

Verbindungen unbekannter Radikale.

In der vorhergehenden Abtheilung sind alle Verbindungen zusammengestellt, welche mit einander in einer bestimmten Beziehung entweder auf ihre Bildung oder Zusammensetzung stehen; in der folgenden werden diejenigen organischen Materialien abgehandelt werden, über deren Radikal bis jetzt keine Untersuchungen vorliegen.

Diese Verbindungen werden in der Reihe abgehandelt, wie sie in ihrer Zusammensetzung auf einander folgen, in der Art, dafs durch die Anzahl der Atome, die sie in einem Aequivalent enthalten, eine zunehmende Reihe gebildet wird. Auf diejenigen Säuren, welche in einem Atom drei Aequivalente enthalten, auf die dreibasischen, folgen die zweibasischen und zuletzt die einbasischen Säuren. Die beiden ersteren Klassen zerlegen sich durch den Einflufs der Wärme und geben zur Entstehung von Pyrogensäuren mehrentheils Veranlassung; diese werden als Zersetzungsprodukte derselben abgehandelt werden.

Manche von diesen Verbindungen sind Erzeugnisse der Oxidation von andern nicht sauren Substanzen, diese sollen gleichzeitig nach diesen Säuren beschrieben werden, so dafs also im Ganzen die Anordnung in der ersten Abtheilung befolgt wird, in der Art, dafs alle mit einander in Beziehung stehenden Substanzen gruppenweise sich zusammengestellt finden.

Meconsäure.

Dreibasische Säure. Symb.: $\overline{\text{Me}}$.

Formel der wasserfreien Säure: $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{11} = \overline{\text{Me}}$.

Formel der bei 100° getrockneten: $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O} = \overline{\text{Me}} + 3\text{aq}$.

Formel der kristallisirten: $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{aq} = \overline{\text{Me}} + 9\text{aq}$.

Seguin machte zuerst die Beobachtung, dafs ein Opiumaufguß die Fähigkeit besitze, Eisenoxidsalze blutroth zu färben. *Sertürner* stellte zuerst die Meconsäure aus dem meconsauren Baryt mit Schwefelsäure dar, welche nach ihm durch Sublimation rein erhalten wurde. *Robiquet* zeigte 1832 den Unterschied der sublimirten von der in dem Opium enthaltenen Säure, er bewies die Eigenthümlichkeit der letzteren und entdeckte die Komensäure.

Darstellung: Reines meconsaures Kali wird in 16—20 Theilen warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 2—3 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt, wo Meconsäure gemengt mit saurem meconsaurem Kali nach dem Erkalten kristallisirt, die erhaltenen Kristalle werden zum zweitenmal auf dieselbe Weise behandelt, bis sie nach dem Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlassen. Kochen mit freien Mineralsäuren so wie Filtriren der Auflösung durch Papier mufs gänzlich vermieden werden.

Eigenschaften: Weiße perlmutterglänzende Schuppen oder Blätter, weich im Anfühlen, von saurem zusammenziehendem Geschmack, verliert in der Wärme 20,5—21,5 p. c. = 6 At. Kristallwasser, wobei die Kristalle matt und undurchsichtig werden. Sie ist schwerlöslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Durch Sieden ihrer gesättigten Auflösung färbt sie sich gelb, später dunkelbraun, es entsteht hierbei Kohlensäure, Oxalsäure, Komensäure und eine dunkelbraune Materie; sie nimmt in Berührung mit Papier (eisenhaltigem) eine röthliche Farbe an und zerlegt sich mit kochender Salzsäure unter Aufbrausen in Kohlensäure und Komensäure. Wenn man versucht, eine gefärbte Meconsäure durch Kohle zu entfärben, so erleidet man einen beträchtlichen Verlust, insofern eine sehr be-

deutende Menge davon mit der Kohle verbunden bleibt, die sich davon nur durch eine alkalische Lauge trennen läßt. Beim trocknen Erhitzen für sich fängt sie bei 120° an sich zu zerlegen, es entweicht kohlen-saures Gas, Wasser, und es bleibt Komensäure gemengt mit einer grauen oder braunen unlöslichen Substanz in geringer Menge; bei hoher Temperatur zersetzt sich die Komensäure, es sublimirt Pyromeconsäure.

Die Meconsäure ist schwierig zersetzbar durch Schwefelsäure, sie wird leicht und mit großer Hefigkeit beim Erhitzen mit Salpetersäure zerlegt. In heißer verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit Aufbrausen, aus der Auflösung kristallisirt Komensäure. Mit Kalilauge im Ueber-schufs erwärmt zersetzt sie sich vollständig in Oxalsäure, Kohlensäure und eine braune Materie.

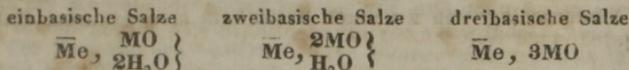
Eine Auflösung von einem Eisenoxidsalz wird durch Meconsäure blut-roth gefärbt, ohne einen Niederschlag zu geben.

Die Meconsäure ist im Alkohol löslich.

Meconsäure und Metalloide.

Die Meconsäure vereinigt sich mit den Basen zu den meconsauren Salzen. In diesen Salzen werden ein, zwei oder drei Atome Hydratwasser ersetzt durch 1, 2 oder 3 Aequivalente von Metalloxiden.

Die Formeln für die meconsauren Salze sind (MO bedeutet 1 Aeq. Metalloxyd):



Von den dreibasischen Salzen ist nur ein Silbersalz untersucht.

Alle löslichen ein- und zweibasischen meconsauren Salze reagiren sauer, die löslichen dreibasischen besitzen eine alkalische Reaction; sie werden ohne Entwicklung von Pyromeconsäure durch trockne Destillation zerstört.

Die zwei- und einbasischen meconsauren Alkalien und alkalischen Erden sind schwerlöslich im Wasser, die dreibasischen lösen sich leichter.

Meconsaures Ammoniumoxyd. Die Meconsäure bildet mit Ammoniak neutralisirt zwei kristallisirbare Verbindungen, welche beide eine saure Reaction besitzen. Mit Ammoniak übersättigt entsteht dreibasisches meconsaures Ammoniumoxyd von gelber Farbe.

Meconsaures Kali; $\bar{M}e, 2KO, aq.$ Unreine, aus dem Kalksalz erhaltene Meconsäure erhitzt man mit Wasser und setzt bis zur Erscheinung einer gelblich grünen Farbe Kalilauge zu. Der erhaltene Brei wird mit etwas Wasser bis zur Auflösung erhitzt und erkalten gelassen, wo die concentrirte Flüssigkeit zu einem festen Brei gesteht, den man auspresst und durch neue Kristallisation reinigt.

Farblose seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, schwerlöslich in kaltem; leichter in heißem Wasser. Durch Zusatz von Kalihydrat zu der Auflösung dieses Kalisalzes entsteht dreibasisches meconsaures Kali von gelblicher Farbe. Löst man dieses Salz in Kalilauge von 1,3 spec. Gew. bei Siedhitze auf, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei von Kristallen von neutralem oxalsaurem Kali, sie enthält neben demselben kohlen-saures Kali und eine dunkelrothbraune, färbende Materie. Wird die kalt gesättigte Auflösung mit wenig Salzsäure versetzt, so schlägt sich einbasisches meconsaures Kali in feinen glänzenden Nadeln nieder, $\bar{M}e, KO, 2H_2O$, dem durch wiederholte Auflösung und Zusatz von Salzsäure alles Kali vollständig entzogen werden kann.

Meconsaures Natron. Die Meconsäure verhält sich gegen Natron wie gegen Kali, indem sie damit drei den meconsauren Kalisalzen ähnliche Natronsalze bildet.

Meconsaurer Kalk; $\overline{\text{Me}}, \text{CaO}, 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$ Dieses Salz erhält man aus dem Opiumauszug, aus welchem durch vorangegangene Fällung mit löslichen Basen die unlöslichen Alkaloide geschieden worden sind. Man versetzt die concentrirte rückständige Flüssigkeit von der Darstellung des Morphins, nachdem man sie vorher mit Salzsäure genau gesättigt oder mit Essigsäure schwach übersättigt hat, mit einer Auflösung von Chlorcalcium und überläßt sie der Ruhe. Meistens entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein kristallinischer Niederschlag von meconsaurem Kalk, von brauner Farbe, welcher gewöhnlich zur Darstellung der Meconsäure benutzt wird; er enthält meistens eine gewisse Menge schwefelsauren Kalk, von dem man denselben durch Aufkochen mit 20 Theilen Wasser, dem man etwas freie Salzsäure zusetzt, und Kristallisation trennt. Beim Erkalten der heiss gesättigten Auflösung erhält man gypsfreie, wiewohl gefärbte, braunglänzende Blätter, denen durch wiederholte Kristallisation aus heissem Wasser, welches Salzsäure enthält, zuletzt aller Kalk vollkommen entzogen wird, so dafs das Endresultat dieser Zersetzung kristallisirte unreine Meconsäure ist. Eine kalt gesättigte Auflösung von zweifach basischem meconsaurem Kali bringt in einer Auflösung von Chlorcalcium keine Trübung hervor. Durch Fällung von reinem zweifach basischem meconsaurem Kali mit Chlorcalcium erhält man bei concentrirten heissen Lösungen einen weissen Niederschlag, der sich in 20 Th. siedendem Wasser bei Zusatz von etwas Salzsäure löst und daraus in glänzenden, weissen, farblosen Blättchen als einfach basisches Salz kristallisirt. Eine mit Ammoniak übersättigte Lösung des Kalisalzes giebt mit Chlorcalcium einen gelatinösen, gelblichen Niederschlag von zweifach basischem meconsaurem Kalk, $\overline{\text{Me}}, 2\text{CaO}, 3\text{aq.}$

Meconsaurer Baryt; $\overline{\text{Me}}, 2\text{BaO}, \text{H}_2\text{O.}$ Schwer in Wasser lösliches Salz, leicht löslich in einem Ueberschufs von Barytwasser mit gelber Farbe.

Meconsaure Bittererde. Eine Auflösung von Meconsäure mit Magnesia alba gekocht bildet mit der Bittererde ein im Wasser schwerlösliches Salz, was durch Zusatz von Säure leicht löslich wird. Das Salz mit saurer Reaction kristallisirt in glänzenden, durchsichtigen, platten Nadeln.

Meconsaures Eisenoxidul; $\overline{\text{Me}}, 2\text{FeO}, \text{aq.}$ Farbloses, leichtlösliches Salz, welches an der Luft, schneller beim Zusammenbringen mit Salpetersäure, roth wird.

Meconsaures Eisenoxid; $\overline{\text{Me}}, \text{F}_2\text{O}_3.$ Bildet ein lösliches, blutrothes Salz, welches im Sonnenlicht durch schweflige Säure und durch Zinnoxidul seine Farbe verliert, die es aber durch oxidirende Mittel wieder erhält. Goldchlorid zerstört seine rothe Farbe nicht, wodurch es sich von dem Eisensulfocyanid unterscheidet, dessen rothe Farbe dadurch in Gelb übergeht.

Meconsaures Bleioxid; $\overline{\text{Me}}, 2\text{PbO}, \text{aq.}$ Weisses, im Wasser sehr schwerlösliches Pulver; es wird durch Fällung einer Auflösung von neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxid mit Meconsäure oder durch Vermischen des correspondirenden Kalisalzes mit salpetersaurem Bleioxid erhalten.

Meconsaures Silberoxid; $\overline{\text{Me}}, 2\text{AgO}, \text{H}_2\text{O.}$ Eine Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxid giebt beim Vermischen mit einer warm gesättigten Lösung von Meconsäure in Wasser dieses Salz in Gestalt eines weissen, im Wasser unlöslichen, im Ueberschufs von Säuren löslichen Niederschlags. Mit heissem Wasser gewaschen oder damit gekocht wird dieses Salz dunkelgelb, es verwandelt sich in dreibasisches meconsaures Silberoxid, während das Wasser freie Meconsäure aufnimmt. Trocken für sich erhitzt schmilzt der Niederschlag und hinterläßt, ohne zu verpuffen metallisches Silber. In verdünnter Salpetersäure löst er sich leicht

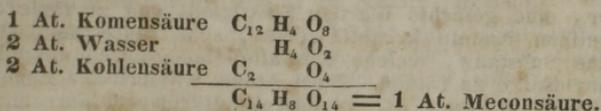
auf, damit zum Sieden erhitzt tritt Zersetzung ein, wobei sich ein dicker weißer Niederschlag von Cyansilber bildet; Ueberschufs von Salpetersäure oder Concentration derselben verhindert seine Bildung.

Meconsaures Silberoxid; \bar{Me} , $3AgO$. Mit Ammoniak schwach übersättigte Meconsäure giebt mit salpetersaurem Silberoxid einen gelben, breiartigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen dunkler gelb, nicht kristallinisch wird. Beim Erhitzen verpufft er schwach.

K o m e n s ä u r e .

Produkt der Zersetzung der *Meconsäure*. — Entdeckt von *Robiquet*. — Zweibasische Säure. — Formel der kristallisirten Säure: $C_{12}H_4O_8 + 2aq$.

Bildung: Die Komensäure entsteht aus der Meconsäure durch die Einwirkung der Wärme, oder in der Metamorphose, die sie durch den Einfluß von starken Säuren erfährt. Beim Kochen der Meconsäure mit Wasser färbt sich die Flüssigkeit nach und nach dunkelbraun, während sich Kohlensäure entwickelt, nach ruhigem Stehen setzen sich darin harte gefärbte Kristalle von Komensäure ab. Beim Kochen von Meconsäure oder eines meconsauren Salzes mit einer mäfsig concentrirten Säure entsteht eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung, nach dem Erkalten setzt sich wenig gefärbte Komensäure in Kristallen ab. Beim Erhitzen der getrockneten Meconsäure für sich bis 170° geht bei 200° reine Kohlensäure über, bei 230° hört die Kohlensäureentwicklung auf und man findet jetzt die Meconsäure in ein graues kristallinisches Pulver verwandelt, was alle Eigenschaften der Komensäure besitzt. Beide Säuren verwandelt, was alle Zusammensetzung betrifft, in einer sehr einfachen Beziehung zu einander. Die Meconsäure enthält 6 Atome Kristallwasser, was sie bei 120° vollständig verliert; sie enthält ausserdem noch 3 Atome Wasser, was durch Metalloxide abscheidbar ist; beim Erhitzen über 120° wird ein Theil dieses Wassers ausgetrieben und mit diesem Wasser trennen sich die Elemente von 2 At. Kohlensäure. Ein Atom bei 120° getrocknete Meconsäure enthält die Elemente von 1 At. wasserfreier Komensäure, 2 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure.



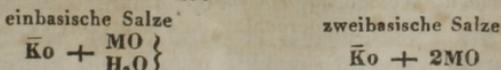
Bei Verwandlung der Meconsäure in Komensäure durch Sieden mit Wasser bildet sich neben einer geringen Menge Kohlensäure ein anderes nicht näher untersuchtes Produkt von brauner Farbe.

Darstellung: Die Kristalle von Komensäure, die man auf eine der vorher beschriebenen Bildungsweisen erhalten hat, löst man durch Kochen mit einer schwachen Kalilauge auf und scheidet sie daraus in der concentrirten Lösung durch Zusatz von starker Salzsäure wieder ab, man entfärbt sie völlig durch Behandlung ihrer Auflösung mit Kohle.

Eigenschaften: Sehr harte Krusten oder körnige Kristalle; löst sich in 16 siedendem Wasser, die Auflösung zersetzt die kohlen-sauren Alkalien und besitzt schwach sauren Geschmack und die Fähigkeiten Eisenoxidsalze zu röthen. Sie verliert bei 100° nichts an ihrem Gewichte und zerlegt sich bei 300° in Wasser, Kohlensäure und Pyromeconsäure.

Komensäure Salze.

Als zweibasische Säure bildet die Komensäure zwei Reihen von Salzen, ihre allgemeine Formel ist:

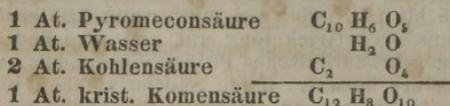


Von diesen Salzen weiß man nur, daß die einbasischen Salze der Alkalien schwerer löslich sind als die zweibasischen. Die Auflösung der einbasischen Alkalien ist farblos, die der zweibasischen gelb. Die Säure bringt in Bleioxid- und Silberoxid-Salzen Niederschläge von einbasischen Salzen hervor, die zweibasischen Alkalien bilden in den nemlichen Salzen gelbgefärbte Niederschläge. Das einbasische meconsaure Silberoxid ist weiß, kristallinisch, das zweibasische gelb und gallertartig, beide verpuffen beim Erhitzen nicht.

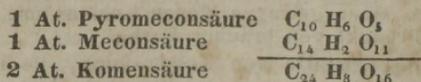
Pyromeconsäure.

Formel der kristallisirten Säure: $C_{10}H_6O_5 + aq$. Entdeckt von *Serturner*. Wurde lange Zeit hindurch als sublimirte Meconsäure angesehen, bis *Robiquet* die eigentliche Meconsäure, deren Zersetzungsprodukt sie ist, näher kennen lehrte.

Bildung: Diese Säure entsteht durch trockne Destillation der kristallisirten Komensäure, wo sie in farblosen, breiten, glänzenden Blättern sublimirt; die Sublimation dieser Säure ist von Entwicklung von Kohlensäuregas begleitet. Die Entstehung der Pyromeconsäure erklärt sich leicht aus der Komensäure, welche die Elemente von 1 At. Pyromeconsäurehydrat und 2 At. Kohlensäure enthält.



Bei der Darstellung der Komensäure bleibt sie in dem Rückstand nicht mit dem Wassergehalt zurück, den sie bei ihrer Kristallisation aus Wasser aufnimmt, sondern wie die Entstehung von Wasser bei ihrer Bildung beweist, sie enthält weniger Wasser als der Formel entspricht, aus der ihre Entstehung abgeleitet ist. Daraus erklärt sich denn das Auftreten von andern Produkten, die man bei der Destillation der Komensäure beobachtet. Neben der Pyromeconsäure bemerkt man dabei ein sauer reagirendes Wasser, eine gefärbte ölarartige Flüssigkeit und zu Ende eine in langen mattweißen Nadeln kristallisirende, sehr saure und wenig in Wasser lösliche Substanz, welche wie alle Meconsäuren die Fähigkeit besitzt, Eisenoxidsalze zu röthen. Zwei Atome wasserfreier Komensäure enthalten die Elemente von 1 At. wasserfreier Pyromeconsäure und 1 At. wasserfreier Meconsäure.



Eigenschaften: Die bei der trocknen Destillation der Mecon- oder Komensäure erhaltenen Kristalle werden durch eine neue Sublimation rein erhalten; die Pyromeconsäure stellt lange, farblose, glänzende, 4seitige oder rautenförmige Tafeln oder sehr verlängerte Octaeder dar, sie schmeckt stechend sauer, hintennach bitter, schmilzt bei $120-125^\circ$ zu einer ölartigen Flüssigkeit und sublimirt ohne Rückstand; löst sich leicht im Wasser und Alkohol und kristallisirt aus einer heifs gesättigten Auflösung des letzteren in glimmerartigen Blättchen, sie reducirt die Goldauflösung und färbt Eisenoxidsalze roth; sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Von ihren Salzen kennt man die Eigenschaften nicht, man weiß nur, daß sie Bleioxidsalze fällt und daß der weiße Niederschlag nach der Formel $C_{10}H_6O_5 + PbO$ zusammengesetzt ist. Nach *Robiquet* erhält man aus einer Kalilauge, die mit Pyromeconsäure schwach übersättigt ist, Kristalle von Pyromeconsäure, welche kalifrei sind.

*Gerbsäure (Acidum tannicum).*Formel: $C_{18}H_{10}O_9 + aq.$ Symb.: $\bar{Q}t + 3aq.$

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Gerbsäurehydrats:

18 At. Kohlenstoff	=	1375,83
15 At. Wasserstoff	=	99,83
12 At. Sauerstoff	=	1200,00
<hr/>		
1 At. Gerbsäure	=	2675,66

Synonyme: Eichengerbsäure *Berz.*, Gerbestoff (Acidum quercitannicum, Tanningenium).

Vorkommen: Im Holze, der Wurzel, Rinde, den Blättern, und vorzüglich der Rinde aller *Quercus*-Arten und vielen andern Pflanzen. Sehr rein in den Galläpfeln.

§. 152. *Darstellung:* Man füllt einen verschließbaren Verdrängungsapparat, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle verschlossen ist, mit grobepulverten Galläpfeln an und gießt auf das Pulver wasserhaltigen Aether, so daß der ganze innere Raum dadurch ausgefüllt ist. Die obere Oeffnung des Apparates wird luftdicht verschlossen und das Ganze mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit lüftet man den Stöpsel und verschafft der in dem unteren Gefäße enthaltenen Luft und Aetherdampf einigen Ausgang, so daß die Flüssigkeit allmählig abfließen kann. In der unteren Flasche finden sich zwei Flüssigkeiten, eine schwere, syrupartige, gelblich gefärbte, welche eine höchst concentrirte Lösung von Gerbsäure in Wasser ist, und eine darauf schwimmende leichtere, grünlich gefärbte, die aus einer Auflösung von Gallussäure und andern Materien in Aether besteht.

Man gießt so lange frischen Aether auf das Galläpfelpulver, als noch zwei unterscheidbare Flüssigkeiten aus der unteren Oeffnung ausfließen. (Ein gewöhnlicher Stechheber, dessen untere Oeffnung mittelst eines Korkes auf eine Flasche eingepaßt und dessen obere Oeffnung auf eine ähnliche Weise verschließbar ist, ersetzen den Verdrängungsapparat vollkommen.) Der Aether muß vor der Anwendung zu dem beschriebenen Zwecke mit Wasser geschüttelt, d. h. damit völlig gesättigt werden; man kann auch das Galläpfelpulver vorher einige Augenblicke der Einwirkung von Wasserdämpfen aussetzen. Das Befeuchten mit Wasser liefert unter denselben Umständen eine sehr gefärbte Gerbsäure. Die erhaltene syrupartige Flüssigkeit wird von dem darauf schwimmenden Aether getrennt, mit frischem Aether mehrmals abgewaschen und im Wasserbade eingetrocknet. Man erhält gewöhnlich eine äusserst poröse, schwammartige, gelblich gefärbte, aufgeblähte Masse, welche eine kleine Quantität Aether hartnäckig zurückhält; um sie davon zu befreien, muß sie im Wasser gelöst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure zum zweitenmal verdunstet werden. (*Pelouze.*)

§. 153. *Eigenschaften:* Farblose oder schwach gelbliche, nicht kristallinische Masse, dem eingetrockneten Gummi ähnlich, geruchlos, an trockner Luft unveränderlich, in feuchter Luft färbt sie sich allmählig dunkler. In Wasser leicht und in großer Menge löslich, die Auflösung besitzt einen rein zusammenziehenden nicht bitteren Geschmack, die wässrige Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben, zersetzt die kohlen-

sauren Alkalien unter lebhaftem Aufbrausen, sie wird durch viele alkalische Salze so wie durch Chlorkalium und Chlornatrium coagulirt. Die Gerbsäure ist löslich in wasserhaltigem Alkohol, und in dem Zustande, wie man sie aus der wässrigen Auflösung beim Austrocknen erhält, sehr wenig löslich in Aether. Zieht man Galläpfelpulver mit wasserfreiem Aether aus, so enthält die Flüssigkeit eine reichliche Menge von Gerbsäure so wie etwas Gallussäure; wird die Auflösung mit Wasser in Berührung gelassen, so nimmt dieses alle Gerbsäure auf, während die Gallussäure in dem Aether gelöst bleibt.

Durch die Einwirkung der Luft auf die wässrige Lösung der Gerbsäure, namentlich bei erhöhter Temperatur, verwandelt sie sich in *Gallussäure* und *Ellagsäure*, hierbei wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und ein seinem Volumen gleiches Volumen Kohlensäuregas abgeschieden (*Pelouze*). In verschlossenen Gefäßen hält sich die concentrirte Auflösung unverändert. Chlor zersetzt diese Auflösung unter brauner Färbung und Fällung eines braunen Absatzes.

Eine mäßig concentrirte Auflösung von Gerbsäure wird durch *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Phosphorsäure*, *Arsensäure* und *Borsäure* zu einem dicken breiartigen Niederschlag gefällt, welcher in reinem Wasser wie in Alkohol leicht löslich ist. Diese Niederschläge sind Verbindungen der Gerbsäure mit diesen Säuren, deren Zusammensetzung unbekannt ist (*Berzelius*). Bei der Fällung von einer warmen Auflösung von Gerbsäure mit Schwefelsäure backt der Niederschlag zu einer harzähnlichen Masse zusammen. Die schwefelsaure Gerbsäure löst sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure, leicht hingegen bei Siedhitze. Die Auflösung nimmt eine dunkle Farbe an, einige Minuten gekocht enthält sie keine Gerbsäure mehr, sondern giebt nach dem Erkalten eine reichliche Quantität kristallisirter Gallussäure. Ganz dieselbe Veränderung erleidet sie durch Erwärmen mit überschüssigen kaustischen Alkalien.

Essigsäure, *Oxalsäure*, *Citronensäure*, *Weinsäure*, *Aepfelsäure*, *Bernsteinsäure* und *Milchsäure* fällen die wässrige Gerbsäurelösung nicht.

