zu charakterisiren,

und wenn eine und dieselbe Säure bei der Einwirkung der Salpetersäure nicht bloß auf eine, sondern auf einige verschiedene organische Verbindungen gebildet wird, wie dieses bei der Schleimsäure und Korksäure der Fall ist, deren erstere aus Pflanzenschleim oder Milchzucker, letztere aus Korke substanz oder Papier, die mit Salpetersäure behandelt werden, sich erzeugt, so lässt sich hieraus auf eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung solcher organischer Verbindungen (die zwischen Pflanzenschleim und Milchzucker in der That statt findet) mit Wahrscheinlichkeit schliessen.

Alle diese Säuren bieten kein besonders grosses Interesse dar; ich begnüge mich, daher hier mit wenigen Bemerkungen über einige derselben.

Die *Camphersäure* wird erst dann rein erhalten, wenn man über Campher wiederholt, und zuletzt sehr starke Salpetersäure abgezogen hat, so lange, bis die erhaltene Säure beim Kochen mit Wasser den Dämpfen desselben keinen Camphergeruch mehr mittheilt; diese Säure bildet *ziemlich durchsichtige* Krystalle. Zuerst erhält man eine Säure, die in weissen, *undurchsichtigen* Krystallen erscheint, und eine chemische Verbindung von Campher und Camphersäure, gleichsam ein camphersaurer Campher ist; man erhält sie auch durch Auflösung von Campher in geschmolzener Camphersäure. Diese campherhaltige Camphersäure ertheilt, mit Wasser gekocht, den Dämpfen desselben einen Camphergeruch.

Die Bildung der Camphersäure beruht auf einer blossen Oxydation des Camphers, indem dieser dadurch in Camphersäure sich verwandelt, dass er Sauerstoff aus der Salpetersäure aufnimmt. Ausser Stickoxydgas bildet sich keine andere Verbindung, namentlich keine Kohlensäure. Die Bildung der Camphersäure ist daher von der Bildung der Oxalsäure aus Zucker z. B. wesentlich verschieden, indem diese letztere die Bildung von mehreren anderen Verbindungen,

Koh-

lensäure, Essigsäure, Blausäure, Wasser u. s. f. im Gefolge hat. Der Campher ist $C^{12}H^{10}O$ oder $6(C^2H^{1\frac{1}{2}}) + O$, die Camphersäure $C^{10}H^{7\frac{1}{2}}O^5$ oder $5(C^2H^{1\frac{1}{2}}) + 5O$. Nimmt daher 1 At. Campher 5 At. Sauerstoff auf, so wird er $6(C^2H^{1\frac{1}{2}}) + 6O$; aus 5 At. Campher werden daher durch Aufnahme von 5×5 At. Sauerstoff $5 \times 6((C^2H^{1\frac{1}{2}}) + 6O)$ oder $6 \times 5(C^2H^{1\frac{1}{2}}) + 6 \times 5O$ oder $6(5(C^2H^{1\frac{1}{2}}) + 5O)$ d. h. 6 At. Camphersäure erzeugt.

Die Schleimsäure (syn. *Milchzuckersäure*, nicht zu verwechseln mit *Milchsäure*) bildet sich neben Oxalsäure und einer nicht krystallisirbaren, früher für Aepfelsäure gehaltenen Säure (Wasserstoffoxalsäure), wenn man Milchzucker oder gewisse Gummiarten, wie Gummi arabicum, Tragant, Bassoragummi, mit verdünnter Salpetersäure erhitzt. Sie stellt ein weisses, sandiges, schwach säuerlich schmeckendes, im Wasser schwerlösliches, im Alkohol fast gänzlich unlösliches Pulver dar.