Die *Gerbsäure* verbindet sich mit der thierischen Haut zu einer im Wasser unlöslichen, der Fäulniß unfähigen Verbindung, *Leder*; ihrer wässrigen Lösung wird durch eingelegte thierische Haut die Gerbsäure so vollkommen entzogen, dafs keine Spur davon in der Flüssigkeit zuletzt zurückbleibt (*Pelouze*, *Davy*). Aus der Gewichtszunahme der trocknen Haut läfst sich annähernd der Gerbsäuregehalt einer Auflösung bestimmen; sie schlägt die Leimauflösung in dicken Flocken nieder, welche in der darüber stehenden Flüssigkeit bei Siedhitze löslich sind. Bei Ueberschufs von Gerbsäure vereinigt sich der gebildete Niederschlag in der Wärme zu einer elastischen, zähen Masse. Die Gerbsäure fällt die Auflösungen von Stärke und vegetabilischem und thierischem Eiweiß und Pflanzenleim, sie verbindet sich mit der Muskelfaser. Mit Braunstein oder Bleihyperoxid in der wässrigen Lösung erhitzt wird sie zersetzt ohne Bildung von Gallussäure. Durch die Einwirkung der Wärme wird sie in Meta- und Pyrogallussäure zersetzt.

Gerbsäure und Basen.

Durch die Verbindung der Gerbsäure mit den Basen entstehen die gerbsauren Salze. Die ausgezeichnete Eigenschaft der löslichen gerbsauren Salze ist ihre Fähigkeit, Eisenoxid- und -haloidauflösungen mit tief dunkelblauschwarzer Farbe zu fällen; im neutralen Zustande lassen sie sich mit Leimauflösung ohne Veränderung mischen, setzt man dieser Mischung eine verdünnte Säure zu, so entsteht sogleich ein dicker gelatinöser Niederschlag. *Gerbsaures Aethyloxid* ist unbekannt. Die Auflösungen der meisten organischen Basen werden durch Gerbsäure oder lösliche gerb-

saure Salze zu weissen, in Wasser schwer, in Essigsäure leicht löslichen Verbindungen gefällt. Eine nicht zu verdünnte Lösung von Gerbsäure im Wasser giebt bei Neutralisation mit Kalihydrat oder kohlen-saurem Kali einen dicken breiartigen Niederschlag, welcher an der Luft zu einem grauen nicht kristallinischen Pulver austrocknet; in Ueberschufs von Kalilauge ist der Niederschlag leicht löslich, damit erhitzt verwandelt sich die Gerbsäure in Gallussäure und eine andere Materie, welche die Flüssigkeit dunkelbraun färbt. Die in der Kälte bereitete Auflösung des gerbsauren Kali's absorhirt bei überschüssigem Alkali mit grosser Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft und färbt sich braun. Ammoniak verhält sich dem Kali ähnlich; Natron bildet mit Gerbsäure ein sehr lösliches Salz; gerbsaurer Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde sind sehr schwerlöslich.

Gerbsaure Thonerde ist unlöslich im Wasser; Thonerdehydrat enzieht einer Auflösung von Gerbsäure vollkommen die Säure, indem sie sich damit zu einer pulverigen unlöslichen Verbindung vereinigt.

Eisenoxidulsalze erleiden durch eine Auflösung von Gerbsäure keine Veränderung; die Mischung an die Luft gestellt nimmt nach wenigen Stunden eine tief blauschwarze Farbe an. Eisenoxidsalze und Eisenchlorid- etc. Auflösungen färbt die Gerbsäure schwarz; der schwarze Niederschlag, welcher entsteht, wenn einer Gerbsäurelösung schwefelsaures Eisenoxid zugesetzt wird, enthält auf 1 Aeq. Eisenoxid 3 At. wasserhaltige Gerbsäure Qt , 3aq (Pelouze). Neutrale gerbsaure Alkalien schlagen aus den Eisenoxidsalzen ein schwarzes Pulver nieder.

Essigsaures Bleioxid wird von Gerbsäure in weissen dicken Flocken niedergeschlagen; der Niederschlag in der Flüssigkeit, welche überschüssiges Bleioxid enthält, eine Zeitlang im Sieden erhalten, wird in ein gelbes sandiges Pulver verwandelt, welches auf 1 At. wasserfreie Gerbsäure 3 At. Bleioxid enthält, worin 3 At. Hydratwasser ersetzt sind durch ihre Aequivalente an Bleioxid. Der Niederschlag, welcher in der Kälte durch Zusatz von Gerbsäure zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxid entsteht, enthält 34,21 p. c. Bleioxid (Berzelius).

Gerbsaures Antimonoxid, $3Qt$, Sb_2O_3 , erhält man durch Fällung einer Brechweinsteinlösung durch Gerbsäure, wobei man einen weissen Niederschlag erhält; die rückständige Flüssigkeit enthält Gerbsäure in einer eigenthümlichen Verbindung mit saurem weinsaurem Kali.

Das Verhalten der Gerbsäure zu Basen bedarf einer neuen und gründlicheren Untersuchung.

Zersetzungsprodukte der Gerbsäure.

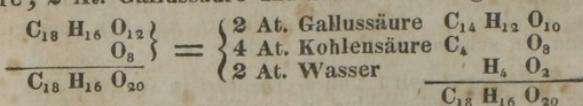
Es ist in dem Vorhergehenden erwähnt worden, dafs die Gerbsäure aus ihren wässerigen Auflösungen durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird und dafs der entstandene Niederschlag in kochender verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, keine Gerbsäure mehr enthält. Die concentrirte Auflösung giebt nach dem Erkalten eine reichliche Menge kristallisirter Gallussäure von dunkelbrauner Farbe. Bei dieser Metamorphose bildet sich kein gasförmiges oder flüchtiges Produkt; ausser der färbenden Substanz hat man neben der Gallussäure keine andere bekannte Verbindung wahrgenommen.

Die Produkte der trocknen Destillation der Gerbsäure, welche identisch sind mit denen der Gallussäure, so wie einige Beobachtungen von Robiquet gaben übrigens der Meinung, dafs Gallussäure in der Gerbsäure fertig gebildet vorhanden sey, einiges Gewicht. Ein wässriger Auszug von Galläpfeln mit Wasser verdünnt, einige Monate sich selbst überlassen, setzt nemlich eine reichliche Menge von kristallisirter Gallussäure ab. Hierbei sind, wie man leicht bemerkt, alle sog. chemischen Einwirkungen ausgeschlossen, und da ein wässriger Auszug von Galläpfeln nur höchst wenig Gallussäure enthält, und die Flüssigkeit nach und nach ihr

Vermögen, den Leim zu fällen, verliert, so kann kein Zweifel darüber obwalten, daß die Gallussäure auch in diesem Fall ein Zersetzungsprodukt der Gerbsäure ist. Es ist in diesem Augenblicke schwierig, wo nicht unmöglich, eine Meinung über den Körper auszusprechen, welcher mit Gallussäure die Gerbsäure constituirt. Nach *Braconnots* Beobachtungen gehen gepulverte mit Wasser angefeuchtete Galläpfel in geistige Gährung über, sie liefern Alkohol und Kohlensäure. Die Entstehung dieser Produkte setzt das Vorhandenseyn von Zucker voraus, den man bis jetzt in den Galläpfeln nicht gefunden hat. Drei Atome Gerbsäure enthalten die Elemente von 6 Atomen Gallussäure und 1 At. Traubenzucker.

Bemerkenswerth bleiben die Beobachtungen von *Chevreul* und *Pelletier*, von denen der letztere gefunden hat, daß Auflösungen von Gallussäure und Gummi mit einander vermischt die Fähigkeit besitzen, den Leim zu fällen, eine Eigenschaft, die jedem dieser Körper für sich allein abgeht.

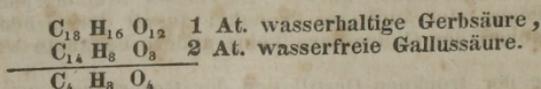
Nach den Beobachtungen von *Pelouze* wird bei der Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure durch die Einwirkung von Sauerstoff auf die wässrige Lösung derselben ein dem Volumen des Sauerstoffgases gleiches Volumen kohlenstoffsaures Gas gebildet; bei dieser Zersetzung können durch das Hinzutreten von 8 Atomen Sauerstoff zu 1 At. Gerbsäure 4 Atome Kohlensäure, 2 At. Gallussäure und 2 At. Wasser gebildet werden.



Nach *Robiquet's* Versuchen geht diese Verwandlung höchst langsam von statten, nach 8 Monaten Aussetzung an die Luft findet sich nur die Hälfte der Gerbsäure in Gallussäure verwandelt. Nach *Erdmann's* Beobachtung erzeugt sich hierbei eine große Menge der sogenannten *Ellagallussäure*. Durch Behandlung der Gerbsäure mit Bleihyperoxid oder Braunstein entsteht, wie oben erwähnt, keine Gallussäure.

Löst man den durch Schwefelsäure gebildeten Niederschlag in reinem Wasser und läßt diese Auflösung an einem warmen Orte in einem verschlossenen Gefäße längere Zeit stehen, so bilden sich in der Flüssigkeit große durchsichtige, wiewohl dunkel gefärbte Kristalle von Gallussäure, nach und nach verliert die Flüssigkeit vollkommen ihr Vermögen, Leimauflösung zu fällen. Die Menge des andern färbenden Produktes dieser Zersetzung ist vergleichungsweise mit der bei Siedhitze entstehenden sehr gering, und man kann wohl daraus schließen, daß sie ein secundäres Zersetzungsprodukt einer an sich farblosen Substanz ist, die hier durch die Wirkung der Schwefelsäure auf die Gerbsäure neben der Gallussäure gebildet wird. Die Schwefelsäure erhält man bei dieser Metamorphose der Gerbsäure unverändert wieder.

Wenn man von 1 At. Gerbsäure die Elemente von 2 At. wasserfreier Gallussäure abzieht, so bleibt eine Verbindung, welche Kohlenstoff und die Elemente des Wassers in den Verhältnissen wie das Essigsäurehydrat enthält.



Essigsäure läßt sich aber unter den durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Gerbsäure gebildeten Zersetzungsprodukten nicht entdecken; nimmt man die Formel $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_4$ dreimal, so erhält man die Zusammensetzung des getrockneten Stärkezuckers; allein dieser Körper läßt sich mit Schwefelsäure von derselben Concentration zum Sieden erhitzen, ohne daß er braun wird und Zersetzung erfährt.

Durch Erwärmung mit überschüssigen Alkalien geht die Verwandlung der Gerbsäure eben so rasch von statten, wie mittelst Schwefelsäure.

Die Frage, ob die Gallussäure fertig gebildet in der Gerbsäure enthalten sey, ist für die Constitution derselben von Interesse; aus dem Angeführten läßt sich diese Praeexistenz aber nicht erschließen, denn eine Annahme dieser Art würde dahin führen, in der Meconsäure Kohlensäure oder Klee-säure, welche durch Säuren und durch wässrige Alkalien mit so großer Leichtigkeit daraus gebildet werden kann, vorzusetzen. Allein eine solche Voraussetzung entbehrt bis jetzt jeder weiteren Begründung.

Gallussäure (*Acidum gallicum*).

Formel der kristallisirten Säure: $C_7H_2O_5 + 3aq = \bar{G} + 3aq$.

Bei 100° getrocknet: $C_7H_2O_5 + 2aq = \bar{G} + 2aq$.

In dem Bleisalz A: $C_7H_2O_5 + aq = \bar{G} + aq$.

In dem Bleisalz B: $C_7H_2O_5 = \bar{G}$.

Von *Scheele* entdeckt. Ist fertig gebildet in den Mangokörnern enthalten. Zersetzungsprodukt der Gerbsäure.

§. 154. *Darstellung*: Eine Auflösung von reiner Gerbsäure oder ein concentrirter Auszug von Galläpfeln mit kaltem Wasser wird mit Schwefelsäure kalt gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgepresst und in diesem Zustande in verdünnte kochende Schwefelsäure (1 Th. auf 2 Th. Wasser) getragen, so lange als er sich darin noch auflöst. Nachdem die Auflösung einige Minuten gekocht hat, läßt man sie ruhig erkalten, reinigt die erhaltenen gefärbten Kristalle von Gallussäure von der beigemischten Schwefelsäure durch neue Kristallisationen, löst die schwarzgefärbten Kristalle in siedendem Wasser, fällt die Auflösung durch essigsaures Bleioxid und zerlegt den gewaschenen Niederschlag, den man in siedendem Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffsäure; das gebildete Schwefelblei vertritt in diesem Fall die Kohle als Entfärbungsmittel.

Eine andere von *Scheele* zuerst angewendete Methode besteht darin, daß man gepulverte Galläpfel mit Wasser befeuchtet in offenen (*Scheele*) oder verschlossenen (*Robiquet*) Gefäßen einige Monate sich selbst überläßt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 25—30° befördert die Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure (*Bracconot*). Die Masse wird nach dieser Zeit ausgepresst und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, wodurch die Gallussäure gelöst wird. Die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle werden durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt.

§. 155. *Eigenschaften*: Die aus Flüssigkeiten, worin sie sich nach und nach bildet, sich absetzende Säure kristallisirt in großen, dicken, zusammengehäuften Säulen; aus der siedenden Auflösung erhält man sie beim Erkalten in feinen seidenartigen Nadeln, von weißer, meistens von schwach gelblicher Farbe; sie ist geruchlos und enthält 9,25 p. c. Wasser, was sie bei 100° verliert. Sie löst sich schwer (in 100 Th. *Bracconot*) kaltem Wasser, in 3 Th. siedendem; die Auflösung schmeckt säuerlich zusammenziehend. Sie ist leicht in Alkohol, schwierig in Aether löslich. Eine Leimauflösung wird durch reine Gallussäure nicht gefällt.

Legt man in eine wässerige Flüssigkeit, welche Gerbsäure und Gallussäure enthält, thierische Haut, so wird die erstere vollständig aufgenommen, während die Gallussäure in der Lösung bleibt. Die wässerige Auflösung erhält sich unverändert bei Abschlufs der Luft, bei Sauerstoffzutritt setzt sich eine schwarzbraune Materie ab, es erzeugt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit färbt sich und schimmelt. Zusatz von Mineralsäuren hindern, Alkalien befördern diese Zersetzung. Sie wird zersetzt durch Chlor; aus Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxid schlägt sie die Metalle regulinisch nieder. Eisenoxidsalze werden davon in der Kälte tief dunkelblau gefärbt, damit erhitzt verliert die Flüssigkeit unter Kohlensäurebildung ihre Farbe, das Eisenoxid findet sich zu Oxidul reducirt. Giefst man eine concentrirte Auflösung von Gallussäure zu einer verdünnten Auflösung von Eisenoxidsalz, so entsteht in der Flüssigkeit ein tief schwarzer Niederschlag, welcher beim Stehenlassen in der Flüssigkeit nach und nach theilweise in Oxidulsalz übergeht. Eine Auflösung von Eisenoxiduloxid giebt mit Gallussäure einen tief schwarzen Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit keine Veränderung erfährt.

Die kristallisirte Gallussäure löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure, bei 140° anfänglich mit schwach gelblicher, später mit carminrother Farbe. Läßt man sie bei diesem Zeitpunkte erkalten und gießt die Mischung in kaltes Wasser, so entsteht ein häufiger rothbrauner kristallinischer Niederschlag, welcher keine Schwefelsäure enthält und bei 120° 10 p. c. Wasser verliert. Diese Materie ist Gallussäure, welche 1 At. Kristallwasser und 1 At. Hydratwasser verloren hat; ihre Formel ist im getrockneten Zustande $C_6H_4O_6$ (Robiquet). Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, sie löst sich in Alkalien mit Leichtigkeit, in dieser Auflösung sieht man gefärbte leichtlösliche Kristalle entstehen, wenn sie der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt wird; sie verbindet sich mit organischen Stoffen, denen sie bei Anwendung ähnlicher Beizmittel dieselben Nuancen ertheilt wie Krapp (Robiquet); beim trocknen Erhitzen zerlegt sie sich unter Bildung von kleinen prismatischen Kristallen von zinnoberothlicher Farbe. Erhitzt man kristallisirte Gallussäure in einer Auflösung von Chlorcalcium in Wasser (2 Chlorcalcium in 5 Wasser), so löst sie sich unter Kohlensäureentwicklung auf, beim Erhitzen auf 120—123° schlägt sich ein körniges gelbliches Pulver nieder, welches unter dem Vergrößerungsglase aus durchscheinenden Polyedern zu bestehen scheint. Diese Kristalle röthen blaue Pflanzenfarben; auf Papier gelegt färben sich die berührten Stellen mit der Zeit schwarz, bei 20—30° getrocknet lassen sie sich ohne Veränderung aufbewahren. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt. (Robiquet.)

Durch den Einfluß der Wärme wird die Gallussäure zersetzt in Kohlensäure, Pyrogallussäure und in Melangallussäure.

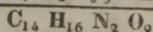
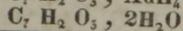
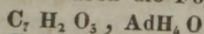
Gallussaure Salze.

Durch die Verbindung der Gallussäure mit den Basen entstehen die gallussaurigen Salze. Alle gallussaurigen Salze sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie sich bei Gegenwart von überschüssigen Alkalien unter Sauerstoffabsorbition zerlegen. Die Zerlegung trifft die durch das Alkali aufgenommene Gallussäure, welche hierbei theils in Kohlensäure, theils in eine braune in Wasser unlösliche Materie verwandelt wird. Setzt man einer Flüssigkeit, welche eine alkalische Reaction besitzt, eine geringe Menge Gallussäure zu, so ertheilt die Gallussäure bei ihrem Uebergange in die braune Materie der Flüssigkeit eine gelbe, grüne, rothe, zuletzt eine braune beinahe schwarze Farbe. Wird die alkalische Reaction durch Kali oder Natron verursacht, so bleibt die Flüssigkeit klar, bei Vorhandenseyn von Kalk oder Bittererde trübt sie sich und es entsteht ein schwarz gefärbter Niederschlag. Bei Mineralwassern, welche kohlen-saure Bittererde oder Kalk aufgelöst in Kohlensäure enthalten, bleibt diese Reaction selbst dann nicht aus, wenn sie nach anhaltendem Sieden mit

Gallussäure versetzt werden. Täuschungen, wonach man diese Färbung einem aufgelösten Metalloxid zuschrieb, sind vorgekommen. Welches die Zersetzungsprodukte sind, die jeder der erwähnten Farbennüancen angehören, ist nicht untersucht.

Man kennt mit Gewißheit nur die Zusammensetzung des sauren gallussauren Ammoniaks und der Bleioxidsalze.

Gallussaures Ammoniak, saures, entsteht, wenn kristallisirte Gallussäure zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt und an der Luft oder bei gelinder Wärme zur Kristallisation gebracht wird; es kristallisirt in kurzen, schwach gelblichen Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich, bei 100° verlieren die Kristalle nichts an ihrem Gewichte; seine Zusammensetzung wird durch die Formel



ausgedrückt.

Gallussaures Bleioxid, einbasisches. Setzt man einer wässerigen warmen Auflösung von Gallussäure essigsäures Bleioxid zu, so daß erstere im Ueberschuß vorhanden ist, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich beim Stehenlassen in der Flüssigkeit in ein graues glänzend kristallinisches Pulver verwandelt. Bei 100° getrocknet enthält dieses Salz $2\text{C}_7 \text{H}_2 \text{O}_3, \text{PbO}$, H_2O + aq. Es enthält in 100 Theilen 58,874 Bleioxid und verliert bei 100° 1 At. Wasser.

Gallussaures Bleioxid, zweibasisches. In eine kochende Auflösung von neutralem essigsäurem Bleioxid gießt man eine Lösung von Gallussäure, es entsteht bei Gegenwart von überschüssigem essigsäurem Bleioxid ein flockiger weißer Niederschlag, welcher beim Kochen grau und kristallinisch wird; seine Formel ist $\text{C}_7 \text{H}_2 \text{O}_3, 2\text{PbO}$; er enthält in 100 Th. 76,70 Bleioxid.

Von den übrigen gallussauren Salzen ist das gallussaure Aethyloxid noch nicht dargestellt. *Gallussaures Kali, Natron, Manganoxidul, Eisenoxidul, Zink-, Kobalt- und Nickeloxid* sind löslich, die übrigen sind unlöslich.

Zersetzungsprodukte der Gerbe- und Gallussäure durch die Wärme.

Unterwirft man Gerbesäure bei raschem Feuer der trocknen Destillation, so schmilzt sie unter heftigem Aufblähen zu einer schwarzen syrupdicken Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme und bei Abnahme der Gasentwicklung fest wird. Die flüchtigen Produkte dieser Destillation sind Kohlensäure, Wasser und eine kristallinische, leicht schmelzbare Materie, welche man früher für reine Gallussäure hielt, die aber, als Zersetzungsprodukt der eigentlichen Gallussäure von *Pelouze* erkannt, den Namen *Pyrogallussäure* erhalten hat.

Der feste Rückstand in der Retorte löst sich in Alkalien mit tief braunschwarzer Farbe und wird aus diesen Auflösungen als schwarzes Pulver gefällt; es ist dies der Körper, den *Pelouze* *Metagallussäure*, *Berzelius* *Melangallussäure* genannt hat.

Wenn man die Gallussäure längere Zeit einer Temperatur von 210° aussetzt, so wird sie in ein graues Pulver verwandelt, welches sich im Wasser vertheilt und nach und nach eine beträchtliche Menge davon verschluckt. In heißem Wasser löst es sich ohne Rückstand und giebt beim Erkalten röthlich gefärbte Kristalle von zusammenziehendem Geschmack. Bei 225 — 230° schmilzt die trockne Gallussäure, es bleibt in der Retorte eine glänzende schwärzliche Masse, die sich beinahe ganz in kaltem

Wasser löst; die Auflösung besitzt einen Geschmack wie Catechu und schlägt eine Leimauflösung sehr reichlich nieder. Von der Gerbsäure unterscheidet sich diese Substanz durch ihre Farbe und insofern sie organische Basen aus ihren Auflösungen nicht fällt. Bei einer noch höheren Temperatur bleibt ein Rückstand, der sich theilweise im Wasser löst, und zuletzt eine im Wasser ganz unlösliche Portion, welche Metagallussäure ist. Die flüchtigen Produkte der trocknen Destillation der Gallussäure sind ebenfalls, wie bei der Gerbsäure, Kohlensäure, Wasser und Pyrogallussäure.

Pyrogallussäure.

In der einfachsten Form wird die Zusammensetzung dieser Säure durch die Formel $C_2 H_2 O$ ausgedrückt; es ist unentschieden, ob das Aequivalent derselben durch die Formel $C_6 H_6 O_3$ oder durch $C_8 H_8 O_4$ ausgedrückt werden muß.

Zersetzungsprodukt der Gerbsäure und Gallussäure durch die Wärme. Von Scheele entdeckt. *Darstellung:* Man erhitzt trockne Gerbsäure oder Gallussäure in einer Retorte bei raschem Feuer über einer Weingeistlampe bis zur Erscheinung gefärbter brenzlicher Produkte, sammelt die im Halse und der Vorlage befindlichen Kristalle und unterwirft sie zur weiteren Reinigung einer neuen Sublimation bei gelinder Wärme.

Eigenschaften: Länge, glänzende, weiße Blätter oder Nadeln, von bitterem, etwas zusammenziehendem Geschmack, röthet nicht das Lackmuspapier, schmilzt bei 115° , siedet bei 210° und sublimirt ohne Veränderung. Schnell und rasch über 250° erhitzt schwärzt sie sich, sie zerlegt sich in Wasser und Metagallussäure, bei höherer Temperatur zerlegt sich die letztere in Kohle und brenzliche Produkte. Die Pyrogallussäure löst sich in $2\frac{1}{4}$ Wasser bei 13° , die Auflösung kann an der Luft nicht ohne Veränderung abgedampft werden; sie färbt sich unter Sauerstoffaufnahme und setzt ein braunes Pulver ab; sie ist in Alkohol und Aether und concentrirter Schwefelsäure, in letzterer ohne Färbung, löslich, die wässrige Auflösung schlägt aus löslichen Gold-, Silber- und Quecksilberverbindungen diese Metalle regulinisch nieder.

Eisenoxidsalzen ertheilt sie eine schwarzblaue Farbe. Eisenoxidsalze werden davon ohne Entwicklung von Kohlensäure zu Eisenoxidsalzen reducirt, wobei sich die Flüssigkeit rothbraun färbt.

Setzt man ein Eisenoxidsalz zu einem Ueberschuss von Pyrogallussäurelösung, so nimmt die Flüssigkeit eine blauschwarze Farbe an, welche dem gebildeten Oxidulsalz angehört.

Wird die braune Flüssigkeit, die man durch Zusatz von Pyrogallussäure in überschüssiges schwefelsaures Eisenoxidsalz erhält, abgedampft, so kristallisirt schwefelsaures Eisenoxidul. Fällt man den Rest dieses Salzes durch Alkohol aus der Auflösung heraus, so bleibt Schwefelsäure und die braune Substanz in der Flüssigkeit zurück; die letztere ist eisenfrei, sie besitzt einen zusammenziehenden Geschmack und die Fähigkeit Leimauflösung zu fällen. (Da die Eisenoxidsalze bei Gegenwart von organischen Materien nicht durch Alkalien fällbar sind und hieraus auf die Abwesenheit von überschüssigem Eisenoxid in der Lösung vielleicht geschlossen worden ist, so gehört möglicher Weise der Geschmack und die Fähigkeit, Leimauflösung zu fällen, einem Eisenoxidsalz an.) Ueber die eigentliche Natur der Pyrogallussäure ist man nicht im Klaren; obwohl sie nach Einigen eine schwach saure Reaction besitzt, so weiß man von ihren Eigenschaften als Säure wenig mehr, als daß sie einige Metallsalze fällt; sie steht zu der Gallussäure in einer ähnlichen Beziehung wie das Aceton zur Essigsäure.

Pyrogallussaure Salze.

Von den Verbindungen der Pyrogallussäure mit Basen ist das Bleisalz von Berzelius, Pelouze und Campbell untersucht worden. Nach Berzelius und Pelouze ist der Niederschlag, welcher durch eine Auflösung von Pyro-

gallussäure in essigsäurem Bleioxid hervorgebracht wird, nach der Formel $C_6 H_6 O_3 + PbO$, nach *Campbell* nach der Formel $C_8 H_8 O_4$, PbO zusammengesetzt; man weiß von diesen Salzen wenig mehr, als dafs die Salze mit alkalischer Basis löslich, die andern mehrentheils unlöslich sind.

Bei Gegenwart von überschüssigen Alkalien erleiden alle pyrogallussäuren Salze unter Sauerstoffabsorption eine ähnliche Zersetzung wie die gallussäuren; unter Kohlensäurebildung färbt sich die alkalische Flüssigkeit.

Eine bis zur Neutralisation mit Kali versetzte Auflösung von Pyrogallussäure schlägt Eisenoxidsalze tief blau, Eisenoxidsalze schwarzblau nieder. Die freie Säure mit Eisenoxidhydrat zusammengebracht vereinigt sich damit zu einer blauen zum Theil löslichen Verbindung.

Metagallussäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_6 H_4 O_2$ (*Pelouze*).

Wahrscheinliches Atomgewicht: $C_{12} H_6 O_3 + aq.$

Zersetzungsprodukt der Gerbsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure durch Wärme.

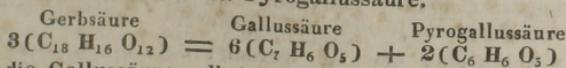
Darstellung: Man erhält diese Materie, wenn Gerbsäure oder Gallussäure einer Temperatur von 250° in einem Oelbade ausgesetzt werden, wo nach Entfernung der flüchtigen Produkte in der Retorte eine schwarze glänzende Substanz bleibt, welche die Metagallussäure darstellt. Durch Auflösung in wässerigen Alkalien und Fällung mit einer Säure erhält man sie rein.

Eigenschaften: Schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in kaustischen Alkalien und daraus unverändert fällbar durch Säuren; zersetzt in der Hitze die kohlen-säuren Alkalien, nicht die kohlen-säuren Erden. Die löslichen Verbindungen mit Alkalien besitzen eine tief schwarze Farbe; Bleioxid- und Silberoxidsalze werden von den metagallussäuren Alkalien schwarz gefällt. Der Silberniederschlag ist nach der Formel $C_{12} H_6 O_3$, AgO zusammengesetzt. (*Pelouze*.)

Ueber die Zersetzung der Gerb- und Gallussäure in der Wärme.

Gerb- und Gallussäure, obwohl sehr verschieden in den relativen Mengen ihrer Bestandtheile, liefern nichtsdestoweniger durch den Einfluss einer höheren Temperatur einerlei Produkte. *Metagallussäure*, *Pyrogallussäure*, *Wasser* und *Kohlensäure* in ungleichen Verhältnissen werden bei beiden gebildet. Die Gerbsäure hinterlässt eine reichlichere Menge Metagallussäure als die Gallussäure, die Pyrogallussäure zerfällt in Metagallussäure und Wasser, ohne dafs sich Kohlensäure oder ein anderes Zersetzungsprodukt bildet. Es ist leicht, diese verschiedenen Produkte aus den Formeln zu entwickeln, welche man angenommen hat, um die Zusammensetzung dieser Körper auszudrücken, obwohl der Vorgang der Natur der Sache und der Mannigfaltigkeit der Produkte nach nicht sehr einfach seyn kann.

Die Gerbsäure löst sich als eine Verbindung von Gallussäure mit Pyrogallussäure betrachten. Drei Atome der ersteren enthalten die Elemente von 6 At. Gallussäure und 2 At. Pyrogallussäure.



Da nun die Gallussäure selbst die Elemente von Kohlensäure und Pyrogallussäure, oder von Kohlensäure, Metagallussäure und Wasser enthält, so genügen diese Betrachtungen, um sich Rechenschaft über die Bildung dieser Produkte zu geben. Die Menge von dem einen oder andern derselben wechselt je nach der Temperatur und schnelleren oder langsameren Erhitzung; bei sehr rasch geführter Destillation erhält man z. B. aus der Gallussäure nahe an 50 p. c. Pyrogallussäure und etwa 20 p. c. Metagallussäure (*Robiquet*), bei langsamer und lange dauernder Einwirkung der Wärme geht eine gröfsere Menge Pyrogallussäure in Metagal-

lussäure über. Die Ursache, daß die angeführte Zersetzungsweise durch eine einfache Formel nicht darstellbar ist, daß es also nur höchst selten gelingt, die Gallussäure grade auf in Kohlensäure und Pyrogallussäure zerfallen zu machen, beruht, wie man leicht bemerkt, auf der weiteren oder gleichzeitigen Zersetzung, welche die Pyrogallussäure durch die Einwirkung der Wärme erfährt. In demselben Grade, als die Zersetzung der Gerbsäure oder Gallussäure vorwärts schreitet, ändert sich, wie sich von selbst versteht, die Natur des in der Retorte bleibenden Rückstandes. Im Anfang ist er bei der Gallussäure braun, aber im Wasser noch löslich, später besteht er aus einem Gemenge von einem löslichen und unlöslichen schwarzbraunen Körper, zu Ende der Zersetzung ist er im Wasser vollkommen unlöslich, er ist in diesem Zustande in Metagallussäure übergegangen.

Aus dem Vorhergegangenen ergibt sich unzweifelhaft, daß Gallussäure, Gerbsäure und Pyrogallussäure in einer innigen Beziehung zu einander stehen. Die drei Substanzen besitzen auf Eisensalze eine wenig abweichende Reaction, in welcher Form aber die Kohlensäure und Pyrogallussäure in der Gallussäure und Gerbsäure vorhanden sind, darüber müssen weitere Untersuchungen Aufklärung verschaffen.

Galläpfel. — Galläpfeltinktur. — Ellagallussäure.

Durch den Stich eines Insektes (*Cynips Gallae tinctoriae Olivieri*) entstehen auf den Blättern aller Eichenarten die sogenannten *Galläpfel*. Das Weibchen dieses Insektes durchbohrt mit dem Legestachel die Rinde des Blattstiels und legt seine Eier hinein, um welche sich bald ein Auswuchs bildet, der sie vollkommen einschließt. Die besten Galläpfel liefert die *Quercus infectoria Oliv.*, welche in Kleinasien in bergigen Gegenden häufig vorkommt. Sie enthalten 30—50 p. c. im Wasser lösliche Materie, deren Hauptmasse aus *Gerbsäure* besteht.

Unter *Galläpfeltinktur* versteht man den wässerigen oder geistigen Auszug der Galläpfel, welcher stets gefärbt, je nach seiner längeren oder kürzeren Berührung mit der Luft oder nach längerem Stehen der wässerigen Auflösung bei Abschlufs der Luft, wechselnde Mengen von Gerbsäure und Gallussäure enthält. Dieser Auszug dient als Reagens auf Metallsalze und auf organische Basen; mit vielen der ersteren giebt er gefärbte, mit den andern farblose Niederschläge.

Manganoxidul-, *Eisenoxidul-*, *Zinkoxid-*, *Cadmiumoxid-Salze* werden von Galläpfelinfusion nicht gefällt, die Salze des *Eisenoxids* werden dunkelviolett-schwarz, des *Zinnoxids* gelblich, des *Nickeloxids* gelbgrünlich, *Kobaltoxid* weißgelblich, *Ceriumoxid* gelblich, *Kupferoxid* grau, *Titansäure* roth, *Telluroxid* gelblich, *Antimonoxid* weiß, *Chromoxid* braun, *Tantaloxid* rothgelb, *Molybdänoxid* braun, *Bleioxid* weiß, *Uranoxid* rothbraun, *Wismuthoxid* röthlich, *Silberoxid* schmutziggelb, *Platinoxid* dunkelgrün, *Goldoxid* braun, *Osmiumoxid* violett gefallt.

Frischbereitete Galläpfelinfusion schlägt *Cinchonin-*, *Chinin-*, *Bruccin-*, *Strychnin-*, *Codein-*, *Narcotin-* und *Morphin-Salze* weiß nieder, diese Niederschläge sind löslich in Essigsäure.

Es ist schon früher erwähnt worden, daß die wässrige Galläpfelinfusion, in verschlossenen oder der Luft ausgesetzten Gefäßen aufbewahrt, nach und nach ihre Fähigkeit, die thierische Gallerte zu fällen, verliert, und daß bei diesem Zeitpunkte die Flüssigkeit eine reichliche Menge Gallussäure enthält; sie setzt sich in concentrirten Lösungen kristallmisch ab und ist stets mit einem grauen Pulver gemengt, von dem man sie durch siedendes Wasser befreien kann.

Chevreul beobachtete, daß das ebenerwähnte graue Pulver sich in Alkalien löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird, er gab ihm den Namen *Acide ellagique*, den wir mit *Ellagallussäure* wiedergeben.

Braconnot zeigte später, daß sich diese Materie in größerer Menge bildet, wenn man gepulverte Galläpfel schwach befeuchtet in gelinder Wärme erhält, wobei man deutlich eine Reaction wie bei der geistigen Gährung wahrnimmt. Wird der Brei mit heissem Wasser ausgezogen und durch Leinwand ausgepreßt, so fließt eine trübe Flüssigkeit ab. Die trübende Materie ist Ellagallussäure; man löst in Kalilauge auf, filtrirt und läßt die klare kaum alkalisch reagirende Flüssigkeit an der Luft verdampfen, wo sich eine kalihaltige Verbindung in perlmutterglänzenden Schuppen abscheidet, welche nicht in reinem Wasser, aber in überschüssigem kaustischem Kali löslich sind. Aus diesen Kristallen erhält man durch Behandlung mit einer Säure, welche das Kali auszieht, reine Ellagallussäure; sie stellt ein bräunlichweißes geschmackloses Pulver dar, welches das Lackmus nicht röthet und die Kohlensäure aus kohlensauen Alkalien nicht austreibt; sie löst sich nicht in Ammoniak, verbindet sich aber damit zu einem unauflöselichen Pulver; mit Kalkwasser digerirt entzieht sie diesem den Kalk. Ueber ihre chemische Natur weiß man, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, sehr wenig. Nach der Untersuchung von *Pelouze* besitzt diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die getrocknete Gallussäure, $C_7H_6O_5$, sie verliert bei $100 - 120^\circ$ 1 At. Wasser und wird zu $C_7H_4O_5$. Von der Materie, welche von *Robiquet* durch Behandlung der Gallussäure mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt wurde und die eine vollkommen gleiche Zusammensetzung besitzt, unterscheidet sie sich wesentlich durch ihre Farbe und durch die Unlöslichkeit ihrer Verbindung mit Kali. Trocken erhitzt liefert die Ellagallussäure einen grünlichgelben Dampf, der sich zu grünlichgelben durchsichtigen Nadeln verdichtet. Diese Kristalle hinterlassen durch partielle Zersetzung bei neuer Sublimation Kohle, sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure und sind daraus fällbar durch Wasser, sie lösen sich in Alkalien und werden durch Säuren daraus wieder gefällt, sie sind nicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Mit Salpetersäure gelinde erwärmt löst sich die Ellagallussäure mit blutrother Farbe; damit anhaltend erhitzt wird sie vollkommen zerstört und man erhält Oxalsäure.

Durch theilweise Auflösung der (unreinen?) Ellagallussäure in Alkohol (au moyen du digesteur destillatoire) zerlegte sie *Chevreul* in Gallussäure, einen gelben und rothen Farbstoff, eine stickstoffhaltige Materie und 1,14 p. c. Kalk und Eisen. *Grischon* fand die Ellagallussäure in der Tormentillwurzel.

Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung, welche der Gerbsäure in ihrem Verhalten ähnlich sind.

Die *Chinarinden*, das im Handel vorkommende *Catechu* und sogenannte *Kinogummi*, die Rinden der *Tannen* und *Fichten* und viele andere Pflanzenstoffe enthalten mit der Gerbsäure verwandte Substanzen, insofern sie einen rein zusammenziehenden Geschmack und die Fähigkeit besitzen, sich mit thierischer Haut zu verbinden und Leimlösung in dicken Flocken zu fällen; sie unterscheiden sich aber von der eigentlichen Gerbsäure durch die größere Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Mineralsäuren und durch ihre Eigenschaft, Eisenoxidsalze nicht violett-schwarz, sondern tief dunkelgrün zu färben oder grau zu fällen, daher der Name *eisengrünender* und *eisengraufällender Gerbstoff*, mit dem man alle diese Substanzen zusammen bezeichnet hat. Gerbsäure, welche *Eisenoxidsalze violett-schwarz* färbt und fällt, ist in den folgenden in der Medicin gebräuchlichen Pflanzen enthalten: *Iris Pseud-Acorus*, *Sanguisorba officinalis*, Trauben-Kerne (von *Vitis vinifera*) *Rhusarten*, *Polygonum Bistorta*, *Arbutus Uva ursi*, *Myrobalani*, *Saxifraga crassifolia*, *Spiraea Filipendula*, *Lythrum Salicaria*, *Punica Granatum*, *Potentilla*-, *Geum*- und *Fragaria*-Arten, *Rosa*, *Thea*, *Nymphaea*, *Paeonia*, *Geranium sanguineum*, *Ervum Lens*, *Cynomorium coccineum*, *Alnus glutinosa*, besonders *Quercus*-Arten (*Galläpfel*), *Poterium Sanguisorba*. Der wässerige Auszug der folgenden

Pflanzen färbt *Eisenoxydsalze grün*: *Salvia*, *Veronica*, *Succisa pratensis*, *Asperula odorata*, *Alchemilla*, *Pulmonaria*, *Symphitum off.*, *Anagallis*, *Vinca minor*, ächte *Chinarinden*, *Kino*, *Kaffee*, *Ulmus campestris*, *Sanicula europaea*, *Drosera rotundifolia*, *Rumex*-Arten, *Aesculus Hippocastanum*, *Vaccinium Vitis idaea*, *Cinnamomum*, *Rhabarber*, *Rhododendron*, *Ledum palustre*, *Pyrola*, *Alcornoque (cort.)*, *Agrimonia Eupatoria*, *Spiraea Aruncus* und *Ulmaria*, *Pyrus Malus (cort.)*, *Tormentilla*, *Tiliae (flores)*, *Delphinium Consolida (flores)*, *Aconitum*, *Pulsatilla*, *Clematis*, viele *Lippenblumen*, als: *Ocymum*, *Prunella*, *Melissa*, *Thymus*, *Scutellaria*, *Ajuga*, *Teucrium*, *Origanum*, *Hyssopus*, *Mentha*, *Lamium*, *Glechoma*, *Stachys*, *Ballota*, *Betonica*, *Marrubium u. a.*; *Euphrasia*, *Barbarea*, *Sisymbrium*, *Geranium robertianum*, *Althaea off.*, *Catechu*, *Kino*, *Cortex adstringens brasiliensis*, und mehrere andere *Leguminosen*, als: *Ononis*, *Genista*, *Colutea u. s. w.*; *Hypericum perforatum*, *Serratula tinctoria*, und mehrere Pflanzen mit zusammengesetzten Blumen, wie *Eupatorium cannabinum*, *Tussilago*, *Tanacetum*, *Artemisia*, *Erigeron*, *Conyza squarrosa*, *Inula*, *Solidago Virgaurea*, *Arnica*, *Achillea*, *Hieracium*, *Lactuca*, *Lapsana*, *Betula alba*, *Populus*; mehrere *Farrenkräuter*, als: *Polypodium*, *Aspidium*, *Adiantum*. Die folgenden enthalten *eisengrau fällende Gerbsäure*: *Verbera off.*, *Ratanhia*, *Artemisia vulg.* und *Absinthium*, *Bellis*, *Matricaria*, *Calendula*, *Urtica dioica*. — Ob jedoch alle hier genannte Pflanzen, welche auf angezeigte Art reagiren, wirklich Gerbstoff enthalten, müssen weitere Versuche entscheiden.

Auf die verschiedenen Reactionen der adstringirenden Pflanzenauszüge gegen *Eisenoxydsalze* war man schon frühe aufmerksam, und hielt diejenigen, welche eine andere Reaction gaben, unter sich verschieden. Mit diesen verschiedenen Eigenschaften des unreinen Gerbstoffs ist auch in der Regel ein etwas abweichender Geschmack verbunden. So schmeckt der Gerbstoff der Eiche stark und sehr widerlich zusammenziehend; der sogenannte eisengrünende der China, des *Catechu's* u. s. w. minder unangenehm, mehr rein herb (übrigens auch nach den Pflanzen abweichend), und der eisengraufällende der *Ratanhia* am mindesten widerlich herb, zugleich bitter. Ferner lehrte die Erfahrung, das Pflanzen, welche eisensbläuenden Gerbstoff enthalten, anders wirken als solche, die eisengrünenden enthalten. *Galläpfel*, *Eichenrinde* wirken heftiger und werden viel weniger leicht ertragen als *Catechu*, *Kino*; noch milder ist *Ratanhia*, die am leichtesten vertragen wird. Man schloß darum auch aus diesem verschiedenen Verhalten auf verschiedene Arten von Gerbstoff. — Indessen lehrten Erfahrungen von *Geiger*, das wenigstens die Reaction auf *Eisenoxydsalze* nichts entscheide, indem auf Zusatz von Säuren eisensbläuender gleichsam in eisengrünenden umgewandelt wird, (*Gallustinktur*, in Verbindung mit *Weinsäure* u. s. w., schlägt *Eisenoxydsalze grün* nieder) und umgekehrt eisengrün- und eisengrau-fällender Gerbstoff durch Abstumpfung der Säuren in eisensbläuenden umgewandelt wird (*Catechu*-, *Kino*-, *China*-, *Weidenrinde*-, *Ratanhia*-Auszug u. s. w., die mit *Eisenoxydsalzen* grüne Verbindungen gebildet haben, verwandeln die grüne Farbe unter starker Verdunklung in blau um, durch Zusatz von kohlensaurem Kalk-haltigen Pumpwasser; sehr geringe Mengen Kalkwasser, *Kali*, *Ammoniak* u. s. w. bewirken dasselbe. Digerirt man die Auszüge mit *Eisenfeile*, so fällen sie, wie schon *Wattl* beobachtete, sämmtlich die *Eisenoxydsalze* blauschwarz.) Es schien, das die grüne (und graue) Reaction des Gerbstoffs wenigstens größentheils von der Gegenwart freier Säure abhängt, und das aller Gerbstoff im reinsten Zustande identisch sey, und es erklärte sich hiernach auch das Vorkommen (sogenannter) verschiedener Arten in derselben Pflanze, z. B. in der Wurzel von *Potentilla argentea* und *anserina* ist eisensbläuender, in dem Kraut eisengrünender, eben so in den Blättern von *Alnus glutinosa* der bläuende, in der Rinde der grüne gefunden worden. Auch kann wohl in derselben Pflanzentheile einmal eisengrünender, ein andermal eisensbläuender Gerbstoff gefunden werden, und die (zum Theil) verschiedene medicinische Wirksamkeit Gerbstoff-haltiger Pflanzen möchte wohl mit von der grössern oder

geringern Reichhaltigkeit derselben an Gerbestoff oder von andern Theilen abzuleiten seyn; da auch Pflanzen, welche denselben (eisenbläuenden u. s. w.) Gerbestoff enthalten, oft sehr verschieden wirken (*Quercus*, *Geum urbantum* u. s. w. — Vergl. hierüber *Geiger's* Erfahrungen im Magazin für Pharmacie Bd. 25. Heft 1 u. 3.). *Berzelius* zeigte später, dafs die grüne Farbe, welche der schwarzblaue Niederschlag von gerbestoffhaltigem Eisenoxid aus Gallustinktur auf Zusatz von Weinsteinssäure annimmt, von gelbem weinsteinsäuren Eisenoxid herrührt, und er konnte die grüne Farbe des Chinagerbestoff-Eisenoxids nicht in blau umändern (vergl. hierüber Magazin für Pharm. Bd. 31. S. 262.).

Catechu.

Unter dem Namen *Catechu* kommt im Handel das wässerige trockne Extract der *Acacia sive Mimosa Catechu* (*Willden.*) in braunen viereckigen Stücken vor, welche einen stark zusammenziehenden, bittern, hintennach schwach süßlichen Geschmack besitzen. Dieses Extract enthält eine beträchtliche Menge mit kaltem Wasser ausziehbarer Gerbsäure, sehr wenig in ihren Eigenschaften von der aus den Galläpfeln abweichend. Man erhält sie nach *Berzelius* rein, wenn ein concentrirter kalter Auszug mit Schwefelsäure gefällt, der erhaltene Brei mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, zwischen Papier gepreßt und alsdann noch feucht in heissem Wasser gelöst wird. Digerirt man nun die Flüssigkeit mit feingeriebenem kohlen-sauren Bleioxid, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und Barytsalze davon nicht mehr gefällt werden, so ist die aufgelöste Gerbsäure rein. Durch Abdampfen der kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit im leeren Raume erhält man eine durchsichtige, zusammenziehende, nicht kristallinische Masse, welche im Wasser und Alkohol leichtlöslich ist und im Uebrigen die Eigenschaften der Eichengerbsäure besitzt. An der Luft färbt sich die wässerige Lösung roth, schneller beim Erhitzen derselben; sie verliert beim Abdampfen an der Luft, indem die Farbe zunimmt, ihre Wiederauflöslichkeit im Wasser. Trocken erhitzt wird sie zersetzt, ohne dafs man übrigens hierbei ähnliche Produkte wie bei der Eichengerbsäure wahrgenommen hat. Ihr Verhalten in der Hitze so wie gegen Alkalien und Säuren bedarf einer genaueren Untersuchung.

Catechin.

Der in kaltem Wasser unlösliche Theil des Catechu enthält eine eigenthümliche Materie, das *Catechin* (Tanningensäure, Catechusäure), welche die Fähigkeit besitzt, mit Bleioxid eine Verbindung einzugehen. Sie ist von *Büchner* entdeckt worden. Sie läßt sich leicht durch heifses Wasser oder warmen Alkohol aus dem Rückstand ausziehen. Dieser Auszug ist stets gefärbt und kann von den färbenden Theilen leicht durch Behandlung der kochenden Flüssigkeit mit essigsäurem Bleioxid befreit werden. Man setzt so lange von diesem Salze zu, bis die Flüssigkeit fast wasserhell erscheint, scheidet alsdann durch Zusatz von schwefelsäurem Natron das in der Flüssigkeit enthaltene Blei ab und läßt nach Absonderung des Niederschlags die klare Flüssigkeit erkalten, wo nach mehreren Stunden das *Catechin* kristallisirt (*Winkler*). Man kann es zur weiteren Reinigung in kochendem Wasser lösen, die Auflösung durch basisch essigsäures Bleioxid vollkommen fällen und aus dem Niederschlag durch Vertheilung desselben in warmem Wasser und Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoffsäure das *Catechin* abscheiden; durch das gebildete Schwefelblei wird es vollkommen entfärbt. Das zum Filtriren dienende Papier muß durch Salzsäure vollkommen ausgewaschen werden, indem sich durch Berührung mit Kalk, Eisen oder einer Base das Catechin bei Zutritt der Luft färbt.

Das Catechin stellt ein äusserst feines, aus kleinen seidenglänzenden Nadeln bestehendes weißes Pulver dar, welches bei gelinder Erwärmung zu einer öartigen Flüssigkeit schmilzt und bei höherer Temperatur leicht braun gefärbt und zerlegt wird. Bis zum Braunwerden erhitzt soll es

nach *Büchner* in Gerbsäure verwandelt werden. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer (nach *Büchner* in 16000 Theilen), in heissem sehr leicht löslich. Die gesättigte warme Lösung gerinnt beim Erkalten zu einem dicken Kristallbrei. Es löst sich in 2—3 Th. heissem und in 6 Th. kaltem Alkohol, in 7—8 Th. kochendem und 120 Th. kaltem Aether. Die wässrige Lösung besitzt eine schwach saure Reaction auf Lackmus; sie zerlegt nicht die kohlen-sauren Alkalien und geht in trockenem Zustande eine Verbindung ein mit Ammoniakgas, welches im leeren Raume sich wieder davon trennt (*Svanberg*). Bleibt die Auflösung in kaltem Wasser mehrere Wochen an der Luft sich selbst überlassen, so trocknet sie bei dem Abdampfen in der Wärme zu einer rothen gesprungenen Masse ein, die sich mit Leichtigkeit wieder im Wasser löst. *Eisenoxidsalze* werden durch die Auflösung des Catechins intensiv grün gefärbt, essigsäures Bleioxid und Sublimatlösung werden davon gefällt, bei Zusatz von Ammoniak schlägt das Catechin das salpetersaure Silberoxid schwarz metallisch nieder; Kalkwasser wird davon nicht getrübt, es hebt seine alkalischen Eigenschaften nicht auf (*Büchner*); nach *Svanberg* schlägt es den essigsäuren Kalk nieder. Leim- und Stärkelösung, Chinin-, Morphinsalze und Brechweinstein werden davon nicht gefällt. Nach der Analyse von *Svanberg*, welche der Bestätigung bedarf, enthält das Catechin in 100 Theilen 62,53 Kohlenstoff, 4,72 Wasserstoff, 32,75 Sauerstoff, wonach er die Formel $C_{13}H_{12}O_6$ berechnet; nach der letzteren würde es 62,94 Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff, 32,95 Sauerstoff enthalten.