Die Schleimsäure ist $C^{12}H^{10}O^{16}$ oder $(C^{12}H^{10}O^{10}) + O^6$, der krystallisirte Milchzucker ist $C^{12}H^{12}O^{12}$ oder $(C^{12}H^{10}O^{10}) + 2H$, und das Gummi arabicum ist $C^{12}H^{11}O^{11}$ oder $(C^{12}H^{10}O^{10}) + H$. Der Milchzucker und das Gummi werden sich daher in Schleimsäure verwandeln, wenn 1 Atom derselben 6 At. Sauerstoff aufnimmt und zugleich der Milchzucker 2 At. Wasser, das Gummi 1 At. Wasser verliert. Die Schleimsäure sollte demnach durch blosse Oxydation des Milchzuckers oder Gummis gebildet werden können, gerade wie die Camphersäure aus Campher gebildet wird, nur würden diese Substanzen Wasser abgeben. Man findet auch, dass um so mehr Schleimsäure gebildet wird, je verdünnter die Salpetersäure bis auf einen gewissen Grad ist, und je weniger erhöht die Temperatur ist, bei welcher man diese Säure auf Milchzucker oder Gummi einwirken lässt; übrigens lässt sich die Bildung anderer Producte nie ganz vermeiden.

Auffallend ist es auch, dass Stärkmehl und Milchsäure, welche beide Substanzen durch $C^{12}H^{10}O^{10}$ dargestellt werden, mithin durch Aufnahme von 6 O Schleimsäure geben sollten, bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure erzeugen.

Die Schleimsäure liefert bei der trockenen Destillation eine eigenthümliche Brenzsäure.

Brenzsäuren.

Synon. Brenzliche Säuren, empyreumatische Säuren.

Es scheint, dass alle diejenigen vegetabilischen Säuren, welche ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden können, bei ihrer Zersetzung durch höhere Temperatur, d. h. bei der trockenen Destillation neue Säuren erzeugen, die sogenannten *Brenzsäuren*, welche, da sie, so viel man bis jetzt weiss, *nur allein* bei der Zersetzung einer bestimmten vegetabilischen Säure gebildet werden, durch ihre blosse Existenz schon diese Säuren selbst charakterisiren helfen. Bei dieser Zersetzung bildet sich, ausser der Brenzsäure, Wasser und Kohlensäure, oder bloß einer dieser beiden Körper. Eine jede eigenthümliche, ohne Zersetzung nicht verflüchtbare vegetabilische Säure erzeugt eine oder mehr als eine eigenthümliche Brenzsäure, und es gibt daher so viele und noch mehr eigenthümliche Brenzsäuren, als es eigenthümliche, nicht verflüchtbare vegetabilische Säuren gibt, diese mögen nun entweder in der Natur gebildet vorkommen, wie z. B. die Weinsäure, oder künstlich erzeugt werden, wie die Schleimsäure. Eine solche Bildung von Brenzsäuren hat man wenigstens in so vielen Fällen nachgewiesen, dass man allen Grund hat, sie als ganz allgemein vor auszusetzen. So ist die Existenz zweier Brenzweinsäuren, einer Brenzcitronensäure, zweier Brenzäpfelsäuren, einer Brenzchinasäure, zweier Brenzgallussäuren (denn die Metagallussäure ist ebenfalls eine, nur fixe, Brenzsäure), einer Brenzmekonsäure, einer Brenzschleimsäure erwiesen, und alle diese Brenzsäu-

ren wurden bis jetzt auf keine andere Weise, als durch trockene Destillation der entsprechenden Säuren, der Weinsäure, Citronensäure u. s. f. oder doch eines mit diesen Säuren im innigsten Zusammenhang stehenden Körpers (wie die Metagallussäure, die beim Erhitzen nicht bloß der Gallussäure, sondern auch des Gerbstoffs gebildet wird) hervorgebracht. Die Benzoësäure könnte man als eine Brenzharnbenzoësäure betrachten, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Benzoësäure auch auf verschiedene andere Weisen entstehen kann, und in der Natur fertig gebildet vorkommt; die wasserfreie Milchsäure kann aber wirklich als Brenzmilchsäure betrachtet werden, insofern sie bloß durch Sublimation der wasserhaltigen Säure gebildet wird; diese Brenzmilchsäure verwandelt sich in Berührung mit Wasser allmählig wieder in gewöhnliche Milchsäure. Einige gleich zusammengesetzte aber mit verschiedenen Eigenschaften begabte (d. h. isomere) vegetabilische Säuren geben verschiedene, andere dagegen dieselben Brenzsäuren; verschiedene Brenzsäuren liefern die Citronensäure und die ihr isomere Aepfelsäure, die gleichen aber Weinsäure und die ihr isomere Traubensäure.

Verflüchtigt sich die Brenzsäure bei einer nicht sehr hohen Temperatur, so geht die Zersetzung, in deren Folge sie sich bildet, ohne Ausscheidung der geringsten Spur von Kohle oder brenzlichen Gasen vor sich; das sich bildende Wasser und das entwickelte kohlensaure Gas sind vollkommen rein. Ist dagegen die Brenzsäure schwerflüchtig, so sind das Wasser und die Kohlensäure, welche ihre Bildung begleiten, mit brenzlichen Oelen geschwängert, die man jedoch als Zersetzungsproducte der Brenzsäure selbst betrachten muss, sofern ihre Menge um so geringer ausfällt, je mehr man die Hitze mässigt.

Vegetabilische Säuren, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen, wie Essigsäure, Benzoësäure entziehen sich,

vermöge ihrer Flüchtigkeit, der zur Entstehung eines brenzlichen Körpers geeigneten Hitze; bindet man sie aber an eine Basis, durch welche sie fixirt werden, so zeigen sie ähnliche Zersetzungserscheinungen. So wird der essigsäure Baryt durch Destillation in kohlsauren Baryt und Brenzessiggeist, der benzoësaure Kalk in kohlsauren Kalk und Benzol (vrgl. S. 1013.) verwandelt. Der Brenzessiggeist und das Benzol sind für die Essigsäure und die Benzoësaure die Stellvertreter einer Brenzsäure, und die Kohlsäure, statt, wie bei der Destillation freier, fixer vegetabilischer Säuren, zu entweichen, verbindet sich in diesem Fall mit der Salzbasis. Einige Brenzsäuren, die ein allgemeineres Interesse darbieten, haben wir specieller betrachtet und werden später noch einige weitere erwähnen; von andern begnügten wir uns die Existenz anzuzeigen.

Pelouze glaubte als allgemeines Gesetz für die Zusammensetzung der Brenzsäuren aufstellen zu können: dass jede Brenzsäure, plus einer gewissen Quantität Wasser und Kohlsäure oder bloß eines dieser beiden Körper, immer die Zusammensetzung der Säure vorstelle, aus welcher die Brenzsäure entstanden ist. Dieses Gesetz ist aber, wie Poggenorff nachgewiesen hat, in dieser Allgemeinheit aufgestellt, so gut wie kein Gesetz, denn es beschränkt sich, wenn man zwischen dem Wasser und der Kohlsäure kein bestimmtes Verhältniß festsetzt, durchaus nicht auf die Brenzsäuren, so wenig wie auf die aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden Säuren überhaupt, sondern erstreckt sich auf alle ternäre Verbindungen dieser Elemente. Der Unterschied in der Zusammensetzung zweier ternären Verbindungen solcher Art läßt sich nemlich immer durch eine gewisse Anzahl Atome von Wasser und Kohlsäure ausdrücken, und nicht bloß von Wasser und Kohlsäure, sondern auch von Wasser und Kohlenwasserstoff, von Kohlenwasserstoff und Kohlsäure, kurz von irgend einem Paa-

re binärer Verbindungen der genannten Elemente, sobald diese Verbindungen nur nicht beide dieselben Elemente einschliessen.

Ausser den bisher betrachteten Säuren und den erst später anzuführenden, welche entweder aus der Zersetzung fetter Substanzen hervorgehen, oder überhaupt in einem nahen Zusammenhang mit gewissen andern organischen Verbindungen stehen, gibt es noch eine Menge stickstofffreie organische Säuren, die wenigstens nicht ausführlicher betrachtet zu werden verdienen, theils weil sie noch nicht hinreichend studirt sind, theils weil sie an sich wenig Interesse darzubieten scheinen. Ich begnüge mich daher, eine kurze Notiz von denselben zu geben.

Lactucasäure von Pfaff und Klink in der *Lactuca virosa* gefunden. Scheint unreine Oxalsäure zu seyn.