Durch Behandlung mit reinen oder kohlen-sauren Alkalien färbt sich das Catechin bei Gegenwart von Luft unter Sauerstoffabsorption, es entstehen bei Anwendungen der ersteren schwarze, bei dem kohlen-sauren Kali rothe Lösungen. Es sind dies nach *Svanberg* Verbindungen des Alkali's mit neuen durch die Zersetzung des Catechins gebildeten Säuren; die eine nennt er *Japonsäure*, die andere *Rubinsäure*.

Die Japonsäure erhält man nach *Svanberg*, wenn man Catechin in überschüssiger Kalilauge auflöst, die Auflösung an der Luft mehrere Tage in gelinder Wärme stehen läßt, sodann mit Essigsäure übersättigt und zur Trockne abdampft. Der trockne Rückstand enthält saures japonsäures Kali, von schwarzer Farbe und essigsäures Kali, welches letztere durch Waschen mit Weingeist entfernt wird. Das in Alkohol unlösliche saure japonsäure Kali löst man in heissem Wasser und fällt die Japonsäure aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure.

In trockenem Zustande stellt die Japonsäure ein schwarzes Pulver dar, frisch niedergeschlagen und feucht löst sie sich in heissem Wasser und setzt sich daraus in schwarzen Körnern nach dem Erkalten wieder ab; sie löst sich in Alkalien, ohne damit kristallisirbare Salze zu bilden. Die Salze der Erden und schweren Metalloxyde werden von japonsäuren Alkalien gefällt. Nach der Analyse von *Svanberg* wird die Zusammensetzung der Japonsäure durch die Formel $C_{12}H_8O_4 + aq$, die ihrer unlöslichen sauren Silberverbindung durch die Formel $C_{24}H_{16}O_8 + AgO$ ausgedrückt; hiernach würden 2 At. Säure 2 At. Wasser verlieren, indem sie sich mit einem Atom Silberoxid verbinden.

Durch Anwendung von kohlen-saurem Kali erhält man aus dem Catechin die *Rubinsäure* auf einem dem so eben beschriebenen ganz gleichen Wege. Von ihren Eigenschaften ist nichts bekannt; sie bildet ein saures im Weingeist unlösliches Kalisalz von rother Farbe, welches Erd- und Metallsalze roth niederschlägt. Die Zusammensetzung der freien Säure, deren Eigenschaften mit denen der Japonsäure bis auf die Farbe übereinstimmen, ist die nemliche wie die der Japonsäure; der Analyse der Silberoxidverbindung nach ist ihre Formel im wasserfreien Zustande $C_{18}H_{12}O_9$. Die Bildung dieser Produkte ist bis jetzt unerklärt.

Nach einer Angabe von *Pelouze* zieht Aether aus dem trocknen Catechu eine Gerbsäure aus, die nach der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ zusammengesetzt ist. Es bleibt einer näheren Untersuchung vorbehalten, zu entscheiden, ob diese Materie identisch mit dem Catechin ist, von dem sie in Hinsicht auf die Zusammensetzung abweicht.

Citronsäure. (*Acidum citricum*.)

Dreibasische Säure.

- A. Formel der Säure in dem Silbersalz: $C_{12}H_{10}O_{11} = \bar{C}i$.
- B. Formel der bei 100° getrockneten Säure *D.*: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O = \bar{C}i + 3aq$.
- C. Formel der durch Abkühlung kristallis. Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O, aq$.
- D. Formel der bei 16° durch Verdunsten kristallisirten Säure: $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O + 2aq = \bar{C}i + 5aq$.

Entdeckt 1784 von *Scheele*. Sie ist fertig gebildet in dem Saft von *Citrus medica*, *Aurantium*, *Prunus Padus*, *Vaccinium Vitis Idaea* und *Oxycoccus*, *Rosa canina*, *Solanum dulcamara*, *Ribes Grossularia* und *rubrum*, *Vaccinium Myrtillus*, *Crataegus Aria*, *Prunus Cerasus*, *Fragaria vesca*, *Rubus idaeus*, *Chamaemorus*, *Aconitum tyocotonum*, *Capsicum annuum*, *Asarum europaeum*, *Helianthus tuberosus*, *Allium Cepa*, *Isatis tinctoria* u. s. w. enthalten.

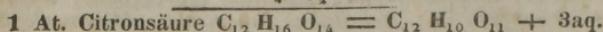
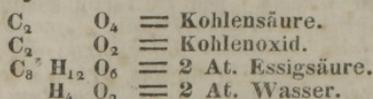
§. 156. *Darstellung*: Aus dem citronsauren Kalk mit verdünnter Schwefelsäure. Man nimmt gewöhnlich ein dem Gewicht der Kreide, welche zur Darstellung des citronsauren Kalks aus Citronsaft oder aus Johannisbeerensaft gedient hat, gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat, das man mit 5 Th. Wasser verdünnt; der citronsaure Kalk wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und die Schwefelsäure langsam hinzugegossen. Durch gelinde Erwärmung wird die Zersetzung beschleunigt, ein Gehalt von citronsaurem Kalk erschwert die Kristallisation der Citronsäure, ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure erleichtert sie. Der gebildete Gyps wird von der Flüssigkeit getrennt und diese bei gelinder Wärme zur Kristallisation, anfänglich in Gefäßen von Blei über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade, abgedampft. Die erhaltenen Kristalle werden durch Behandlung mit Kohle und neue Kristallisationen farblos erhalten.

§. 157. *Eigenschaften*: Farblose, regelmäßige, durchsichtige, rhombische, durch 4 Flächen zugespitzte Prismen von sehr saurem, angenehmen Geschmack; leicht löslich in ihrem gleichen Gewicht Wasser zu einer syrupdicken Flüssigkeit. Beim ruhigen Stehen und Verdampfen der kalt gesättigten concentrirten Auflösung bilden sich darin regelmäßige Kristalle, welche bei 100° 9,4 p. c. (= 2 At.) Wasser verlieren und nach der Formel $\bar{C}i$, 5aq zusammengesetzt sind. Aus einer bei 100° gesättigten Auflösung erhält man beim Abkühlen Kristalle, welche bei 100° nichts am Gewichte verlieren und ihre Durchsichtigkeit behalten; ihre Formel ist $\bar{C}i$, 4aq. Die verdünnte wässerige Auflösung zersetzt sich nach und nach unter Schimmelbildung, sie wird zu Essigsäure, wenn sie einige Wochen mit Weingeist digerirt wird. (*Bergmann*.)

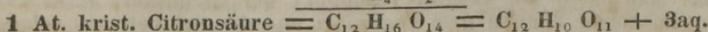
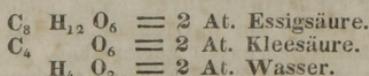
Die Kristalle der Säure *D* schmelzen in der Wärme unter Wasserverlust. Die Kristalle der Säure *C* schmelzen bei 130° ohne an Gewicht zu verlieren, über 150° tritt bei beiden Zersetzung ein. Wenn man die Schmelzung in dem Augenblicke unterbricht, wo man neben Wasserdämpfen andere flüchtige Produkte wahrnimmt, so bleibt im Rückstand eine durchsichtige, kaum gelblich gefärbte Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht; sie ist bei diesem Zeitpunkte in ein Gemenge von Aconitsäure und Citronsäure verwandelt. Bei steigender Temperatur tritt Zersetzung

ein, es entwickelt sich Kohlenoxidgas, Kohlensäure, Aceton, Essigsäure und zwei Pyrogensäuren; es bleibt bei rascher Destillation nur eine Spur kohligter Materie im Rückstand, bei langsamer Destillation bleibt gegen Ende eine rothbraune, durchsichtige, pechartige Masse, von dem Ansehen der Aloe, zuletzt eine voluminöse Kohle.

Mischt man 1 Th. kristallisirte Säure mit 4 Th. Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich bei gelinder Wärme eine reichliche Menge Kohlenoxidgas, setzt man später Wasser zu und unterwirft die Mischung der Destillation, so erhält man Essigsäure. Die bei 100° getrocknete Citronensäure enthält in 1 At. die Elemente von 2 At. Kohlenoxid, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Essigsäurehydrat.



Beim Schmelzen mit einem Ueberschuss von Kalihydrat zerlegt sie sich in Kleesäure und Essigsäure. 1 At. Citronensäure enthält die Elemente von 2 At. Essigsäure, 2 At. Kleesäure und 2 At. Wasser.

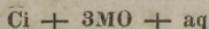


Die Auflösung der Säure reducirt Goldchlorid ohne Gasentwicklung, mit Manganhyperoxid erwärmt entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Essigsäure; mit Quecksilberoxid erwärmt entsteht unter lebhaftem Aufbrausen eine weisse feste Masse, welche nach *Vauquelin* Essigsäure enthält.

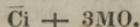
Die Citronensäure muß sich ohne Rückstand in Alkohol lösen und darf in Kalkwasser keinen Niederschlag hervorbringen. Kalkwasser mit einigen Tropfen Citronensäure versetzt, giebt damit eine klare Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt und ein weißes in Säuren ohne Aufbrausen lösliches Pulver absetzt.

Citronsaure Salze.

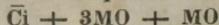
Die Citronensäure bildet mit den Basen neutrale und basische Salze. Die Formel der neutralen dreibasischen Salze ist:



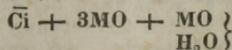
sie sind hiernach der Säure *C* analog zusammengesetzt, indem darin das Hydratwasser vertreten ist durch 1 Aeq. Metalloxyd; sie enthalten noch 1 Aeq. Wasser, was sie bei gewöhnlicher (Silbersalz) oder in höherer Temperatur verlieren; ihre Zusammensetzung ist alsdann analog der Säure *B*.



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



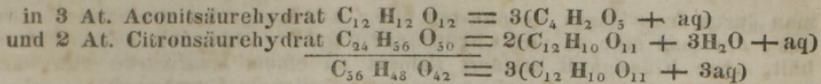
oder sie enthalten außer 1 Aeq. Basis, was das Kristallwasser in der Säure *C* vertritt, noch 1 At. Kristallwasser, und sie besitzen in diesem Fall eine der Säure *D* ähnliche Zusammensetzung,



Von zweibasischen citronsauren Salzen ist nur das Bleisalz untersucht, in diesem Salz sind nur 2 At. Hydratwasser der Säure *D* ersetzt.

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

Wenn man ein trocknes citronsaures Salz, $\bar{C}i + 3MO$, durch eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol zersetzt, in der Art also, daß der sich abscheidenden Säure nur 3 At. auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds und des Wasserstoffs der Chlorwasserstoffsäure gebildeten Wassers dargeboten werden, so zerlegt sie sich in Aconitsäurehydrat und in die Säure *C*, nemlich das Citronsaurehydrat, was 1 At. Kristallwasser enthält. (*Berzelius.*) Nemlich:



Dies ist die nemliche Zersetzung, die sie in höheren Temperaturen durch Wasserverlust erfährt.

Citronsaures Ammoniak ist ein sehr lösliches kristallisirbares Salz; es ist nicht untersucht.

Citronsaures Aethyloxid.

Formel: $\bar{C}i, 3AeO$ (*Dumas*). Zuerst dargestellt von *Thenard*.

Darstellung: *Malaguti* giebt folgende Vorschrift zu seiner Darstellung: 90 Th. kristallisirte Citronsäure, 110 Alkohol von 0,814 spec. Gewicht und 50 Th. Schwefelsäurehydrat werden mit einander gemischt und solange in einer Retorte erwärmt, bis Aethyloxid überzugehen anfängt; bei diesem Zeitpunkt mischt man den Rückstand mit Wasser, wo citronsaures Aethyloxid in Gestalt eines ölartigen Körpers zu Boden fällt; durch Waschen mit Wasser wird er von der freien Säure, durch Auflösung in Alkohol und Behandlung mit Blutkohle von färbenden Materien befreit. Aus der Auflösung in Alkohol bleibt er nach dem Verdunsten rein zurück.

Eigenschaften: Oelartige Flüssigkeit von schwachem, dem Olivenöl ähnlichen Geruch und unangenehm bitterem Geschmack, von 1,142 spec. Gewicht, färbt sich bei 270°, kommt bei 283° ins Sieden, wobei ein großer Theil zersetzt wird; neben unzersetztem citronsaurem Aethyloxid geht hierbei ein brauner ölartiger Körper (*Pyrocitronsäure*), Alkohol und brennbare Gase über, im Rückstand bleibt Kohle. Durch kaustische Kali- und Natronlauge wird er in citronsaure Alkalien und Alkohol zersetzt; durch Chlorgas und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung, Iod scheint eine chemische Verbindung damit einzugehen. In der Kälte lösen Schwefelsäurehydrat, Salpetersäure und Salzsäure das citronsaure Aethyloxid auf, durch Zusatz von Wasser wird es ohne Veränderung wieder gefällt, beim Erwärmen der Auflösungen tritt Zersetzung ein.

Einbasisches oder zweibasisches citronsaures Aethyloxid, d. h. ein sogenanntes saures Salz ist nicht bekannt.

Citronsaures Methyloxid, Glyceriloxid etc. sind nicht bekannt.

Citronsaures Kali.

Formel: $\bar{C}i, 3KO; \bar{C}i, \begin{matrix} 2KO \\ aq \end{matrix} \}; \bar{C}i, \begin{matrix} KO \\ 2aq \end{matrix} \}$. Diese Salze sind nicht untersucht, man weiß nur, daß sie leichtlöslich und schwierig kristallisirbar sind.

Citronsaures Natron.

Formel des dreibasischen Salzes: $\bar{C}i, 3NaO, 11aq$ (*Berzelius*). — Dieses Salz kristallisirt beim freiwilligen Verdampfen an der Luft in grossen, regelmäßigen, an der Luft unveränderlichen Kristallen, welche 11 At. Kristallwasser enthalten; bei 100° verlieren sie 17½ p. c., nemlich 7 At. Wasser, es bleibt $\bar{C}i, 3NaO, 4aq$. Die Citronsäure und das Kri-

stallwasser dieses Salzes enthalten beide eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen. Bei 190—200° werden die vier letzten Atome Wasser ausgetrieben. Meistens verwandelt sich hierbei eine kleine Quantität dieses Salzes in aconitsaures Natron, bei 230° wird es gelb. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich.

Zweibasisches citronsaures Natron; $\bar{C}i, \left. \begin{matrix} 2NaO \\ H_2O \end{matrix} \right\}$ — Dieses Salz erhält man durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Salzes, der man halb so viel Citronensäure zugesetzt hat, als es bereits enthält. Die Flüssigkeit erstarrt zuletzt zu einem Haufwerke von feinen prismatischen Kristallen von angenehm säuerlichem Geschmack.

Einbasisches citronsaures Natron; $\bar{C}i, \left. \begin{matrix} NaO \\ 2H_2O \end{matrix} \right\}$ — Beim Abdampfen einer Auflösung des dreibasischen Natronsalzes, der man noch einmal so viel Citronensäure zugesetzt hat, als sie enthält, erhält man eine klare, dem Gummi ähnliche, nicht kristallinische Masse, welche in der Wärme kristallinisch wird. Dieses Salz verändert sich nicht an der Luft und löst sich in kochendem Alkohol in geringer Menge, aus der erkalteten gesättigten Auflösung setzt es sich in kristallinischen Körnern ab.

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

Vermischt man eine siedendheiße Auflösung von Chlorbarium und freier Citronensäure mit einer heißen Auflösung von citronsaurem Natron solange der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird und läßt nun die Flüssigkeit erkalten, so setzt sich ein leichtes kristallinisches Pulver ab, was nach der Formel $2\bar{C}i, \left. \begin{matrix} 5BaO \\ H_2O \end{matrix} \right\} + 7aq$ zusammengesetzt ist und das als eine Doppelverbindung von 1 Atom kristallisirtem dreibasischen citronsauren Baryt $\bar{C}i, 3BaO, 7aq$ mit 1 Atom zweibasischem Salz $\bar{C}i, \left. \begin{matrix} 2BaO \\ H_2O \end{matrix} \right\}$ angesehen werden muß. Das nemliche Salz bildet sich beim Abdampfen einer mit Citronensäure übersättigten heißen Lösung von essigsauerm Baryt.

Citronsaurer Kalk; $\bar{C}i, 3CaO, 4aq$ (Berzelius). — Dieses Salz entsteht durch Vermischen einer Auflösung von Chlorcalcium mit citronsaurem Natron in Gestalt eines weißen Niederschlags, der bei 100° 3 At. Wasser in höherer Temperatur den letzten Atom verliert. Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen von Citronensäure mit überschüssigem Kalkwasser bildet, ist ein basisches Salz und nach der Formel $Ci, 3CaO + \left. \begin{matrix} CaO \\ aq \end{matrix} \right\}$ zusammengesetzt, bei 100° verliert es 1 Atom Wasser und wird zu $Ci, 3CaO, CaO$. Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschufs von Säure auf, die Auflösung giebt bei vollständiger Sättigung nach dem Erkalten blättrige Kristalle, die beim Waschen Säure verlieren und basisches Salz zurücklassen.

Durch Sättigung von Citronsaft mit kohlensaurem Kalk erhält man ein Gemenge des neutralen und basischen Salzes in unreinem Zustande; es wird in Sicilien und Frankreich benutzt zur Darstellung der Citronensäure. Zu diesem Zwecke wird der Saft von gewöhnlich gefaulten oder in Fäulnis begriffenen Citronen sich selbst überlassen, wo er bald in Gährung geräth und vollkommen klar wird. Er wird von dem schleimigen Bodensatz durch Filtriren getrennt und in der Wärme mit Kreide zuletzt mit Kalkmilch gesättigt. Der erhaltene Niederschlag wird mit heißem Wasser so lange behandelt als dieses noch gefärbt wird. Wenn dieses Auswaschen

nicht mit großer Sorgfalt geschieht, so erhält man daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine gefärbte Citronsäure, die nur mit Schwierigkeit kristallisirt.

Tillay wendet mit Vortheil den Saft der Johannisbeeren zur Darstellung des citronsauren Kalkes an; er wird der Gährung überlassen, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit wie Citronsaft behandelt. 100 Th. Johannisbeeren liefern 10 Th. Alkohol von 20° B. und 1 Th. Citronsäure.

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

Citronsaures Eisenoxidul ist kristallisirbar, schwerlöslich, wird durch kausisches Kali nicht gefällt und löst sich in citronsaurem Natron auf. Das Eisenoxidsalz ist löslich mit brauner Farbe.

Citronsaures Zinkoxid ist schwerlöslich.

Dreibasisches citronsaures Bleioxid, Ci , 3PbO , aq, entsteht, wenn eine Auflösung von citronsaurem Natron mit überschüssigem essigsaurem Bleioxid gemischt und der erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird. Man erhält ein weißes Pulver, was sich beim Waschen mit Wasser in zweibasisches Salz, das sich auflöst, und in überbasisches citronsaures Bleioxid zersetzt, was unauflöslich zurückbleibt; es ist in Ammoniak löslich.

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

Ueberbasisches citronsaures Bleioxid, Ci , 6PbO . Bei Digestion eines der beschriebenen Bleisalze mit einem Ueberschuß von basisch essigsaurem Bleioxid entsteht dieses Salz; es ist ein weißes in Wasser unlösliches Pulver.

Uebergießt man dreibasisches citronsaures Bleioxid mit weniger Ammoniak, als zu seiner völligen Auflösung erforderlich ist, so bleibt ein citronsaures Bleioxid, welches auf 1 Atom Säure 4 At. Bleioxid enthält, Ci , $\left. \begin{matrix} 3\text{PbO} \\ \text{PbO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix} \right\}$

Ueberbasisches citronsaures Kupferoxid, Ci , 4CuO . Eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxid, der man Citronsäure zugesetzt hat, trübt sich beim Erhitzen, es fällt ein grünes kristallinisches Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust hellblau wird.

Citronsaures Silberoxid; Ci , 3AgO , aq. — Durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit einem citronsauren Salz erhält man einen blendend weißen, pulverigen Niederschlag, welcher unter 16° gewaschen und getrocknet 1 Atom Wasser enthält, was es bei 20—25° schon verliert. Mit einem glühenden Körper berührt verbrennt das Salz unter Rücklassung von kohlehaltigem Silber mit einer schwachen Verpuffung.

Citronsaures Antimonoxid-Kali; Ci , Sb_2O_3 + Ci , 3KO + 5aq (*Thaulow*). Blendendweiße prismatische Kristalle, hart und leicht in Pulver zu verwandeln; sie verlieren bei 190° ihr Kristallwasser.

Zersetzungsprodukte der Citronensäure durch Wärme.

Wenn man kristallisirte Citronensäure über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verliert sie eine Zeitlang Wasser, ohne dafs sich brenzliche Produkte bilden. Wenn man die Schmelzung in der Periode unterbricht, wo man die Erzeugung von gasförmigen oder sauren flüchtigen Produkten bemerkt, so bleibt im Rückstaude eine gelbliche nichtkristallinische Masse, welche nach *Dahlström* und *Berzelius* identisch in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten mit einer in dem *Aconitum napellus* vorkommenden Säure ist, welche davon den Namen *Aconitsäure* erhielt. Obwohl diese Identität bis jetzt nicht mit Gewifsheit dargethan ist, so soll nichtsdestoweniger die Aconitsäure in dem Folgenden beschrieben werden.

Wenn man kristallisirte Citronensäure bei sehr raschem Feuer der trocknen Destillation unterwirft, so färbt sich der Rückstand dunkler, zuletzt braunschwarz; unterbricht man die Destillation, wenn derselbe pechartig geworden ist und man das Uebergehen von braun gefärbten Dämpfen bemerkt, so hat man in der Vorlage zwei Flüssigkeiten, eine schwere, ölartige, schwach gelblich gefärbte, und eine darüber schwimmende farblose; beide sind äusserst sauer und von ätzendem Geschmack; die obere leichtere läfst sich mit Wasser mischen, die andere ölartige sinkt im Wasser zu Boden. Mischt man die obere, leichtere, mit ihrem 10fachen Volumen Wasser und überläfst sie dem Verdampfen an der Luft, so setzen sich daraus rhombische Octaeder oder rhombische Prismen mit aufgesetzten Octaederflächen ab, welche in allen ihren Eigenschaften identisch sind mit der von *Baup* unter dem Namen *Citricisäure* beschriebenen Verbindung.

Die ölartige Materie löst sich ohne Rückstand in heifsem Wasser und diese Auflösung giebt beim Erkalten oder Verdampfen an der Luft Kristalle von anderer Form wie die so eben erwähnten; die ölartige Substanz ist nach *Robiquet's* Analyse wasserfreie Pyrocitronensäure.

Bei sehr langsam geleiteter Destillation von 150—175° setzen sich bei 150° in dem obern Theile der Retorte weisse kristallinische Nadeln an, bei 175° erscheinen farblose oder gelbliche Tropfen von einer geringen Menge wässriger Produkte begleitet, bei 210—240° geht eine ölartige, sehr saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit über, bei 270° bläht sich der Rückstand auf, es erscheinen dunkelgelb gefärbte Dämpfe und als letztes Produkt erhält man eine gelbe Substanz von weicher, gleichsam fettartiger Consistenz. Das spec. Gewicht der übergelassenen flüssigen Produkte nimmt mit der Dauer der Destillation zu, das ölartige Produkt, was sich von der sauren Flüssigkeit, ohne sich damit zu mischen, in Gestalt eines schweren, dunkel gefärbten Oeles trennt, besitzt ein spec. Gewicht von 1,242 bis 1,300. Während der ganzen Dauer der Destillation entwickelt sich ein Gemenge von Gasarten, welche aus Kohlensäuregas, Kohlenoxidgas und Aceton bestehen. (*Robiquet.*)

Die sauren wässrigen Flüssigkeiten enthalten zwei in ihren Eigenschaften verschiedene, in ihrer Zusammensetzung hingegen gleiche Pyrogensäuren.

Wenn man das bei möglichst rascher Destillation erhaltene flüssige Produkt mit vielem Wasser vermischt und einige Zeit ruhig stehen läfst, so erhält man anfänglich beim Verdampfen Kristalle die sich in 17 Th. Wasser bei 10° lösen. Später erhält man die andere Pyrogensäure. Werden aber die flüssigen Produkte dieser Destillation sich selbst überlassen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit nach und nach zu einer festen Kristallmasse, welche sich viel leichter in kulturem Wasser löst und stets eine schmierige Beschaffenheit behält.

Es ist nun evident, dafs die Destillationsprodukte der Citronensäure keine Pyrocitronensäure enthalten, sondern eine Materie, aus der sich diese Säure durch Wasseraufnahme bildet. Der Wassergehalt dieser Produkte reicht nemlich bei weitem nicht hin, um die kristallisirte Säure, welche daraus nach Wasserzusatz erhalten wird, bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst

zu erhalten; demohngeachtet behalten sie lange Zeit hindurch ihre flüssige Beschaffenheit, und da eins derselben ganz die Zusammensetzung der wasserfreien Pyrocitronensäure besitzt, so ist es möglich, daß die leicht löslichen Kristalle sich nur durch einen verschiedenen Hydratzustand von der *Acide citricque* des Hrn. *Baup* unterscheiden. Es ist übrigens denkbar, daß die Verschiedenheit der erhaltenen Destillationsprodukte abhängig ist von dem Zustande der Säure, die man der Destillation unterworfen hat. Man weiß, daß im Handel zwei Arten von kristallisirter Citronensäure vorkommen. Die eine davon enthält 4 Atome Wasser und verliert bei 100° nichts an ihrem Gewichte, die andere enthält 5 Atome und verliert bei 100° 2 Atome Wasser. In diesen beiden Hydratzuständen besitzt die Citronensäure offenbar eine verschiedene Constitution; denn es läßt sich wenigstens nicht erklären, warum die Säure mit 4 Atomen Wasser das vierte Atom Wasser unter denselben Umständen nicht verliert, in welchen es die andere mit so großer Leichtigkeit abgibt. Dieser Gegenstand bedarf jedenfalls einer neuen und gründlichen Untersuchung.

Die Kristallform der löslicheren Modifikation der Pyrocitronensäure ist unbekannt, nach *Baup* löst sich 1 Theil in 0,42 Wasser; die Salze, welche diese Säure bildet, sind verschieden von einander, oft durch ihre Zusammensetzung, immer durch ihre Kristallform und ihre andern Eigenschaften; sie giebt mit Ammoniak ein saures Salz, welches stets nur 2 Aeq. Wasser enthält; mit Kali bildet sie ein doppelt und ein vierfach saures Salz, und mit Silberoxid bildet sie eine Verbindung, welche mit 1 At. Wasser kristallisirt, ein, wie *Baup* bemerkt, bei den Silbersalzen höchst seltner Fall. Wenn aber aus der Analyse ihrer andern Salze sich herzustellen sollte, daß dieses Silbersalz die wasserfreie Verbindung der Säure ist, so würde daraus hervorgehen, daß die Zusammensetzung dieser Säure durch die Formel $C_{10}H_8O_4 + aq$ ausgedrückt werden muß. Alle diese Angaben sind einer Notiz von *Baup* (Biblioth. univ. B. 32 août 1838) entnommen.

Aconitsäure.

Formel: $C_4H_2O_3 + aq$. Symb.: $\bar{A}t$.

Diese Säure ist von *Peschier* in dem *Aconitum napellus* entdeckt worden; ihre Analyse so wie die Kenntniß der Zusammensetzung ihrer Salze verdankt man *L. A. Buchner* (Sohn). Die Aconitsäure scheint identisch mit der in dem *Equisetum fluviatile*, *limosum* etc. vorkommenden Säure zu seyn, welche darin von *Braconnot* zuerst beobachtet und von *Regnault* näher untersucht worden ist.

Die Aconitsäure entsteht nach *Berzelius* und *Dahlström* durch gelindes Schmelzen der Citronensäure bis zum Erscheinen von brenzlichen Produkten; sie bildet sich ferner wenn wasserfreie citronsaure Salze durch eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in Alkohol zersetzt werden. (Siehe citronsaure Salze.)

Darstellung aus dem *Aconitum Napellus* nach *Buchner*. Man vertheilt aconitsaures Bleioxid in seinem 20fachen Gewichte Wasser und leitet solange Schwefelwasserstoff durch das Gemenge, bis die vollkommene Zersetzung erfolgt und freies Schwefelwasserstoffgas bemerkbar ist. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Schwefelblei ab und dampft sie bei gelinder Wärme bis zur Syrupdicke ein, wo sie nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Durch Auflösung in Aether und Verdampfen an der Luft wird sie gereinigt. Auf dieselbe Weise verfährt man mit dem Bleisalz, welches aus dem Saft des *Equisetum fluviatile* oder *limosum* erhalten wurde. Bei der Behandlung der Säure mit Aether bleiben aconitsaurer Kalk oder Bittererde, die derselben beigemischt seyn können, aufgelöst zurück.

Eigenschaften: Aus dem *Aconitum napellus* dargestellt. Weisse, warzig kristallinische Masse, welche beim Abdampfen leicht efflorescirt und an den Wänden in die Höhe steigt; sie kann nicht in regelmässigen Kristallen erhalten werden, sondern bildet stets nur ein Haufwerk von feinen Kristallen; sie ist luftbeständig, geruchlos, leicht im Wasser löslich, von angenehm saurem, leicht zusammenziehendem Geschmack; sie ist in Aether und Alkohol leicht löslich, beim Verdunsten dieser Auflösungen kristallisirt sie in derben Krusten oder zarten Verästelungen, sie bräunt sich bei 130°, schmilzt bei 140° und kommt ins Sieden bei 160°, die schmelzende Säure ist rothbraun gefärbt; lange Zeit im Schmelzen erhalten sublimiren ölartige Tropfen, welche kristallinisch erstarren, während eine braune zähe Masse zurückbleibt von sehr bitterem Geschmack, welche nicht kristallisirbar und an der Luft zerfließlich ist. In einer Retorte einer raschen Destillation unterworfen, destillirt eine hellgelbe sauer-schmeckende Flüssigkeit über, begleitet von ölbartigen braunen Tropfen von scharfem Geschmack und empyreumatischem Geruch. Durch Verdampfen des Destillats erhält man daraus kleine kurze Prismen von saurem Geschmack, welche mit Bleioxid ein im Wasser schwer, doch leichter als aconitsaures Bleioxid, lösliches Salz geben.

Die von *Regnault* aus dem *Equisetum fluviatile* dargestellte Säure besitzt die nemlichen Eigenschaften wie die aus dem *Aconitum napellus*, mit dem einzigen Unterschied, dafs sie sich vollkommen ohne Zersetzung verflüchtigt, wenn die Hitze gemässigt erhalten wird; bei höheren Temperaturen scheint sie dennoch zersetzt zu werden. *Regnault* beschrieb diese Säure als Maleinsäure, mit welcher sie eine gleiche Zusammensetzung besitzt; allein da die Maleinsäure nicht im Schmelzen erhalten werden kann, ohne dafs sie hierdurch in Fumarsäure übergeht und diese Verwandlung nicht an der Equisetsäure beobachtet worden ist, so fehlt der Hauptbeweis für diese Identität. Die durch Schmelzen der Citronsäure erhaltene Aconitsäure, welche *Baup* *Citridsäure* nennt, kristallisirt nach diesem Chemiker in sehr kleinen Flittern oder vierseitigen Blättchen, welche sich gewöhnlich mit ihren entgegengesetzten Winkeln vereinigen und dann dünne an ihren Rändern gezähnte Platten bilden. Sie löst sich in 3 Th. Wasser von 15° und in 2 Th. Alkohol von 88 p. c.

Aconitsaure Salze.

Mit den Basen bildet die Aconitsäure die aconitsauren Salze; sie sind von *Buchner* Sohn näher untersucht worden. Die Salze mit alkalischer Basis sind im Wasser löslich, alle übrigen sind schwer oder unauflöslich. Werden Kalk-, Baryt- oder Bittererde- und Zinkoxid-Salze mit einer Auflösung eines löslichen aconitsauren Salzes vermischt, so erhält man keinen Niederschlag; beim langen Stehen oder Abdampfen einer concentrirten Auflösung eines Kalksalzes mit einem löslichen aconitsauren Salze bilden sich kurze glänzende Säulen von aconitsaurem Kalk, welche im Wasser nicht, leicht in Mineralsäuren löslich sind. Beim Erhitzen dieser Salze tritt Schwärzung und Zersetzung ein, bei dem Silbersalz bleibt eine Verbindung von Kohle mit Silber, es entwickelt sich reine Kohlensäure und geringe Mengen einer sauren kristallinischen Materie.

Sättigt man geschmolzene Citronsäure mit kohlensaurem Natron, so bleibt nach Abscheidung des citronsäuren Natrons eine Mutterlauge, welche nichtkristallisirbares aconitsaures Natron enthält, durch Behandlung der eingetrockneten Masse mit Weingeist von 0,833 spec. Gewicht löst sich das aconitsaure Natron auf, das citronsäure Natron bleibt zurück. Die aus Citronsäure dargestellte Aconitsäure bildet nach *Baup* mit Kali und Natron saure Salze, welche sich kristallisiren lassen. Mit Ammoniak entsteht ein saures Salz von körniger Beschaffenheit, löslich in 6 Theilen Wasser von 15°. Essigsäures Blei und salpetersaures Quecksilberoxidul werden von der Säure weifs niedergeschlagen, das Eisenchlorid in gelati-

nösen zimmtfarbigen Flocken. Das Silbersalz verpufft. Das neutrale Ammoniak-, Kali- und Natronsalz sind nach *Buchner* schwierig kristallisirbar, im Wasser sehr leicht löslich. Doppelt aconitsaures Ammoniak ist leicht in Form kleiner warzig zusammengehäufter Prismen zu erhalten. *Aconitsaures Eisenoxid* ist ein brauner, unlöslicher, dem bernsteinsäuren Eisenoxid ähnlicher Niederschlag *).

Aconitsaurer Baryt. Formel: $\bar{A}t, BaO$. — Wenn die Säure aus dem *Aconitum napellus* mit Barytwasser im Ueberschufs vermischt wird, so entsteht anfänglich eine leichte Trübung, nach einiger Zeit gerinnt aber die Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse, die sich in freier Säure leicht wieder löst. Dieser Niederschlag wird durch Stehen in der Flüssigkeit oder beim Trocknen nicht kristallinisch (*Buchner*). Die Säure aus dem *Equisetum fluviatile* verhält sich gegen Barytwasser ganz ähnlich, nur verwandelt sich die entstandene Gallerte nach dem Auspressen und Trocknen in glänzende kristallinische Blättchen (*Regnault*). Von den letzteren lösen sich bei 20° 11,17 in 100 Th. Wasser (*Regnault*). Die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Barytsalzes wird nach *Regnault* durch die Formel $\bar{A}t, BaO, aq$ ausgedrückt. Der berechnete Wassergehalt beträgt 6,665 p. c. (gefunden 7,297). Nach *Buchner* verloren 100 Th. Salz 13,75 Wasser = 2 Atome.

Aconitsaurer Kalk. In dem Saft des *Aconitum napellus* ist dieses Salz fertig gebildet vorhanden, beim Abdampfen scheidet es sich als schmutzig weißer körniger Absatz ab. Manches *Aconitum* ist so reich an diesem Salze, daß seine Menge dem Gewicht nach so viel als der im Wasser lösliche Theil des Extracts beträgt. Nach der Behandlung des Extractes mit Wasser bleibt dieses Salz zurück. Es dient zur Darstellung des aconitsauren Bleioxids.

Aconitsaure Bittererde. In dem Saft des *Equisetum fluviatile* findet sich eine reichliche Menge von aconitsaurer Bittererde.

Aconitsaures Bleioxid; $\bar{A}t, PbO, aq$ (*Buchner*). Neutrales essigsäures Bleioxid erzeugt in wässriger Aconitsäure oder einem löslichen aconitsauren Salze einen blendend weißen Niederschlag, welcher keine kristallinische Beschaffenheit annimmt; er ist wenig löslich in siedendem Wasser, die bei dieser Temperatur gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten keine Kristalle ab. Das getrocknete Salz verliert bei 140° 5,29 p. c. Wasser = 1 Atom. Aus dem unreinen aconitsauren Kalk erhält man dieses Salz, indem man seine Auflösung in verdünnter Salpetersäure mit essigsäurem Bleioxid vermischt. Aus dem Saft des *Equisetum fluviatile* dargestellt ist es sehr unrein, gemengt mit phosphorsauren und Bittererde-Salzen. *Regnault* sättigte deshalb den Saft mit etwas überschüssigem kohlen-säurem Natron, sodann mit essigsäurem Baryt, wodurch schwefel- und phosphorsaurer Baryt gefällt werden. Nach der Scheidung dieses Niederschlags durch Filtration bringt essigsäures Bleioxid in dieser Flüssigkeit einen häufigen schwach gelblich gefärbten Niederschlag von aconitsäurem Bleioxid hervor. Man zersetzt dieses unreine Salz durch Schwefelwasserstoff und digerirt die erhaltene Säure mit Thierkohle, sättigt sie sodann mit kohlen-säurem Kalk und verwandelt den gebildeten aconitsauren Kalk durch kohlen-säures Ammoniak in aconitsaures Ammoniak, welches auf neue mit essigsäurem Bleioxid gefällt ein blendend weißes aconitsaures

*) Die Beschreibung der Eigenschaften der aconitsauren Salze, in welcher als Beobachter *Buchner* angeführt ist, beziehen sich auf die Aconitsäure aus dem *Aconitum napellus*; die von *Regnault* dargestellten Salze waren aus *Equisetsäure* erhalten.

Bleioxid liefert. Die Behandlung der unreinen Säure mit Kalk bezweckt eine vollständige Trennung der Phosphorsäure, die sich an Basen gebunden in dem Saft des *Equisetum fluviatile* vorfindet.

Aconitsaures Kupferoxid; $\overline{\text{At}}$, CuO . Lösliches Salz von grüner Farbe, welches beim Sieden seiner wässerigen Auflösung Kupferoxidul fallen läßt. (*Buchner*.)

Aconitsaures Quecksilberoxid; $\overline{\text{At}}$, HgO . Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird erst nach längerer Zeit von aconitsaurem Natron schwach getrübt. Durch Behandlung des rothen Oxids mit wässriger Aconitsäure erhält man ein weißes schwerlösliches Salz, was beim anhaltenden Kochen mit Wasser sich grau färbt. Das Oxidulsalz entsteht als ein weißer körnig kristallinischer Niederschlag, wenn aconitsaures Natron mit einem löslichen Quecksilberoxidulsalz vermischt wird. (*Buchner*.)

Aconitsaures Silberoxid; $\overline{\text{At}}$, AgO . Salpetersaures Silberoxid wird durch freie Aconitsäure nicht gefällt, durch lösliche aconitsaure Alkalien erhält man daraus einen weißen pulverigen Niederschlag, welcher sich nicht wie das maleinsäure Salz in kristallinische Blättchen verwandelt. Es wird trocken erhitzt mit einer schwachen Verpuffung unter Entwicklung brauner Dämpfe zersetzt, im Rückstande bleibt eine Verbindung von Silber mit Kohle. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung eines grauen Pulvers zersetzt; hierbei bemerkt man keine Gaseentwicklung. Das rückbleibende Silbersalz scheint eine eigenthümliche Säure zu enthalten (*Buchner*). Das aconitsaure Silberoxid aus dem *Equisetum fluviatile* bildet einen weißen käsigten Niederschlag, der bei 120° sein Gewicht nicht ändert, bei $148 - 150^\circ$ tritt Zersetzung unter schwacher Verpuffung ein. Es bleibt eine Verbindung von Kohle mit Silber ($\text{C}_2 \text{Ag}$), welche dunkelgrau metallisch glänzend ist, und es geht neben Kohlensäure eine kristallinische saure Materie über, welche in Bleisalzen einen Niederschlag hervorbringt. (*Regnault*.)

Pyrocitronsäure.

Synonyme: *Acide citricque* *Baup.*) — Symb.: $\overline{\text{Cic}}$ + aq. Formel: $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{O}_6 + \text{aq}$.

Darstellung: Bei der Destillation der Citronsäure erhält man in der Vorlage zwei Flüssigkeiten, von denen sich die obere mit Wasser mischen läßt, während sich die andere, ölartige, nur nach und nach damit verbindet, indem sie zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Man trennt die letztere von der darauf schwimmenden, mischt diese mit ihrem dreifachen Volum Wasser und läßt sie an der Luft verdampfen, wo sich nach einigen Tagen harte durchsichtige Kristalle absetzen. Sobald sich ihre Quantität nicht mehr vermehrt, trennt man sie von der Flüssigkeit, in der sie sich gebildet haben, und reinigt sie durch mehrmalige Kristallisation aus der heils gesättigten wässerigen Auflösung.

Eigenschaften: Diese Säure kristallisirt in rhombischen Blättern mit zugespitzten Rändern, oder in Rhombenoctaedern, deren Grundform die gerade rhombische Säule ist; die Kristalle sind in einer durch die stumpfen Endkanten des Octaeders parallelen Ebene leicht in glänzenden Blättern spaltbar; sie ist geruchlos, von stark saurem Geschmack. Sie löst sich bei 10° in 17 Th., bei 20° in 12 Th. Wasser, in heißerem Wasser löst sie sich reichlicher; 1 Th. löst sich in 4 Th. Alkohol von 88 p. c.; sie ist in Aether löslich. Sie verlieren bei 120° nichts an ihrem Gewichte, schmelzen bei 160° , wobei weiße reizende Dämpfe entweichen, bei fortgesetztem Erhitzen sind sie ohne Rückstand flüchtig; schnell und rasch erhitzt schwärzt sich die Säure.

Pyrocitronsaure Salze.

Die Pyrocitronsäure schlägt die sauren und basischen Bleisalze nieder und ertheilt den Eisensalzen eine röthliche Färbung; ihre löslichen Salze bewirken in Blei-, Silber- und Quecksilber-Salzen weisse Niederschläge, in Eisenoxidsalzen einen rothen Niederschlag; sie bildet neutrale und saure Salze.

Pyrocitronsaures Ammoniak. Die Auflösung des neutralen Salzes verliert beim Verdampfen Ammoniak und giebt Kristalle von saurem Salz. Das saure Ammoniaksalz, $\text{Cic, AdH}_4\text{O}$, kristallisirt in zweierlei Formen, welche durch einen verschiedenen Wassergehalt bedingt werden. Die Kristalle, welche sich in einer concentrirten Auflösung bei 20° bilden, enthalten 1 At. Wasser ($\text{Cic, AdH}_4\text{O, aq}$), sie bilden tafelförmige oder prismatische, durchsichtige, an der Luft unveränderliche Prismen, welche sich bei $12,5^\circ$ in $1\frac{1}{4}$ Th. Wasser lösen. Bei gewöhnlicher oder niedrigeren Temperaturen gebildet enthalten die Kristalle 3 At. Kristallwasser, $\text{Cic, AdH}_4\text{O, 3aq}$, von welchen sie an der Luft, indem sie zerfallen, 2 At. verlieren. Diese Kristalle bilden lange, an den Enden zugespitzte Prismen oder lange Nadeln. (*Baup.*)

Pyrocitronsaures Aethyloxid; $\text{Cic, AeO (C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4)$ (*Malaguti*). Zu seiner Darstellung löst man Pyrocitronsäure in 4 Th. Alkohol und leitet durch die Auflösung einen Strom trocknen salzsauren Gases, während man sie im Wasserbade der Siedhitze des Alkohols aussetzt. Sobald die Hälfte des Alkohols überdestillirt ist, mischt man den Rückstand mit Wasser, wo sich eine große Menge pyrocitronsaures Aethyloxid niederschlägt, was man durch Waschen mit Wasser reinigt.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige Flüssigkeit von bitterem durchdringendem Geschmack und aromatischem, dem Calmus ähnlichen Geruch, von 1,040 spec. Gewicht bei $18,5^\circ$, mischbar in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich, der erhitzte Dampf brennt mit weißer Flamme; nicht flüchtig, kommt bei 225° ins Aufwallen, wobei die Temperatur unter Zersetzung steigt. Das Verhalten gegen Alkalien ist dem der andern Aethylverbindungen ähnlich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Verbindung unter Absatz von Kohle geschwärzt. (*Malaguti.*)

Pyrocitronsaures Kali und Natron sind sehr leicht in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche, nicht in regelmäßigen Formen zu erhaltende Salze. Das saure Natronsalz kristallisirt in undurchsichtigen, faserigen, sehr löslichen Kristallen.

Pyrocitronsaurer Baryt; Cic, BaO . Das neutrale Salz wird beim Verdampfen in kristallinischen Krusten erhalten und ist löslicher als das Kalksalz. Das saure Salz, 2Cic, BaO, 2aq (*Baup.*), kristallisirt in kleinen rhombischen, an der Luft unveränderlichen Tafeln.

Pyrocitronsaurer Strontian. Strontian bildet mit der Pyrocitronsäure dem sauren und neutralen Barytsalze ähnliche Verbindungen.

Pyrocitronsaurer Kalk, neutraler; Cic, CaO, aq (*Baup.*). Kristallisirt in kleinen Prismen, löst sich bei 18° in 45 Th. Wasser, unlöslich in Alkohol. Das saure Salz, 2Cic, CaO, 3aq (*Baup.*), besteht aus kleinen blätterigen, an der Luft unveränderlichen Kristallen, welche bei 12° in 13—14 Th. Wasser löslich sind.

Pyrocitronsaure Magnesia. Das neutrale Salz ist nicht kristallisirbar. Das saure ist leicht löslich und kristallisirt in glänzenden Blättchen.

Pyrocitronsaures Bleioxid; Cic, PbO, aq (*Baup.*). Weißer, pulveriger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Manganoxidulsalz* ist blafsroth, ziemlich löslich; das *Nickeloxidsalz* ist blafsgrünlichblau, schwerlöslich; das *Kupferoxidsalz* bildet kleine regelmässige, blaugrüne, wenig lösliche Kristalle; das *Silbersalz* ist ein weisses kristallinisches Pulver, es besteht aus $\overline{\text{Cic}}$, AgO (*Baup*).

Es ist unentschieden, zu welcher Klasse von Säuren die zweite Pyrocitronensäure gerechnet werden muss. Sie bleibt in der Mutterlauge, aus der die beschriebene Pyrocitronensäure sich abgeschieden hat, und wird daraus durch Abdampfen kristallisirt erhalten, nachdem die Auflösung Syrupdicke angenommen hat. Die Salze so wie die Eigenschaften dieser Säure sind sehr wenig bekannt, da man sie in reinem Zustande bis jetzt nicht dargestellt hat. Siehe S. 871.

Zweibasische Säuren.

Weinsäure. Symb. $\overline{\text{T}}$.

Synonyme: Weinsteinsäure (*Acidum tartaricum*), wesentliches Weinsteinsalz (*Sal essentielle Tartari*).

Formel der kristallisirten Säure: $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_{10} + 2\text{aq}$.

Formel der Säure in den zweibasischen Salzen: $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_{10}$. Symb. $\overline{\text{T}}$.

Formel der Säure in dem Brechweinstein: $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_8$.

Von *Scheele* zuerst 1770 dargestellt. *Vorkommen*: In dem Saft der Weintrauben, den Tamarinden, Ananas, Pfeffer, Maulbeeren, Sauerampfer, in den Wurzeln von *Triticum repens*, *Leontodon Taraxacum*, in den Beeren von *Rhus Coriaria*, *Rheum rhaponticum*, *Agave americana*, in dem Krapp, den Kartoffeln, als weinsaurer Kalk in den Früchten von *Rhus Typhinum*, der Meerzwiebel, Krappwurzel, Quassialolze, den Knollen des *Helianthus tuberosus*.

§. 158. *Darstellung*: Die gewöhnlichste Methode der Darstellung der Weinsäure beruht auf der Zersetzung des weinsauren Kalks durch verdünnte Schwefelsäure. Den weinsauren Kalk erhält man durch Behandlung des sauren weinsauren Kali's mit kohlensaurem Kalk, oder durch Zersetzung des neutralen weinsauren Kali's durch Chlorcalcium. Ein Theil Schwefelsäurehydrat reicht genau hin zur Zersetzung von 2,6 trockenem weinsaurem Kalk; gewöhnlich nimmt man zur Zersetzung des weinsauren Kalks auf 5 Theile verbrauchten Weinstein 3 Theile concentrirte Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird mit 6—8 Th. Wasser verdünnt und mit dem noch feuchten weinsauren Kalk einige Minuten gekocht oder längere Zeit in gelinder Wärme erhalten. Indem sich die Schwefelsäure mit dem Kalk vereinigt, entsteht Gyps und Weinsäurehydrat, das sich im Wasser löst. Nach dem völligen Erkalten wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand sorgfältig ausgewaschen, die concentrirten Flüssigkeiten in gelinder Wärme verdampft, wobei der sich abscheidende Gyps stets aus der Flüssigkeit entfernt wird. Gewöhnlich werden die durchs Auswaschen des Gypses erhaltenen, an Säure armen, Flüssigkeiten anstatt des Wassers benutzt, um die Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des weinsauren Kalks dient, zu verdünnen.

Die bis zur Syrupdicke in Gefässen von Blei, anfänglich über freiem Feuer zuletzt im Wasserbade concentrirte Weinsäure lässt man an einem warmen Orte stehend kristallisiren.

Die erhaltenen Kristalle werden durch neue Kristallisationen von anhängender Schwefelsäure gereinigt; bei Anwendung von rohem Weinstein zur Darstellung des weinsäuren Kalks sind die ersten Kristalle braun gefärbt, bei diesen wird mit Vortheil die Kohle und namentlich frisch niedergeschlagenes Schwefelblei, was als Nebenprodukt bei vielen andern Prozessen gewonnen wird, als Entfärbungsmittel angewendet. Die Mutterlauge der ersten Kristallisation giebt bei gelindem Verdampfen eine neue Kristallisation von gefärbten Kristallen; die letzte Mutterlauge wird im Großen zur Zersetzung von frischem weinsäurem Kalk wieder benutzt. Ein Ueberschuß von Schwefelsäure befördert im hohen Grade die Kristallisation der Weinsäure.

Minder rein (nemlich etwas kalihaltig), wiewohl zu technischen Zwecken vollkommen anwendbar, erhält man die Weinsäure direct aus dem Weinstein auf folgende Weise: Man löst in Gefäßen von Blei $1\frac{1}{2}$ Theil Weinstein in 1 Theil siedender concentrirter Salzsäure von 1,24 spec. Gewicht und läßt erkalten, wo die Hälfte des Kali's im Weinstein als Chlorkalium herauskristallisirt; man dampft nun die Flüssigkeit zur möglichsten Entfernung der freien Salzsäure bis zur Syrupdicke über freiem Feuer ab, mischt diese Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Wasser, wodurch $\frac{1}{4}$ der andern Hälfte des Kali's als Weinstein wieder abgeschieden wird. Nach Absonderung dieses Niederschlags, der zu neuen Operationen zur Anwendung kommt, dampft man die Flüssigkeit zur schwachen Syrupconsistenz ab und setzt derselben noch warm die Hälfte des Gewichtes vom verbrauchten Weinstein concentrirte Schwefelsäure zu. Die noch vorhandene Salzsäure wird hierdurch ausgetrieben und man erhält nach dem Erkalten eine reichliche Kristallisation von Weinsäure, die man wie oben reinigt.