Schwammsäure, *acide boletique*, von Braconnot im *Boletus pseudoignarius* entdeckt. Krystallisirende Säure, dem Weinstein ähnlich schmeckend, in kaltem Wasser schwerlöslich. Sublimirt sich bei der trockenen Destillation, wobei zugleich ein scharf schmeckendes Oel und eine stark nach Essig riechende Flüssigkeit übergeht. Ist vielleicht das Sublimat Brenzschwammsäure?

Flechtensäure von Pfaff im *Lichen islandicus* gefunden. Scheint mit der Schwammsäure identisch zu seyn.

Pilzsäure von Braconnot in mehreren Schwämmen nachgewiesen. Nicht krystallisirbare, aus der Luft Wasser anziehende Säure, die grosse Aehnlichkeit mit Aepfelsäure hat.

Strychnossäure (Igasursäure) von Pelletier und Caventou in mehreren Strychnosarten (*Faba St. Ignatii*, *Nux vomica*, *Lignum colubrinum*) entdeckt. Hat viele Aehnlichkeit mit Aepfelsäure, doch sind z. B. die Verbindungen dieser Säure mit Kali, Natron und Kalk im Alkohol leicht löslich, während die entsprechenden äpfelsauren Salze sich im Alkohol nicht lösen.

Cahincasäure von Brandes zuerst bemerkt, von Caventou, François und Pelletier als eigenthümliche Säure erkannt. — Eine schwache, in Nadeln krystallisirende, geruchlose, aber unangenehm bitter schmeckende, im Wasser und Aether

wenig, im Alkohol leicht lösliche Säure. Sie ist nicht schmelzbar und nicht flüchtig und gibt bei der trockenen Destillation ein krystallinisches Sublimat — Brenzsäure?

Equisetsäure von Braconnot im *Equisetum fluviatile* entdeckt, in welcher Pflanze sie in Verbindung mit Bittererde vorkommt, scheint der Weinsäure oder Chinasäure ähnlich zu seyn. Eine in Nadeln krystallisirende, luftbeständige Säure, die weniger sauer schmeckt und im Wasser und Alkohol weniger leicht sich löst als Weinsäure. Schmilzt in der Wärme und zersetzt sich dann, wobei eine nicht krystallisirende saure Flüssigkeit und wenig brenzliches Oel erzeugt wird. Ihre alkalischen Salze (mit Ausnahme des Ammoniaksalzes) krystallisiren nicht. Ihr Bleisalz ist im Wasser und in Essigsäure unlöslich aber löslich in Salpetersäure.

Fumariasäure von Winkler in der *Fumaria officinalis* entdeckt, in welcher Pflanze sie hauptsächlich in Verbindung mit Kalk vorzukommen scheint. Krystallisirbare, luftbeständige, geruchlose, rein sauer schmeckende Säure, die, ohne vorher zu schmelzen, wie es scheint unzersetzt sich sublimirt, im Wasser ziemlich schwerlöslich ist, aber leicht löslich im Alkohol und Aether und von concentrirter Salpetersäure und kalter Schwefelsäure nicht zersetzt wird.

Kaffesäure von Pfaff aus Kaffe erhalten. Krystallisirbar; entwickelt, wenn sie sich bei gelinde erhöhter Temperatur zu zersetzen anfängt, den eigenthümlichen aromatischen Geruch des gebrannten Kaffes.

Grünsäure. In mehreren Pflanzenfamilien hat Runge eine Säure gefunden, die er wegen ihrer Eigenschaft, in Verbindung mit Basen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff grün zu werden und in eine höher oxydirte Säure sich zu verwandeln, Grünsäure nannte. Die gelbliche, wenig gefärbte Säure nannte er *ungefärbte Grünsäure*, und die durch Oxydation grün gewordene *gefärbte Grünsäure*; Dumas nennt erstere Säure *acide vertueux*, letztere *acide verdique*. Runge stellte die Säure aus der Wurzel von *Scabiosa succisa* dar. — Dieser Gegenstand verdient um so mehr genauer untersucht zu werden, als die Gallussäure dieselbe Eigenschaft besitzt, in Verbindung mit Alkalien an der Luft sich zu färben.