§. 159. *Eigenschaften*: Die Weinsäure kristallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen mit abgestumpften Seitenkanten, oder in sechsseitigen, mit drei Flächen zugeschärften Prismen von 1,75 spec. Gewicht; gewöhnlich entstehen bei langsamer Kristallisation tafelförmige Kristalle, indem zwei parallele Flächen sich stärker als die andere ausbilden. Die Kristalle sind luftbeständig, geruchlos, von angenehmem, stark saurem Geschmack; sie lösen sich in $1\frac{1}{2}$ Th. kaltem, leichter in heißem Wasser, sie lösen sich in Alkohol. Die verdünnte wässerige Auflösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Schimmelbildung, die weingeistige verwandelt sich beim Erhitzen in einbasisches weinsäures Aethyloxid. Die Weinsäure erleidet durch Schmelzen eine besondere Zersetzung und liefert eine Reihe von neuen Produkten.

Die kristallisirte Weinsäure enthält ihrer Zusammensetzung nach die Elemente von 1 At. Essigsäurehydrat, 2 At. Kleesäurehydrat, oder von 2 At. Ameisensäurehydrat und 1 At. wasserfreier Aepfelsäure. Durch Behandlung mit überschüssigen, wässerigen, concentrirten Alkalien bei erhöhter Temperatur zerfällt sie vollständig in essigsäures und kleesäures Alkali (*Gay-Lussac*), mit Hyperoxiden in Ameisensäure, Kohlensäure und in weinsäures Oxidulsalz, sie schlägt aus Goldchlorid und Goldoxid-Verbindungen metallisches Gold, ohne Entwicklung von Kohlensäure, nieder (*Pelletier*). In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte schwierig, in der Wärme unter Schwärzung und Entwicklung von Kohlenoxid und schwefliger Säure; sie liefert durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein reichliche Menge Ameisensäure.

Die Weinsäure schlägt Kalk-, Baryt- und Strontian-Wasser und essigsäures Bleioxid weiß nieder; diese Niederschläge lösen sich in überschüs-

siger Säure, sie fällt nicht eine Lösung von Chlorcalcium, -Barium oder Strontium. In nicht zu verdünnten Kalisalzen bringt sie einen kristallinischen Niederschlag von Weinstein hervor, der sich nicht in überschüssiger Säure, aber leicht in Salzsäure löst.

Einer Menge von Metallsalzen zugesetzt, verlieren diese ihre Fähigkeit durch Alkalien gefällt zu werden.

Sie dient als Reagens auf Kali.

Prüfung auf ihre Reinheit: Die reine Weinsäure darf an der Luft nicht feucht werden und im Wasser oder Weingeist gelöst keinen Rückstand hinterlassen; ihre wässrige Lösung darf mit Barytsalzen und Schwefelwasserstoffsäure keinen Niederschlag geben.

Weinsaure Salze.

§. 160. Die Weinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen. Die eine Reihe enthält ein Aeq. Metalloxid und 1 Aeq. Wasser, die andere enthält zwei Aeq. Metalloxid. Die letzteren sind neutral, die ersteren besitzen eine saure Reaction. Die beiden Atome Basis, welche nöthig sind, um mit 1 At. Säure ein neutrales Salz zu bilden, können seyn 2 Aeq. einer und derselben Basis, oder zwei Aeq. verschiedener Basen; hieraus ergibt sich eine neue Reihe von Salzen, welche zwei verschiedene Basen enthalten. Mit Antimonoxid und Kali vereinigt sich die Weinsäure in verschiedenen Verhältnissen; der sogenannte Brechweinstein enthält 3 Aeq. Antimonoxid (= 1 Atom) und 1 Aeq. Kali auf 1 At. Säure; er muß als ein basisches Salz betrachtet werden. Beim trocknen Erhitzen der weinsauren Salze zerlegen sie sich unter Verbreitung eines eigenthümlichen, dem gebrannten Zucker ähnlichen, Geruches. Der trockne Brechweinstein verliert, auf 200° erhitzt, ohne seine Farbe zu verändern, 2 At. Wasser, welches aus den Bestandtheilen der wasserfreien Weinsäure oder auf Kosten des Sauerstoffs des Oxids und des Wasserstoffs der Säure gebildet wird; er tritt in Beziehung auf seine Zusammensetzung in diesem Zustande aus der Reihe der weinsauren Salze heraus; bei Berührung mit Wasser wird das abgeschiedene Wasser wieder aufgenommen und der Brechweinstein seinen Eigenschaften nach wieder hergestellt. Bei 300° erleidet der Brechweinstein die nemliche Zersetzung, welche die übrigen weinsauren Salze erfahren.

Die im Wasser leichtlöslichen neutralen weinsauren Salze werden durch Zusatz von Säure schwerlöslich, die schwer- oder unlöslichen werden löslicher. Die unlöslichen weinsauren Salze unterscheiden sich von allen andern dadurch, daß sie sich in Kalilauge oder Ammoniak vollkommen lösen. Aus den löslichen Verbindungen der Weinsäure mit Kali und Antimon- oder Eisenoxid schlagen verdünnte Säuren basische Salze von Antimon- oder Eisenoxid nieder.

Die Verbindungen der Weinsäure mit Basen gehören zu den merkwürdigsten in der organischen Chemie, sie sind bei weitem nicht gründlich genug erforscht, und es ist zu erwarten, daß ein genaues Studium Licht über zahllose andere Verbindungen ähnlicher Art verbreiten wird.

Weinsaures Ammoniak. a) *Neutrales*; \bar{T} , $2AdH_4O + 2aq$ (*Dulk*). Man erhält dieses Salz beim gelinden Verdampfen einer mit kohlen-saurem Ammoniak neutralisirten Auflösung von Weinsäure, der man zu Ende etwas überschüssiges kohlen-saures Ammoniak zusetzt. Es kristallisirt in geschobenen vierseitigen Säulen mit vorherrschenden schiefen Endflächen. Die Auflösung verliert beim Abdampfen in der Wärme Ammoniak und geht in saures Salz über.

b) *Saures*; \bar{T} , AdH_4O , aq (*Dulk*). Durch Zusatz von Säure zu dem neutralen Salze entsteht in concentrirten Lösungen ein weißer Brei, der sich in kaltem Wasser schwierig, in heißem leicht löst und daraus in glänzenden Schuppen beim Erkalten kristallisirt.

Weinsaures Aethyloxid, saures; \bar{T} , AcO , aq (*Guerin Varry*). Entsteht beim Contact von kristallisirter Weinsäure mit Alkohol in der Kälte, schneller und vollständiger in der Wärme. *Darstellung*: Man fällt *weinsaures Aethyloxid-Baryt* vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure und dampft die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure ab. *Eigenschaften*: Verlängerte rhombische Prismen, oder weisse, geruchlose, kristallinische Masse, von süßlich saurem Geschmack, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich im Aether. Die verdünnte wässrige Lösung lange Zeit im Sieden erhalten zerlegt sich in Alkohol, welcher überdestillirt, und in Weinsäure, die in der Flüssigkeit bleibt. Auf einem Platinblech erhitzt verbrennt sie mit dem Geruch der Weinsäure und einer leuchtenden Flamme; sie wird bei 30° weich, bei 90° zu einem flüssigen Syrup, bei 140° dünnflüssiger, bei 165° tritt Zersetzung ein; bei höherer Temperatur erhält man als Produkte der Zersetzung Alkohol, Wasser, Essigsäure, essigsäures Aethyloxid, Kohlensäure und brennbare Gase, ein empyreumatisches Oel und eine dem Aceton ähnliche, brennbare, flüchtige Flüssigkeit; sie hinterläßt Kohle. Eine verdünnte wässrige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Schimmelbildung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung bei 66° ohne Schwärzung, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Zink und Eisen lösen sich in der wässrigen Auflösung mit Entwicklung von Wasserstoffgas; Zinn wird davon nicht angegriffen. Barytwasser wird davon anfänglich getrübt, der Niederschlag verschwindet, wenn die Flüssigkeit der Neutralität sich nähert, und kommt durch einen Ueberschuss von Säure wieder zum Vorschein. Strontianwasser wird davon nicht gefällt. Kalkwasser wird davon getrübt, der Niederschlag verschwindet durch Zusatz von Säuren. Essigsäures Bleioxid wird in verdünnter Auflösung davon nicht getrübt, in concentrirten Mischungen setzen sich perlmutterglänzende in Salpetersäure lösliche Kristalle ab.

Kalialze werden davon nicht zersetzt. (*Guerin Varry*.)

Weinsaures Aethyloxid-Ammoniumoxid; \bar{T} , AcO , AdH_4O . Glänzende, leichtlösliche, seidenartig faserige Masse. (*Guerin Varry*.)

Weinsaures Methyloxid, saures; \bar{T} , MeO , aq . *Darstellung*: Ein Theil kristallisirte Weinsäure wird in ihrem gleichen Gewichte Methyloxidhydrat (Holzgeist) gelöst und mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Das freie Methyloxidhydrat wird alsdann durch Verdampfen entfernt, der Rückstand in seinem halben Gewichte Wasser gelöst. Durch Verdampfen dieser Auflösung an der Luft erhält man kristallisirtes *weinsaures Methyloxid*. *Eigenschaften*: Weiße kristallinische Masse, die aus feinen Prismen mit graden Endflächen besteht. Die Kristalle sind geruchlos, von saurem nicht süßem Geschmack; wird an der Luft nicht feucht und ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem in allen Verhältnissen löslich; sie lösen sich in Alkohol und Holzgeist, wenig in Aether. Das übrige Verhalten ist dem des weinsauren Aethyloxids ähnlich. Kalk-, Baryt- und Strontianwasser werden von ihrer wässrigen Lösung getrübt, der Niederschlag verschwindet durch überschüssige Säure. Mit Kalilauge erhält man bei

Ueberschufs von Säure einen nicht kristallinischen, milchigen Niederschlag, der in vielem Wasser löslich ist. Mit Natronlauge erhält man unter denselben Umständen einen körnigen Niederschlag. Kali- und Natronsalze erleiden davon keine Zersetzung. Essigsäures Bleioxid wird in weissen Flocken gefällt, die bei einem Ueberschufs des Fällungsmittels kristallinisch werden. Salpetersäures Silberoxid wird davon weifs gefällt, der Niederschlag ist wenig löslich im Wasser. (*Guerin Varry.*)

Saures weinsaures Kali (Kali bitartaricum).

Formel: \bar{T} , KO, H₂O.

Synonyme: Weinstein (Tartarus, Bitartras kalicus cum aqua, Tartras kalicus seu Potassae acidulus).

Der Weinstein ist wohl so lange bekannt als der Wein aus Trauben. Die Reinigung des Weinsteines erfand man aber erst im 18ten Jahrhundert; *Scheele* entdeckte zuerst 1769 seine Bestandtheile.

Vorkommen: Findet sich in vielen Pflanzensäften, besonders reichlich in dem Traubensaft; der Gehalt des Saftes an diesem Salze wechselt je nach der Zeit der Reife, in unreifen Trauben ist eine grössere Menge enthalten als in reifen; es setzt sich aus dem Wein beim Aufbewahren ab und bildet auf dem Holz der Fässer mehr oder weniger dicke, steinartige, von weissem Wein gelbe oder bräunliche, von rothem Wein rothe Krusten, *roher Weinstein*. Gewöhnlich ist der junge Wein mit diesem Salze nicht gesättigt, allein beim Aufbewahren verdunstet eine gewisse Menge Flüssigkeit, und mit dem Wein, den man zugießt um das Fafs voll zu erhalten, kommt zu dem schon darin enthaltenen Weinstein eine neue Quantität hinzu, nach 1 bis 2 Jahren ist der Wein damit gesättigt und von diesem Zeitpunkte an setzt sich bei weiterem Verdunsten und Auffüllen Weinstein ab. Weine von schlechten Jahrgängen setzen übrigens schon im ersten Jahre Weinstein ab.

§. 161. *Darstellung:* Die Darstellung des Weinsteines geschieht im Grofsen niemals direct aus seinen Bestandtheilen, sondern beschränkt sich auf eine Reinigung des im Handel vorkommenden durch eine neue Kristallisation, wobei man die färbenden Theile durch Thonerde, Kohle, Eiweifs hinwegnimmt. Beim Erkalten grofser Quantitäten heifs gesättigter Auflösungen von Weinstein scheiden sich beim ruhigen Stehen Kristalle an der Oberfläche der Flüssigkeit ab und bilden eine feste Decke, daher der Name *Weinsteinrahm, Cremor tartari*.

§. 162. *Eigenschaften:* Weisse, durchsichtige oder durchscheinende, meistens matte, ziemlich harte, schiefe rhombische Säulen mit abgestumpften Seitenecken und scharfen Seitenkanten, oder ungleich sechsseitige Säulen mit zwei Flächen zugespitzt; die Flächen sind meistens sehr ungleich ausgedehnt und die Kristalle bilden unsymmetrisch zusammenhängende Krusten, sie knirschen zwischen den Zähnen und besitzen einen schwach säuerlichen Geschmack, röthen Lackmus und sind luftbeständig; für sich erhitzt schmelzen sie unter Aufblähen, verbreiten den eigenthümlichen Geruch, der alle weinsauren Salze charakterisirt, und liefern bei der trocknen Destillation *feste brenzliche Weinsäure*. Der Weinstein ist in Alkohol unlöslich, leichtlöslich in concentrirten Mineralsäu-

ren. Ein Theil Weinstein löst sich in 18 Theilen siedendem und 184 Th. Wasser von 20° C.

Seiner Schwerauflöslichkeit wegen wird dieses Salz überall gebildet, wo neutrale weinsaure Salze, welche Kali enthalten, mit andern Säuren oder überhaupt Kalisalze mit überschüssiger Weinsäure in nicht zu verdünnter Lösung mit einander in Berührung gebracht werden. Zusatz von Alkohol befördert die Abscheidung des Salzes.

Der Weinstein enthält stets weinsauren Kalk (1 bis $1\frac{1}{2}$ p. c.); er dient im gereinigten Zustande zur Darstellung des reinen kohlen-sauren Kali's, was man durch Glühen und Auslaugen des kohligen Rückstandes (*schwarzen Flufs*) erhält. 100 Weinstein hinterlassen ein Gemenge von 8,75 Kohle mit 31,25 kohlen-saurem Kali (*Brunner*). Bei Anwendung von rohem Weinstein enthält der Rückstand Cyankalium. Eine Mischung von 2 Theilen Salpeter und 1 Th. Weinstein verbrennt beim Anzünden mit einer glühenden Kohle zu einer weissen Masse von kohlen-saurem Kali (*weisser Flufs*). Der Weinstein dient in der Färberei als Beizmittel, er besitzt die Eigenschaft, eine grosse Menge Metalloxyde zu lösen.

In der Medicin dient der Weinstein als Purgirmittel, entweder allein oder in Verbindung mit Borax.

Neutrales weinsaures Kali (Kali tartaricum). Formel: \bar{T} , 2KO.

Synonyme: Tartarisirter Weinstein, auflöslicher Weinstein (*Tartarus tartarisatus*, *Tartarus solubilis*, *Sal vegetabile*, *Tartras kalicus seu Potassae*).

Das neutrale weinsaure Kali war im 17ten Jahrhundert schon *Lemery* bekannt.

§. 163. Man erhält das neutrale weinsaure Kali, wenn eine wässrige erhitzte Lösung von kohlen-saurem Kali (1 Theil in 6—8 Theilen Wasser) so lange mit gereinigtem Weinsteinpulver versetzt wird, als noch Aufbrausen entsteht, und bis die Flüssigkeit vollkommen neutral ist (d. h. weder Lackmus noch Rhabarber ändert u. s. w.). Die klare reine Lösung wird zur Kristallisation oder gewöhnlicher zur Trockne verdampft. Beim Sättigen der Kalilösung mit Weinstein muß ein geräumiges Gefäß (von Zinn, Porcellan u. s. w.) genommen, und der Weinstein nur in kleinen Mengen unter Umrühren zugesetzt werden; man prüft die Flüssigkeit öfters, ob sie neutral ist; im Fall sie sauer reagirt, versetzt man sie wieder mit wenig Kali, bis sie neutral ist (zu 1 Theil einfach kohlen-saurem Kali braucht man fast $\frac{2}{5}$ Theile Weinstein). Die neutrale Flüssigkeit verdünnt man noch mit 6—8 Theilen Wasser und erhitzt sie zum Sieden, scheidet den gebildeten Niederschlag von weinsaurem Kalk durch Filtration und stellt sie 24 Stunden an einen kühlen Ort. Die klare Flüssigkeit verdunstet man, zuletzt unter fleißigem Umrühren, bis sie eine noch feuchte bröckelnde Masse ist, welche, auf Papier ausgebreitet, bei mäßiger Wärme (in der Dörre) ausgetrocknet wird. Oder man verdampft sie bis zur Syrupsdicke und überläßt sie bei mäßiger Wärme der Kristallisation, welche namentlich bei überschüssigem Alkali leicht nach mehreren Tagen erfolgt. Das trockene Salz muß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

§. 164. Die *Eigenschaften* des neutralen weinsauren Kali's sind: Es kristallisirt in farblos durchsichtigen, geraden rhomboidischen Säulen, mit zwei Flächen zugespitzt. Nach *Bernhardi* ist die Kernform das Tetraeder (in Apotheken wird es gewöhnlich als eine weisse pulverige Salzmasse er-

halten). Schmeckt milde salzig, etwas bitterlich. — Wird durch Hitze zerstört. Säuren schlagen daraus Weinstein nieder. — An der Luft ist es in reinem Zustande unveränderlich, in feuchter Luft zieht es Wasser an, ohne völlig zu zerfließen; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in seinem gleichen Gewicht Wasser. In Weingeist ist es wenig löslich.

Prüfung auf seine Reinheit: Das Salz muß schön weiß seyn, sich leicht und vollständig in der angegebenen Menge Wasser lösen; die Lösung muß neutral seyn, sie darf beim Verdünnen mit 10 Theilen Wasser nach einiger Zeit keinen weißen pulverigen Niederschlag bilden, mit Hydrothionsäure sich nicht färben; Silbersolution und Chlorbariumlösung dürfen in der mit freier Salpetersäure versetzten, und von dem niedergefallenen Weinstein abgedunderten Flüssigkeit keine Niederschläge bilden (geringe Trübungen schaden jedoch der medicinischen Anwendung nichts).

Medicinische Anwendung: Das neutrale weinsaure Kali wird in Lösungen gegeben. (Es in Pulver- oder Pillen-Form zu geben, ist, wegen dem Feuchtwerden desselben, weniger angemessen; wenigstens muß es dann in wohlverschlossenen Gefäßen an trockenen Orten aufbewahrt werden.) Das Salz ist leicht zerlegbar; Säuren, mehrere Neutral- und Mittel-Salze, Glaubersalz, Kochsalz, Bittersalz u. s. w. zerlegen es.

Weinsaures Kali-Ammoniumoxid.

Formel: \bar{T} , KO, AdH₄O + aq.

Synonyme: Ammoniakhaltiger auflöslicher Weinstein (Tartarus ammoniacus, Tartarus solubilis ammoniacalis, Tartras Potassae et Ammoniae, Tartras kalico-ammonicus cum aqua).

Der wahre auflösliche Weinstein war schon im 17ten Jahrhundert bekannt. Bucholz lehrte ihn aber erst 1805 in reiner Gestalt, in Kristallform, bereiten.

§. 165. Zur Darstellung des weinsauren Kali-Ammoniaks wird Weinstein mit Ammoniak gesättiget, und die neutrale Verbindung kristallisirt. Am einfachsten löst man gepulverten Weinstein geradezu in starkem ätzenden Salmiakgeist unter fleisigem Schütteln in verschlossenen Gefäßen auf, unter vorsichtigem Erwärmen, bis nichts mehr aufgenommen wird, wobei aber das Ammoniak noch etwas vorwalten muß. Oder man bringt Weinstainpulver mit seinem doppelten Gewicht Wasser bis fast zum Kochpunkte, und setzt so lange trockenes kohlen-saures Ammoniak zu, als noch Brausen entsteht, und bis letzteres selbst durch den Geruch zu bemerken ist. — Die Lösung wird heiß durch dichte Leinwand kolirt und erkalten gelassen, wo das Salz nach einigen Tagen anschießt. Die von den Kristallen abgossene Flüssigkeit wird schnell verdampft, und wenn sie sich trübt, wieder mit Ammoniak versetzt und kristallisirt. So verfährt man, so lange noch Kristalle zu erhalten sind. Diese werden zwischen Fließpapier, so schnell als möglich, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in wohlverschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt. — *Gempt* übergießt die Auflösung des Weinstein's in Aetzammoniak mit Weingeist von 85 p. c., nach der Art, wie man beim schwefelsauren Kupferammoniak verfährt. Es schießen nach einigen Tagen schöne Kristalle von weinsaurem Ammoniak-Kali an (Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland, Bd. XI. S. 370). Nach *Duflos* und *Geigers* Erfahrung ist dieses bei Anwendung von starkem concentrirten Salmiakgeist unnöthig; das Salz scheidet sich auch aus der wässerigen Lösung binnen 24 Stunden in der Kälte in schönen Kristallen aus. — Das Abdampfen der gesättigten Flüssigkeit zur Trockne ist weniger zu empfehlen, weil während desselben immer ein Theil zerlegt wird und Weinstein sich ausscheidet.

§. 166. Die *Eigenschaften* dieses Doppelsalzes sind: Es kristallisirt in geraden rhombischen oder ungleich sechsseitigen Säulen, mit 2 auf den stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft. Schmeckt kühlend, stechend salzig. An trockener warmer Luft verwittert es und läßt einen Theil Ammoniak und Wasser fahren. Säuren scheiden daraus Weinstein; fixe Alkalien entwickeln Ammoniak. In der Hitze wird es zerlegt. Es ist in 2 Theilen kaltem und fast seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser löslich.

Prüfung auf seine Reinheit: Der ammoniakhaltige Weinstein muß neutral und in Wasser leicht löslich seyn; fixe Alkalien müssen Ammoniak entwickeln, er muß sich übrigens wie reines weinsteinsaures Alkali verhalten.

Anwendung: Wie das neutrale weinsaure Kali. Säuren, fixe Alkalien und die bei weinsaurem Kali bemerkten Salze müssen vermieden werden.

Weinsaures Kali-Aethyloxid.

Formel: \bar{T} , KO, AeO + aq (*Guerin Varry*).

Darstellung: Man erhält dieses Salz durch wechselseitige Zersetzung von weinsaurem Aethyloxid-Baryt mit etwas überschüssigem schwefelsaurem Kali. Man dampft die von dem schwefelsauren Baryt abgeschiedene Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ab und mischt sie in diesem Zustande mit Alkohol, wodurch alles schwefelsaure Kali abgeschieden wird. Die alkoholische Lösung läßt man an der Luft verdampfen, wo das Salz kristallisirt. (*Guerin Varry*.)

Eigenschaften: Seiner Kristallform nach ist dieses Salz isomorph mit dem vorherbeschriebenen Salz, nach *Guerin Varry* kristallisirt es in rhomboidalen Prismen von 124° und 56° , welche auf den spitzen Seitenkanten zugeschärft sind. Der Winkel der Zuschärfungsfläche beträgt $112^\circ 30'$.

Die Kristalle sind farb- und geruchlos, von schwach bitterem Geschmack, im luftleeren Raume verlieren sie 4 p. c. Wasser = 1 Atom, sie lösen sich in ihrem gleichen Gewicht Wasser bei 15° , in jedem Verhältniß in kochendem. In Alkohol ist es unlöslich. Trocken erhitzt wird es bei 200° weich und schmilzt bei 205° . Eine Auflösung dieses Salzes zum Sieden erhitzt zerlegt sich in saures weinsaures Kali, was sich niederschlägt, und in Alkohol. *Guerin Varry* erwähnt noch einer zweiten Verbindung der Weinsäure mit Kali und Aethyloxid, welche alkalisch reagirt, und in achtseitigen Prismen kristallisirt. (*Ann. de chim. et de phys. T. LXII. p. 61.*)

Weinsaures Kali-Methyloxid.

Formel: \bar{T} , MeO, KO + aq (*Guerin Varry*).

Die *Darstellung* geschieht ganz wie die des vorhergehenden Salzes aus weinsaurem Baryt-Methyloxid.

Eigenschaften: Rechtwinkliche, farb- und geruchlose Säulen, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Holzgeist. Zerlegt sich bei 200° in Kohlensäure, ölbildendes Gas, und liefert eine Flüssigkeit, welche essigsäures Methyloxid, Holzgeist, Essigsäure, Wasser und eine syrupartige Materie enthält. Zerlegt sich beim Sieden der wässrigen Auflösung in Methyloxidhydrat (Holzgeist) und saures weinsaures Kali.

Weinsaure Kali-Boraxsäure. Formel: \bar{T} , KO, BO₃ (*Duflos*).

Synonyme: Löslicher Weinstein der franz. Pharmacopoe.

Darstellung: 47½ Th. saures weinsaures Kali (1 At.) und 15½ Th. kristallisirter Boraxsäure (1 Atom) werden mit heißem Wasser längere Zeit in Berührung gelassen, bis völlige Auflösung erfolgt ist, und die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft.

Eigenschaften: Weiß, feste, an der Luft unveränderliche nicht kristallinische Masse, von saurem Geschmack, löst sich in ½ seines Gewichts siedendem, in ¾ kaltem Wasser; in Alkohol unlöslich.

Wie man aus obiger Formel ersieht, verlieren die Borsäure und der Weinstein, indem sie sich mit einander verbinden, alles Wasser, was sie im kristallisirten Zustande enthalten; die Borsäure spielt in dieser Verbindung dieselbe Rolle wie das Antimonoxid in dem Brechweinstein, mit welchem sie eine gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen gemein hat; so wie der Brechweinstein reagirt die Verbindung sauer. Nach dem franz. Codex sind zur Darstellung derselben 5 Theile saures weinsaures Kali und 1 Th. Borsäure vorgeschrieben. Nach *Soubeyran* sind 4 Th. Weinstein und 1 Th. Borsäure zu nehmen. In der nach der letzteren Vorschrift dargestellten Verbindung enthalten die Borsäure und das Kali gleiche Sauerstoffmengen, ihre Formel würde hiernach seyn: T₃, 3KO, BO₃. Verglichen mit den analogen Antimonoxidverbindungen würde dieses Salz dem neutralen weinsauren Antimonoxid-Kali entsprechen, wenn nemlich der Brechweinstein als das basische Salz betrachtet wird.

Bei dem Abdampfen mußt Sieden vermieden werden, indem sich sonst Boraxsäure verflüchtigt. Zuweilen erhält man eine trockne Masse, die sich in kaltem Wasser nicht löst; in diesem Fall stellt die Berührung mit siedendem Wasser die Löslichkeit wieder her.

Mineralsäuren füllen aus der heißen Auflösung Borsäure, welche nach dem Erkalten kristallisirt; Zusatz von neutralem weinsaurem Kali fällt Weinstein. Eine Auflösung des ersten Salzes (\bar{T} , KO, BO₃) löst beim Sieden noch einmal so viel Weinstein auf, als es schon enthält, ohne daß sich das gelöste beim Erkalten abscheidet; wird die Flüssigkeit stark concentrirt, so kristallisirt der aufgelöste Weinstein vollkommen wieder heraus. Das nach *Duflos* dargestellte Salz enthält 61,824 Weinsäure, 16,223 Borsäure und 21,953 Kali.

Weinsaure Kali-arsenige Säure.

Arsenige Säure bildet nach *Mitscherlich* mit saurem weinsaurem Kali ein dem Brechweinstein in seiner Form und Zusammensetzung analoge Verbindung. Die Art der Darstellung derselben ist nicht bekannt.

Weinsaures Natron.

Saures. Formel: \bar{T} , NaO, H₂O, 2aq (*Bucholz*). — *Darstellung:* Aus der mit der Hälfte Weinsäure vermischten heißen Auflösung des neutralen Salzes bilden sich beim Erkalten eine reichliche Menge Kristalle des sauren Salzes.

Eigenschaften: Sechsseitige farblose Prismen von sehr saurem Geschmack, in 9 Th. kaltem, in 1,8 kochendem Wasser löslich, nicht in Alkohol.

Dient zur Darstellung des chlorsauren Natrons aus chlorsaurem Kali, indem gleiche Atomgewichte von beiden (19 saures weinsaures Natron und 12 Th. chlorsaures Kali) sich in Weinstein und chlorsaures Natron zerlegen. Saures weinsaures Natron bildet mit Borsäure eine leichtlösliche Verbindung, \bar{T} , NaO, BO₃ (*Duflos*).

Neutrales. Formel: \bar{T} , 2NaO , 4aq (Bucholz). — Darstellung: Direct durch Weinsäure, die man mit kohlen saurem Natron neutralisirt, oder durch wechselseitige Zersetzung von neutralem weinsaurem Kali mit überschüssigem schwefelsaurem Natron.

Eigenschaften: Wasserhelle Prismen, an der Luft unveränderlich, in der Wärme verwitternd, löst sich in 5 Th. kaltem, in jedem Verhältniß in siedendem Wasser, nicht in Alkohol.

Unter dem Namen *Soda Sedlitz powder*, oder *carbonated effervescing Cheltenham Salt*, versteht man ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Weinsäure mit doppelt kohlen saurem Natron, in dem Verhältniß, dafs sich beim Uebergiefsen mit Wasser neutrales weinsaures Natron bildet; während dem heftigen Aufbrausen wird die Mischung getrunken. Die Weinsäure und das Natronsalz werden vor der Vermengung fein pulverisirt und in der Wärme von aller Feuchtigkeit vollkommen befreit. Untertrocknet vermischt tritt Zersetzung ein.

Weinsaures Natron-Aethyloxid.

Formel: T , NaO , AcO , 2aq (Guerin Varry). Weisse, farblose, rhomboidale Blättchen. (Guerin Varry.)

Weinsaures Natron-Kali.

Formel: \bar{T} , KO , $\text{NaO} + 10\text{aq}$ (Schulze).

Synonyme: Seignettesalz (Tartarus natronatus, Sal polychrestum Seignette, Tartras Potassae et Sodae, Tartras kalico-natricus cum aqua).

Der natronisirte Weinstein wurde 1672 von *Seignette* entdeckt, aber geheim gehalten. *Geoffroy* und *Boulduc* entdeckten ihn 1731 aufs neue.

§. 167. Die Verbindung der Weinsäure mit Kali und Natron wird durch Sättigung des Weinstein mit Natron und Kristallisiren der neutralen Lösung erhalten. Eine wässrige Lösung von kohlen saurem Natron wird mit Weinstein, nach der beim einfach weinsauren Kali angeführten Art neutralisirt. Zu einem Theil kristallisirten einfach kohlen sauren Natrons bedarf man gegen anderthalb Theile Weinstein. Der neutralen Lösung setzt man noch $\frac{1}{32}$ des angewendeten kohlen sauren Natron zu, reinigt sie eben so durch Verdünnen und Hinstellen, und dampft sie zum Kristallisationspunkt ab. Die Kristalle schiefsen nach einigen Tagen an; die Lauge wird ferner verdampft, so lange sie Kristalle liefert. — Durch doppelte Wahlverwandschaft läfst sich Seignettesalz bereiten, wenn Weinstein mit Kali neutralisirt und mit seinem gleichen Mischungsgewichte Glaubersalz oder Kochsalz versetzt wird. Durch Kristallisation trennt man den vitriolisirten Weinstein oder das Digestivsalz von dem Seignettesalz.

Erklärung bedarf die erste Bereitungsart kaum. Es entsteht, wie bei Zusatz von Kali oder Ammoniak, durch Versetzen des Weinstein mit kohlen saurem Natron ein neutrales Doppelsalz, die Kohlensäure entweicht. Der Ueberschufs von kohlen saurem Natron dient dazu, den rückhaltigen weinsauren Kalk zu zerlegen und ausgezeichnetere Kristalle zu bilden, welche man bei völlig neutraler Flüssigkeit schwierig erhält. Wird neutrales weinsaures Kali mit einem Natronsalz vermischt, so tauschen beide Salze die Hälfte ihrer Basen, es entsteht *Seignettesalz*.

§. 168. Die *Eigenschaften* des weinsauren Natronkali's sind: Es kristallisirt in ansehnlichen, wasserhellen, geraden rhombischen, 6-, 8- und 10-seitigen Säulen; hat einen nicht unangenehmen, mildesalzigen Geschmack. — An der Luft verwirrt es schwach, schmilzt in der Hitze leicht in seinem Kristallisationswasser, und wird in stärkerer Hitze zerlegt. Gegen Säuren u. s. w. verhält es sich wie die übrigen weinsauren Neutralsalze. — Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es $1\frac{1}{2}$ Theile, bei 30° R. nur $\frac{1}{3}$ Wasser zur Lösung; in höherer Temperatur schmilzt es in seinem Kristallisationswasser. (*Brandes.*)

Prüfung auf seine Reinheit: Es muß die angegebene äussere Beschaffenheit haben, neutral seyn, leichtlöslich in Wasser; im Uebrigen wird es wie neutrales weinsaures Kali geprüft.

Weinsaures Natron-Kali mit weinsaurem Borsäure-Kali.

Formel: $\bar{T}, KO, NaO + 2(\bar{T}, KO, BO_3)$ (*Duflos*).

Doppelsalz; enthält ein Atom Seignettesalz in Verbindung mit 2 At. weinsaurem Kali-Borsäure.

Synonyme: Boraxweinstein, auflöslicher Weinsteinrahm (*Tartarus boraxatus*, *Cremor Tartari solubilis*, *Tartras Potassae boraxatus*).

Der Boraxweinstein wurde von *le Fevre* 1732 entdeckt.

§. 169. Man bereitet den Boraxweinstein, indem ein Gemenge von 1 Theil Borax und 3 Theilen gereinigtem Weinstein in 20 Theilen heissem Wasser gelöst, die Lösung einige Tage zum Ablagern an einen kühlen Ort hingestellt, und die klare, vom Bodensatz abgegossene Flüssigkeit zur Trockne verdampft wird. Auch kann man das Gemenge in weniger Wasser lösen, die Lösung zur Syrupdicke verdampfen, dann mit 4—6 Theilen kochendem Wasser vermischen und ablagern lassen. Man verdampft hierauf die Lösung in einem gläsernen, steinernen oder silbernen Gefäße so weit, bis sie eine zähe, schwer knetbare Masse bildet, die beim Erkalten schnell erhärtet. Diese wird, noch warm, schnell zerrieben und noch eine Zeitlang derselben Temperatur ausgesetzt, dann das feine Pulver in wohlverstopften Gefäßen aufbewahrt.

Erklärung: Borax und Weinstein bilden mit einander ein leichtlösliches Zwillingsalz. Das Verdünnen und Ablagern der Flüssigkeit dient zur Abscheidung des in dem Weinstein enthaltenen, von dieser Verbindung schwierig zu trennenden, weinsauren Kalks.

§. 170. Die *Eigenschaften* des Boraxweinsteins sind: Es ist eine durchscheinende Masse von gummiartigem Ansehn; unkristallisirbar; schmeckt sauer und salzig, reagirt sauer, zerfließt an der Luft. Hat die fatale Eigenschaft, wenn er nicht längere Zeit im gepulverten Zustande unter Umrühren ziemlich erwärmt wurde, nach einiger Zeit fest zusammenzubacken, so daß er, ohne die Gefäße zu zerbrechen, oft nicht aus denselben herausgebracht werden kann. Ist in gleichen Theilen kaltem und $\frac{1}{2}$ heissem Wasser löslich. Die Lösung schimmelt leicht, und die concentrirte setzt in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge eines weißgrauen Niederschlags ab, welcher von *Bucholz* für saures weinsaures Natron, von *Vogel* für weinsauren Kalk angesehen wurde. *Th. Martius* zeigte jedoch, daß es ein Gemenge von

Weinstein und weinsaurem Kalk sey. Die sehr concentrirte Lösung von ganz reinem (kalkfreiem) Boraxweinstein bildet selbst nach Jahren keinen Niederschlag. Schwefel-, Salpeter- und Salz-Säure zerlegen den Boraxweinstein kaum, schlagen nur Boraxsäure daraus nieder, keinen Weinstein; Weinsäure aber bildet damit Weinstein. In Weingeist ist der Boraxweinstein fast unlöslich; er entzieht ihm nur Spuren von Wein- und Borax-Säure.

Seine Reinheit erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Er muß schön weiß und leicht in Wasser löslich seyn; die Lösung darf auch durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden.

Anwendung: Wird in wässerigen Lösungen innerlich gegeben. Denselben in Pulver- oder Pillen-Form zu verschreiben, ist wegen seiner Zerfließlichkeit nicht angemessen. Als Pulver läßt man besser ein bloßes Gemenge von 1 Theil Borax und 3 Theilen Weinstein verfertigen; jedoch wird auch dieses bald feucht.

Weinsaures Lithion.

Saures. \bar{T} , LiO, H₂O, 3aq (*Dulk*). Durch Auflösung von kohlen- saurem Lithion in übersüssiger Weinsäure erhält man beim Abdampfen kleine, weißse, glänzende, im Wasser leichtlösliche Kristalle von obiger Zusammensetzung.

Neutrales. \bar{T} , 2LiO (*Dulk*). Durch Sättigung des vorhergehenden Salzes mit kohlen- saurem Natron erhält man eine weißse, keine kristallini- sche, an der Luft unveränderliche Salzmasse.

Weinsaures Lithion-Kali. Formel: \bar{T} , KO, LiO, 2aq (*Dulk*).

Durch Sättigung des Weinsteins mit kohlen- saurem Lithion erhält man große, grade, schwach geschobene vierseitige Säulen von salzig bitterem Geschmack, wenig verwitternd, leicht in Wasser löslich.

Weinsaures Lithion-Natron. Formel: \bar{T} , LiO, NaO, 4aq (*Dulk*).

Durch Sättigung von saurem weinsaurem Natron mit kohlen- saurem Lithion und Abdampfen der Lösung an der Luft erhält man lange rechtwink- liche Säulen mit oft schief aufgesetzten Endflächen; schwach trüb werdend an trockner Luft, leicht in Wasser löslich.

Weinsaurer Baryt. Formel: \bar{T} , 2BaO, 2aq (*Dulk*).

Durch Zusatz von Weinsäurelösung zu Barytwasser erhält man einen weißen, pulverigen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Weinsäure löst.

Weinsaures Baryt-Aethyloxyd.

Formel: \bar{T} , BaO, AeO + 2aq (*Guerin Varry*).

Darstellung: 1 Theil kristallisirter Weinsäure wird in ihrem gleichen Gewichte Alkohol gelöst und mehrere Stunden einer Temperatur von 65 bis 70° ausgesetzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, mit kohlen- saurem Baryt neutralisirt, der gebil- dete weinsäure Baryt durch Filtriren getrennt und die Flüssigkeit bei ge- linder Wärme, zuletzt an der Luft, verdampft, wo die Verbindung nach und nach kristallisirt. (*Guerin Varry*.)

Eigenschaften: Concentrisch gruppirte, farblose Blätter (schiefe rhombische Prismen) von bitterem Geschmack. 100 Theile Wasser lösen bei 23° 38,12 Salz, bei 100° 127,64 Salz; unlöslich in Alkohol und Holzgeist, sehr wenig löslich in Weingeist von 95 p. c., verliert im leeren Raume sein Krystallwasser, wird bei 190° weich, schmilzt bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Weinsaures Baryt-Methyloxid.

Formel: \bar{T} , BaO, MeO, aq (*Dumas & Peligot*).

Darstellung: Beim Vermischen von Auflösungen von Baryt und Weinsäure in Methyloxidhydrat (Holzgeist) schlägt sich dieses Salz nieder (*Dumas & Peligot*). Man verschafft es sich am besten durch Neutralisation von saurem weinsaurem Methyloxid mit kohlenstoffsaurem Baryt.

Eigenschaften: Krystallisirt in farblosen, glänzenden, graden, zugespitzten Prismen von bitterem Geschmack, sehr löslich im Wasser, die wässrige Auflösung zersetzt sich besonders leicht beim Erhitzen. Einer Temperatur von 150 — 160° ausgesetzt wird das Salz zersetzt, es geht eine Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruche über, welche Wasser, Holzgeist, essigsäures Methyloxid und eine krystallisirende nicht untersuchte Materie enthält. (*Guerin Varry*.)

Weinsaures Baryt-Kali. Formel: \bar{T} , BaO, KO, 2aq (*Dulk*).

Beim Zusatz von Barytwasser zu einer heißen Auflösung von Weinstein bis zur Neutralisation und Abdampfen erhält man ein pulveriges, neutrales, im Wasser schwerlösliches Salz (*Dulk*).

Weinsaures Baryt-Natron. Formel: \bar{T} , BaO, NaO, 2aq (*Dulk*).

Eine Auflösung von Seignettesalz giebt mit Chlorbarium vermischt dieses Salz in Gestalt eines aus feinen kurzen Nadeln bestehenden Niederschlags; löst sich schwer im Wasser, leichter in Chlorbarium und Seignettesalzlösungen (*Kaiser*).

Weinsaurer Strontian. \bar{T} , 2SrO, 8aq (*Dulk*).

Durch Neutralisation von Strontianwasser mit Weinsäure und langsames Verdunsten erhält man kleine, rechtwinklich vierseitige Tafeln mit zugespitzten Rändern; verliert in der Wärme und Leere 21,51 p. c. Wasser (= 8 Atome). Durch Vermischen heißer Auflösungen von salpetersaurem Strontian und weinsaurem Kali erhält man ein weißes krystallinisches Pulver, welches weinsauren Strontian und salpetersaures Natron enthält.

Weinsaures Strontian-Kali. \bar{T} , SrO, KO, 2aq (*Dulk*).

Darstellung und Eigenschaften wie die des entsprechenden Barytsalzes.

Weinsaures Strontian-Natron. \bar{T} , SrO, NaO, 2aq (*Dulk*).

Dem Boraxweinstein ähnliche, gummiartige Salzmasse, in 1,4 Th. kaltem, in jedem Verhältniß in siedendem Wasser löslich.

Weinsaurer Kalk.

Saurer. Formel: \overline{T} , CaO , H_2O (*Dulk*). Durch Auflösung des neutralen Salzes in wässriger Weinsäure und rasches Verdampfen erhält man das saure Salz in geschobenen vierseitigen Säulen mit zu einem schief aufgesetzten Octaeder zugespitzten Endkanten; in 140 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Setzt man zu Kalkwasser einen Ueberschufs von Weinsäure, so löst sich der anfangs sich bildende Niederschlag wieder auf zu saurem Salz, aus dieser verdünnten Flüssigkeit scheiden sich bei langem Stehen dünne, harte, durchscheinende Kristalle von neutralem Salz aus.

Neutraler. Formel: \overline{T} , 2CaO , 8aq (*Berzelius, Gay-Lussac & Thénard*). Macht einen Bestandtheil des rohen und gereinigten Weinstein aus, findet sich auf rohem Weinstein in glänzenden, durchscheinenden, regelmäßigen Octaedern kristallisirt. *Eigenschaften:* Weißes, geschmackloses Pulver oder seidenglänzende Nadeln, in 600 Th. siedendem, nicht in kaltem Wasser, leichter in allen löslichen weinsauren Salzen, in Kalilauge, Essigsäure und Mineralsäuren löslich, und wird aus letzteren Auflösungen durch Ammoniak nicht gefällt. Dieses Salz dient zur Darstellung der Weinsäure, die man daraus durch Digestion mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure neben schwerlöslichem Gyps erhält. Man erhält es zu diesem Zweck stets aus Weinstein, den man mit Wasser zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von Kalkmilch, zuletzt von kohlensaurem Kalk zersetzt. Der siedenden Flüssigkeit setzt man gegen das Ende Kreide zu, so lange als man noch ein Aufbrausen bemerkt, in diesem Fall entsteht neutrales weinsaures Kali, was in der Auflösung bleibt, und unlöslicher weinsaurer Kalk, welcher niederfällt. Zu der Flüssigkeit setzt man jetzt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu. (Durch Zersetzung von Manganchlorür mit Kalk bereitet.)

Das in Auflösung sich befindende neutrale weinsaure Kali zerlegt sich bei Chlorcalcium in Chlorkalium und weinsauren Kalk. Das Chlorkalium wird bei Darstellung im Großen durch Abdampfen der rückbleibenden Lauge mit Vortheil wieder gewonnen. Alle Weinsäure des Weinstein ist auf diese Weise an Kalk gebunden worden. Der erhaltene weinsaure Kalk wird vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme digerirt. Auf 1 Th. Kreide nimmt man gewöhnlich 4 Th. Weinstein, und zur Zersetzung des gebildeten weinsauren Kalks etwas mehr als das doppelte Gewicht der Kreide an concentrirter Schwefelsäure. Da der weinsaure Kalk in überschüssiger Weinsäure löslich ist und dieses Salz die Kristallisation der Weinsäure sehr erschwert, so ist es, um seiner vollkommenen Entfernung gewiß zu seyn, zweckmäßig, etwas mehr Schwefelsäure zu nehmen, als zu seiner Zersetzung gerade hinreicht.

Der weinsaure Kalk wird beim trocknen Erhitzen unter Aufblähen zerstört, es bleibt ein graues Gemenge Kohle mit kohlensaurem Kalk.

Weinsaures Kalk-Kali.

Basisches. Bei Digestion von neutralem weinsaurem Kalk mit Kalilauge oder beim Zusammenbringen von Kalkhydrat mit einer Auflösung von neutralem weinsaurem Kali erhält man eine klare, dünnflüssige, stark alkalisch reagirende, sehr ätzend schmeckende Flüssigkeit, welche sich bei Verdünnung mit Wasser durch Fällung von weinsaurem Kalk trübt. Es scheint sich hierbei in der Kälte eine basische Verbindung von Weinsäure mit Kalk und Kali zu bilden, welche die Eigenschaft vieler Kalksalze theilt, in der Hitze in geringerer Menge in Wasser als in der Kälte löslich zu seyn. Erhitzt man sie zum Sieden, so gerinnt sie zu einer kleisterartigen Masse, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird. Kohlenensaures Kali der Auflösung zugesetzt fällt in der Wärme allen Kalk.

Der Niederschlag, der sich beim Erhitzen bildet, soll nach *Lassone* und *Osann* basisch weinsaure Kalk seyn, $\bar{T} + 3CaO$.

Neutrales. Eine Auflösung von 1 Th. weinsaurem Kali im gleichen Gewicht Wasser löst beim Sieden 27 p. c. weinsauren Kalk. Die klare Auflösung erstarrt nach dem Verdampfen bis zur Syrupdicke zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, die in der Wärme schmilzt; beim Abdampfen zur Trockne bleibt eine nicht kristallinische Masse, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sich in siedendem Wasser völlig löst, durch kaltes Wasser aber zerlegt wird. Beim Uebergießen mit dem gleichen Gewicht Wasser bleibt $1\frac{1}{2}$ p. c. weinsaure Kalk in Auflösung, die bei Zusatz von 9 Wasser vollständig abgeschieden werden. (*Hornemann.*)

Weinsaures Kalk-Natron.

Basisches. Eine wässerige Lösung von 4,01 ätzendem Natron löst 13 Th. weinsauren Kalk bei gelinder Digestion auf. Die Auflösung verhält sich wie das basisch weinsaure Kalk-Kali.

Neutrales. Beim Vermischen von weinsaurem Natron-Kali mit Chlorcalcium bildet sich ein weißer, flockiger, in der Flüssigkeit kristallinisch werdeuder Niederschlag, welcher wenig in Wasser löslich, leichter von überschüssiger weinsaure Kali-Natron-Lösung aufgenommen wird.

Weinsaure Bittererde.

Saures Salz. Formel: \bar{T} , MgO, H₂O (*Dulk*). Durch Auflösung von neutraler weinsaure Bittererde in einer angemessenen Menge Weinsäure erhält man beim Verdunsten kristallinische Krusten von saurem Salz; es ist farblos; 100 Th. Wasser lösen 1,893 Th. Salz. (*Dulk.*)

Neutrales Salz. Formel: \bar{T} , 2MgO, 8aq (*Dulk*). Kohlensäure Magnesia im Ueberschuss mit Weinsäure behandelt liefert beim Erwärmen eine Auflösung des neutralen Salzes, welche beim Verdunsten eine weiße, geschmacklose, im Wasser schwerlösliche Salzkruste hinterläßt, die in der Wärme und in der Leere 29,3 p. c. Wasser verliert. Bittererdesalze mit Weinsäure versetzt werden nicht durch reines und kohlensaures Ammoniak, Kali und Natron gefällt.

Weinsaures Bittererde-Kali. Formel: \bar{T} , MgO, KO, 8aq (*Dulk*).

Eine siedende Auflösung von Weinstein mit kohlensaurer Bittererde neutralisirt setzt dieses Salz beim Verdampfen in kleinen nicht hygroskopischen Kristallen ab, es bleibt ein nicht kristallisirendes, gummiartiges, nicht untersuchtes Salz in der Mutterlauge. Die Kristalle verlieren beim Trocknen in der Wärme 25,363 Wasser (8 Atome).

Weinsaures Bittererde-Natron. \bar{T} , MgO, NaO, 10aq (*Dulk*).

Beim Verdunsten einer Auflösung von Chlormagnesium mit Seignettesalz scheidet sich dieses Salz in geschoben viersseitigen Säulen aus; die Kristalle verwittern an der Luft und verlieren bei 100° 33,74 p. c. Wasser.

Weinsaures Ceroxidul.

Neutrale Ceroxidulsalze geben mit neutralen weinsauren Alkalien weißer Niederschläge, die durch Zusatz von überschüssiger Weinsäure nicht verschwinden und in kaustischen Alkalien löslich sind.

Weinsaure Yttererde ist ein schwerlösliches Salz.

Weinsaure Glucinerde und *Thonerde* sind leichtlöslich, schwierig kristallisirbar

Weinsaures Thonerde-Kali.

Saures weinsaures Kali löst in der Wärme eine große Menge Thonerdehydrat und giebt eine unkristallisirbare, nicht durch Alkalien fällbare, Salzmasse; dieselbe Eigenschaft ertheilt den Thonerdesalzen das neutrale weinsaure Kali und die übrigen löslichen weinsauren Salze.

Der Weinstein, der zur völligen Auflösung 15 Theile siedendes Wasser bedarf, löst sich in 4 Theilen, wenn der Flüssigkeit die Hälfte seines Gewichts Alaun zugesetzt wird. Die erhaltene sehr saure Auflösung dient als Beizmittel für Metalle, namentlich um die Oberfläche derselben von Oxiden zu reinigen. Beim Abdampfen erhält man daraus eine weisse, an der Luft feucht und klebrig werdende, sehr lösliche Salzmasse.

Weinsaure Zirkonerde. Zirkonerdesalze werden durch weinsaures Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist in Kali und Säuren löslich, durch Alkalien aus letzteren nicht fällbar.

Weinsaures Manganoxidul.

Aus einer heißen Mischung von neutralem weinsaurem Kali mit Manganchlorür setzt sich zuerst saures weinsaures Kali, nachher beim völligen Erkalten weinsaures (kalihaltiges?) Manganoxidul in kleinen weissen Kristallen ab. (Pfaff.)

Weinsaures Manganoxidul-Kali. Kohlensaures Manganoxidul löst sich leicht in wässrigem Weinstein, die farblose Auflösung giebt beim Verdampfen eine schwierig kristallisirende Salzmasse.

Weinsaures Manganoxid-Kali. Braunstein löst sich bei Digestion mit Weinstein und Wasser mit brauner Farbe; beim Sieden wird die Flüssigkeit unter Kohlensäureentwicklung farblos, und man hat in der Auflösung die vorherbeschriebene Verbindung.

Weinsaures Eisenoxidul. Formel: \bar{T} , 2FeO (Dulk).

Dampft man an der Luft eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxidul mit Zusatz von Weinsäure ab, so schlägt sich ein weisses nicht kristallinisches Pulver von obiger Zusammensetzung nieder, in der Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Eisenoxid. Bei Abschluss der Luft bildet sich dieses Salz nicht. 100 Th. Wasser von 15° lösen 0,887 Salz, es löst sich in ätzenden und reinen Alkalien mit grüner Farbe, die an der Luft in Gelb übergeht. (H. Rose.)

Weinsaures Eisenoxidul-Kali. Formel: \bar{T} , FeO, KO.

Beim Erhitzen von Weinstein mit seinem halben Gewicht metallischem Eisen in dünnen Blechen und einer hinreichenden Menge Wasser, löst sich das Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung auf und es schlägt sich ein weisses kristallinisches Pulver nieder, welches an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schwarz wird; es löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien.

Weinsaures Eisenoxid-Kali (Kali ferro-tartaricum).

Synonyme: Eisenweinstein oder Stahlweinstein (Tartarus ferratus seu chalybeatus, Tartras kalico-ferricus, Tartras Potassae et oxydi Ferri). Im unreinen Zustande Eisenkugeln (Globuli martiales).

Den Eisenweinstein beschrieb zuerst *Angelus Sala* im Anfang des 17. Jahrhunderts; die Stahlkugeln scheinen in der Mitte des 18. Jahrhunderts zuerst bereitet worden zu seyn.

§. 171. Das reine weinsaure Eisenoxid-Kali bereitet man entweder, indem frischgefalltes Eisenoxidhydrat mit Weinstein und Wasser so lange erhitzt werden, bis die Verbindung

erfolgt ist, worauf man verdampft. Nach der neuen preussischen Pharmacopöe wird das von $1\frac{1}{2}$ Unzen Eisenöl mittelst Kali erhaltene, wohlgewaschene Eisenoxidhydrat mit 1 Unze Weinstein und 8 Unzen Wasser bis auf die Hälfte eingekocht, dann in gelinder Wärme zur Extractdicke verdunstet, dieses wieder in 3 Unzen Wasser gelöst, filtrirt, und das Filtrat in gelindeste Wärme zur Trockne verdunstet. Oder man kocht 1 Theil Eisenfeile mit 4 Theilen gereinigtem Weinstein und 6 Theilen Wasser anhaltend, unter dem Luftzutritt, unter beständiger Ersetzung des verdunstenden Wassers, bis das anfangs entstandene weisse, schwer lösliche, weinsaure Eisenoxidul-Kali sich in weinsaures Eisenoxid-Kali umgewandelt hat, und eine dunkelbraune vollkommene Lösung entstanden ist. Diese wird filtrirt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Nach *Hänle* wird die Auflösung sehr befördert, wenn in das Gemenge einige *reine* Silbermünzen (Kronenthaler) geworfen werden. Man erhitzt fast bis zum Sieden, es entsteht bald beträchtliche Gasentwicklung, die Bildung von weinsaurem Eisenoxidul-Kali, und unter Luftzutritt Eisenoxid, ist in weit kürzerer Zeit vollendet (Magaz. f. Pharmacie Bd. 12. S. 153).

Die Stahlkugeln werden entweder durch ein ähnliches Verfahren aus 1 Th. Eisenfeile und 3 Th. rohem Weinstein erhalten, oder man rührt das Gemenge mit Wasser in einem irdenen Geschirr zu Brei an, setzt es, unter öfterm Umrühren und Erneuerung des verdunsteten Wassers, der Einwirkung der Luft in gelinder Wärme (am besten der Sonnenwärme oder in einer Dörre) aus, bis eine schwarzbraune, zähe, gleichsam harzartig glänzende Masse daraus geworden ist, welche bei gelinder Wärme zur Pillenmasseconsistenz verdampft wird, woraus man noch warm Kugeln von 1—2 Loth formt, die vollends ausgetrocknet werden.

Erklärung: Eisen bildet mit Weinstein zuerst, unter Wasserstoffgasentwicklung, weinsaures Eisenoxidul-Kali, welches eine graugrünlichweisse, schwerlösliche Verbindung ist; unter dem Zutritt der Luft zieht das Eisen allmählig noch Sauerstoff an, wandelt sich in Oxid um, welches nun mit Weinsäure und weinsaurem Kali den officinellen Stahlweinstein bildet. Die Beförderung der gegenseitigen Einwirkung der Stoffe durch hinzugesetztes Silber gründet sich auf die Wirkung der galvanischen Kette. Das Silber bildet den negativen Pol, und Eisen den positiven. Hierdurch wird letzteres mehr geneigt sich zu oxidiren. — Auf ähnliche Art ließe sich wohl die Auflösung mancher andern Metalle beschleunigen.

§. 172. Die *Eigenschaften* des weinsauren Eisenoxid-Kali's sind: Es ist eine dunkelgelbbraune, zum Theil mehr oder weniger ins Olivengrüne gehende Salzmasse, von süßlich, schwach alkalischem, nicht merklich zusammenziehend eisenhaltigem Geschmack; reagirt alkalisch; wird an der Luft etwas feucht; löst sich in 4 Th. Wasser zu einer dunkelgelbbraunen Flüssigkeit. Ist in Weingeist fast unlöslich. Säuren schlagen aus ihm basisch weinsaures Eisenoxid nieder und bilden keinen Weinstein (ausgenommen Weinsäure, vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 7. S. 267 und *Dulk* a. o. a. O.). Ueberschüssig zugesetzte Säuren lösen das Salz wieder auf, die Flüssigkeit schmeckt jetzt sehr herb adstringirend. Alkalien verhalten sich damit wie gegen Brechweinstein.

Die Stahlkugeln sind mehr braunschwarz, von, aus dem rohen gerbstoffhaltigen Weinstein herrührenden, gerbstoffhaltigen Eisenoxid. Sind etwas weniger löslich in Wasser; bilden mit 8—10 Th. desselben ein gallertartiges Magma, und lassen, bei Zusatz von mehr Wasser, etwas Eisen und Unreinigkeiten zurück.

Die Reinheit dieser Präparate erhellet aus ihren Eigenschaften. Der Eisenweinstein muß leicht und vollkommen in Wasser löslich seyn. Auch die Eisenkugeln, die ein glänzendes schwarzes Ansehn haben müssen, dürfen beim Lösen in 12—16 Theilen kaltem Wasser nur wenig Unlösliches zurücklassen. Auf Kupfergehalt prüft man den Eisenweinstein, wenn etwas davon eingäschert, und die Asche, mit Ammoniak übergossen, diesem eine blaue Farbe ertheilt.

Anwendung: Der Stahlweinstein wird innerlich in Pulver- und Pillen-Form, auch in Lösungen, gegeben; darf nicht mit Substanzen vermischt werden, welche die Eisenoxidsalze und die neutralen weinsauren Salze zerlegen. — Die Stahlkugeln werden, in Wasser gelöst, zu Bädern gebraucht.

Die *tartarisirte* oder *Ludwig's Eisentinktur* (*tinct. Martis tartarisata, Ludovici*) ist zum Theil eine Lösung des Eisenweinsteins in wässrigem Weingeist. Nach der ältesten Vorschrift, von *Bucholz* verbessert, werden 4 Th. Eisenvitriol und 8 Th. Weinstein mit Wasser bis zur Trockne eingekocht, die Masse einige Zeit der Luft ausgesetzt, dann mit Zimmetwasser und rectificirtem Weingeist, von jedem 12 Theile, digerirt und filtrirt. Die neueste preussische Pharmacopöe läßt gleiche Theile Vitriol und Weinstein mit dem 12fachen Gewicht Wasser zur Honigconsistenz einkochen und den Rückstand mit dem 12fachen Gewicht der einzelnen angewendeten Ingredienzien französischen Weingeist digeriren. *Van Mons* giebt in seiner Pharmacopöe usuelle folgende Vorschrift: 1 Theil Stahlweinstein wird in 6 Th. weißem Wein gelöst, 2 Th. Brantwein zugesetzt, und dann filtrirt. — Da der Wein wegen seinem Säuregehalt zerlegend auf den Stahlweinstein einwirkt, so wäre es besser, denselben in Wasser zu lösen, 1 Th. in 6 Th., und zur Haltbarkeit der Tinktur 2 Th. schwachen Weingeist zuzusetzen, der aber die Lösung nicht trüben darf.

Weinsaures Kobaltoxidul. Rothes kristallisirbares Salz, nicht fällbar durch Alkalien.

Weinsaures Kobaltoxidul-Kali. Beim Vermischen eines löslichen Kobaltoxidulsalzes mit neutralem weinsaurem Kali erhält man große rhomboidale Kristalle.

Weinsaures Nickeloxid. Blausgrünes Pulver, in Weinsäure und Alkalien löslich.

Weinsaures Nickeloxid-Kali. Durch Kochen von Weinstein mit Nickeloxid erhält man eine grüne, nicht kristallisirende Auflösung von süßem Geschmack (*Wöhler*).

Weinsaures Zinkoxid. Dieses Salz bildet sich durch Behandlung des Metalls mit wässriger Weinsäure und schlägt sich als schwerlösliches Pulver nieder. Kohlensaures Kali zerlegt dieses Salz, die Hälfte des Zinkoxids abscheidend; die Auflösung enthält das folgende Salz.

Weinsaures Zinkoxid-Kali. Durch Behandlung von metallischem Zink mit Weinsteinauflösung. Farblose Flüssigkeit, ein gummiartiges Salz beim Abdampfen liefernd, was durch Alkalien keine Zersetzung erleidet. Aus Zinksalzen, die mit Weinsäure versetzt sind, schlagen Alkalien einen Theil Zinkoxid nieder, eine andere Portion bleibt in Lösung.

Weinsaures Zinnoxidul. Schwer in Wasser lösliche Nadeln, in Alkalien löslich.

Weinsaures Bleioxid. \bar{T} , $2PbO$ (*Berzelius*). Die löslichen Bleisalze geben mit freier Weinsäure einen weissen kristallinischen, in Wasser sehr schwer, leichter in überschüssiger Weinsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag; die saure Auflösung wird durch Alkalien nicht gefällt.

Eine Auflösung von neutralem weinsaurem Kali giebt mit neutralem essigsäurem Bleioxid einen weissen körnigen Niederschlag von *weinsaurem Bleioxid-Kali*, welches weder durch schwefelsaure Salze noch durch kohlen saure Alkalien zerlegt wird.

Weinsaures Kupferoxid. Sehr lösliches, schwierig kristallisirbares Salz. Alkalien verursachen in seiner wässerigen Lösung einen Niederschlag, der bei einem Ueberschufs des Alkali's wieder verschwindet. Weinsäure bildet in der Auflösung des weinsauren Kupferoxids einen bläulich weissen Niederschlag.

Weinsaures Kupferoxid-Kali. Blaue in Wasser leicht lösliche Kristalle von süßem Geschmack; aus der wässerigen Auflösung wird das Salz durch Alkohol gefällt. Durch Behandlung von Grünspan mit Weinsäure erhält man eine (essigsäurehaltige) Lösung dieses Salzes von schön blauer Farbe, welche als durchsichtige Malerfarbe zum Illuminiren von Landkarten gebraucht wird.

Weinsaures Wismuthoxid. Weisses, kristallinisches, unauflösliches Pulver, in Alkalien nicht löslich, sie entziehen ihm die Säure und hinterlassen reines Oxid.

Weinsaure Titansäure. Titanchlorid wird durch Weinsäure in Gestalt eines weissen Niederschlags gefällt; in verschlossenen Gefäßen trocken erhitzt wird er schwarz metallisch glänzend.

Titansäure löst sich im frisch niedergeschlagenen Zustande in überschüssiger Weinsäure und Weinstein auf; diese Auflösungen werden durch Alkalien nicht gefällt (*Berz.*, *H. Rose*).

Weinsaures Tantalsäure-Kali. Das Hydrat der Tantalsäure löst sich reichlich in siedender Weinsteinlösung, die gesättigte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten (*Berzelius*).

Weinsaures Molybdänoxidul-Kali. Legt man in eine Auflösung von Molybdänsäure in saurem weinsaurem Kali metallisches Zink, so wird die Säure zu Oxid reducirt, man erhält eine gelbe Flüssigkeit, die mit Salzsäure versetzt bei weiterer Berührung mit Zink weinsaures Molybdänoxidul-Kali als schwarzes schwerlösliches Pulver fallen läßt, was sich in reinem Wasser mit schwacher Purpurfarbe auflöst. Ammoniak löst es mit dunkler Purpurfarbe ohne Veränderung (*Berzelius*).

Weinsaures Molybdänoxid. \bar{T} , MoO_2 . Blafsrothe gummiartige Masse, die eine bemerkenswerthe Neigung hat grün und blau zu werden. In Alkalien mit dunkelrother Farbe löslich; die Farbe verschwindet beim Stehen an der Luft.

Weinsaures Molybdänoxid-Kali. Gelbe Salzmasse, in Wasser leicht löslich, giebt mit Molybdänoxidhydrat erhitzt ein schwer auflösliches Salz von brauner Farbe.

Weinsaure Molybdänsäure. Farbloses, nicht krystallisirendes Salz; löst sich vollkommen in Weingeist. Die wässerige Auflösung wird beim Verdunsten blau (*Berzelius*).

Weinsaures Molybdänsäure-Kali. Saures weinsaures Kali ist das beste Auflösungsmittel für Molybdänsäure, sowohl die sublimirte als die geschmolzene Säure wird davon im Sieden leicht aufgenommen. Die Auflösung trocknet zu einer gummiähnlichen Salzmasse ein.

Weinsaures Vanadinoxid. Beim Erhitzen von Vanadinsäure mit Weinsäure entsteht unter Reduction der Vanadinsäure und Aufbrausen eine mittelblaue Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen eine blaue durchscheinende Salzmasse hinterläßt, die sich sehr langsam in Wasser wieder löst; sie wird von Ammoniak leicht mit Purpurfarbe aufgenommen (*Berzelius*). Die Vanadinsäure löst sich unter Zersetzung, wenn sie mit Wasser und Weinstein zum Sieden erhitzt wird; die Auflösung ist blau.

Weinsaures Chromoxid. Das Chromoxidhydrat löst sich in der Wärme in verdünnter Weinsäure und giebt eine in reflektirtem Lichte grüne, bei durchfallendem Lichte violettrothe Flüssigkeit, welche beim freiwilligen Verdampfen violettrothe Octaeder liefert. Die Kristalle verwittern an der Luft und sind leicht in Wasser löslich (*Moser*).

Weinsaures Chromoxid-Kali. Erhitzt man saures chromsaures Kali mit Weinsäure, so entsteht unter lebhaftem Aufbrausen durch Reduction der Chromsäure *weinsaures Chromoxid-Kali* von dunkelgrüner Farbe; die Flüssigkeit giebt abgedampft eine gummiartige Salzmasse, die sich in Alkalien löst. Man benutzt die Eigenschaft der Chromsäure, durch Weinsäure oder weinsaure Salze reducirt zu werden, bei der Prüfung der chromsauren Kalisalze auf schwefelsaures Kali. Chromsäure und Schwefelsäure fällen beide die Barytsalze; dieser Niederschlag ist bei geringen Mengen von Schwefelsäure in Salpetersäure vollkommen löslich. Wird aber das chromsaure Kali vor dem Zusatz von Barytsalzen mit etwas Weinsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe erwärmt, so schlagen Barytsalze beim Vorhandenseyn von schwefelsauren Salzen reinen schwefelsauren Baryt nieder.

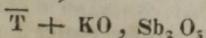
Weinstein löst bei anhaltender Digestion Chromoxidhydrat mit grüner Farbe zu derselben Verbindung auf.

Weinsaures Antimonoxid.

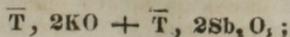
Das neutrale weinsaure Antimonoxid ist so gut wie unbekannt, man weiß nur, dafs sich Antimonoxid in Weinsäure zu einer in Wasser leicht löslichen, schwierig kristallisirbaren Verbindung vereinigen. Die concentrirte Auflösung wird nicht durch Alkalien, aber durch verdünnte Mineralsäuren weiß gefällt; sie setzt zuweilen ein weißes Pulver ab, was mit Alkohol gewaschen sich leicht in Wasser löst und Lakmus röthet (*Soubeiran*). Bekannt und genauer untersucht sind die Verbindungen der Weinsäure mit Antimonoxid und andern Basen.

Weinsaures Antimonoxid-Kali.

Man kennt drei Verbindungen der Weinsäure mit Antimonoxid und Kali. Die eine derselben ist der in der Arzneikunde so hochgeschätzte *Brechweinstein*, den man durch Behandlung von Antimonoxid mit saurem weinsaurem Kali erhält. Dieses Salz unterscheidet sich von den übrigen weinsauren Salzen durch seine Zusammensetzung und sein chemisches Verhalten. Die Weinsäure, als eine zweibasische Säure, bedarf, um ein neutrales Salz zu bilden, entweder 1 At. einer Basis, die 2 At. Sauerstoff enthalten, oder 2 Atome Basis, die zusammen 2 At. Sauerstoff enthalten. Der Formel nach, welche die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Brechweinsteins ausdrückt,



enthält derselbe in 1 Atom zwei Basen, die zusammen 4 At. Sauerstoff enthalten, mithin in den Basen 2 At. Sauerstoff mehr, als dem Verhältniß in den neutralen weinsauren Salzen entspricht, und er wäre demnach als ein basisches Salz oder als ein Doppelsalz von neutralem weinsaurem Kali mit basisch weinsaurem Antimonoxid zu betrachten,



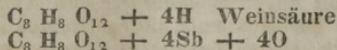
2 Atome Antimonoxid bedürfen aber, um neutrales Salz zu bilden, 3 At. Weinsäure (3 T); der Brechweinstein enthält mithin 2 At. Weinsäure weniger als die eigentlich neutrale Verbindung.

Nach der bisherigen Annahme haben die neutralen Salze eine den Hydraten der Säuren analoge Zusammensetzung, in der Art, dafs man diejenigen Verbindungen neutrale nennt, in welcher ein oder mehrere Aequivalente Wasser in dem Hydrate der Säure ersetzt und vertreten sind durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten eines Metalloids. Basische Salze sind hiernach Verbindungen von neutralen Salzen mit Metalloxiden, oder Verbindungen von Säuren mit Metalloid, in welchen das Hydratwasser der Säure vertreten ist durch eine gröfsere Anzahl von Aequivalenten von Metalloid.

Von dieser Klasse von basischen Salzen unterscheidet sich der Brechweinstein sehr wesentlich; bei 200° verliert er nemlich, ohne seine Farbe zu ändern, eine Quantität Wasser, welche, auf die Formel \bar{T} , KO , Sb_2O_3 berechnet, 2 Atome und auf die andere Formel 4 Atome ausmacht.

In der einfachsten Form ausgedrückt bezeichnet man mit neutralen Salzen gewisse Verbindungen einfacher oder zusammengesetzter Körper mit einer gleichen Anzahl von Aequivalenten von Metallen, und in so fern verschieden von einander, als sie verschiedene Metalle enthalten. Denkt man sich die Metalle in diesen Verbindungen ersetzt durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff, so hat man genau die sogenannten Hydrate der Säuren. Eine gewisse Anzahl von Metalloxiden enthält in einem Atom 3 Aeq. Sauerstoff, und diese ersetzen nach der gewöhnlichen Annahme, wie das Antimonoxid z. B., in ihren sogenannten neutralen Salzen 3 Atome einer andern Basis, welche zusammen ebenfalls 3 Atome Sauerstoff enthalten. Vergleicht man die Anzahl der Atome der Metalle mit einander, die sich in diesen Salzen zu vertreten vermögen, so ergibt sich, dafs hierin 2 Atome Antimon aequivalent sind 3 Atomen von einem andern Metall (dessen Oxid nur 1 At. Sauerstoff aufnimmt) oder 6 Atomen Wasserstoff verglichen mit dem Hydrat der Säure. Die Anzahl der Atome der Metalle ist sich in diesen Salzen ungleich, alle übrigen Elemente sind aber in den nemlichen Verhältnissen zugegen. Diese Klasse von Oxiden bildet noch eine zweite Reihe von Salzen, in welchen, verglichen mit dem Hydrate der Säure, die Anzahl der Atome aller Elemente bis auf den Sauerstoff gleich ist, in denen also z. B. der Wasserstoff der Säure vertreten ist durch eine gleiche Anzahl von Atomen Metall.

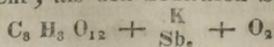
Wenn man 3 Atome Weinsäure durch die Formel $3(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{12}) + 12\text{H}$ ausdrückt, so ist $3(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_{12}) + 4\text{Sb}$ die Formel für das sogenannte neutrale weinsaure Antimonoxid. In der andern Reihe sind in einem Atom Weinsäure 4 At. Wasserstoff ersetzt durch 4 At. Antimon, oder die beiden Atome Hydratwasser der Säure sind ersetzt, nicht durch ihre Aequivalente an Antimonoxid, sondern durch eine gleiche Anzahl Atome Antimonoxid.



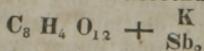
Für jedes Atom Sauerstoff, was bei andern Salzen in der Form eines Metalloids eine Verbindung mit dem Hydrate einer Säure eingeht, wird eine gleiche Anzahl von Sauerstoff-Atomen in der Form von Wasser ausgeschieden.

Wie man leicht bemerkt, gehen in die Zusammensetzung des eben-erwähnten Salzes mit den 4 At. Antimon 6 Atome Sauerstoff in die Verbindung ein, während nur 2 Atome Sauerstoff als Wasser abgeschieden und ersetzt werden.

Die nemliche Verbindung ist in dem Brechweinstein enthalten. Das eine Atom Wasser der Weinsäure ist durch Kali, das andere durch Antimonoxid ersetzt, oder die beiden Basen enthalten zusammengenommen 2 Atome Sauerstoff mehr, als den neutralen Salzen entspricht,

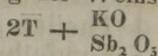


Der Brechweinstein bietet nun die bemerkenswerthe Fähigkeit dar, beim Erhitzen auf 200° in den Zustand überzugehen, in welchem er in Beziehung auf die Sauerstoffquantität eine, den andern weinsauren Salzen gleiche Form annimmt; es scheiden sich nemlich bei dieser Temperatur, ohne dafs sich Farbe und Eigenschaften ändern, die beiden Atome Sauerstoff, die hier als ausserhalb des Radikals bezeichnet stehen, in der Form von Wasser ab, und seine Zusammensetzung ist folgende:



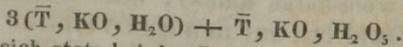
Es haben sich mithin von dem Körper, den man als Radikal der Säure bezeichnet, 4 At. Wasserstoff abgeschieden, und man findet sie ersetzt durch 2 Aeq. Antimon (1 At. Antimon = 3 Aeq. Antimon); ob der Sauerstoff desselben von dem Antimonoxid oder von den Bestandtheilen der Säure genommen worden ist, kann natürlich nicht entschieden werden, nur soviel kann mit Gewisheit vorausgesetzt werden, dafs dieses Wasser nicht fertig gebildet in dem bei 100° getrockneten Brechweinstein vorhanden war, und da die andern neutralen weinsauren Salze bei Erhitzung über 100° kein Wasser ohne Zersetzung abgeben, also die Bestandtheile der Säure für sich an der Bildung dieses Wassers keinen Antheil zu nehmen scheinen, da dieses Wasser nur bei dem Brechweinstein abgeschieden wird, bei einem Salze also, dessen Basen 2 Atome Sauerstoff mehr enthalten, also gerade soviel mehr, als in der Form von Wasser abgeschieden wird, so bleibt es immer am wahrscheinlichsten, anzunehmen, dafs an dieser Wasserbildung diese beiden Atome Sauerstoff Antheil haben, diese Wasserbildung mithin einer Reduktion des Oxids zuzuschreiben. (Siehe Annalen der Pharmacie Bd. XXVI. S. 157.)

Wenn eine Auflösung von Weinsäure mit Brechweinstein im Sieden erhalten wird, so löst sich darin bei weitem mehr auf, als ein gleiches Volum Wasser aufnehmen haben würde. Läßt man die Auflösung kalt werden und den überschüssigen Brechweinstein herauskristallisiren, so bleibt eine saure Flüssigkeit, welche bei Syrupconsistenz zu farblosen Kristallen erstarrt. Dies ist, wenn man den Brechweinstein basisches Salz nennt, die neutrale Verbindung der Weinsäure mit Kali und Antimonoxid.



Die beiden Basen enthalten zusammen 4 Atome Sauerstoff, die nemliche Quantität, welche alle Basen enthalten, die zur Neutralisation von 2 At. Weinsäure erforderlich sind. Dieses Salz ist stets in der Mutterlauge enthalten, welche bei der Darstellung des Brechweinsteins übrig bleibt. Beim Kochen des Antimonoxids mit Weinstein löst sich nemlich nur ein Theil davon auf, ein anderer Theil bleibt als Antimonoxid-Kali ungelöst.

Der Brechweinstein verbindet sich mit saurem weinsaurem Kali zu einem Doppelsalz, welches 3 Atome saures weinsaures Kali auf 1 Atom Brechweinstein enthält.



Dieses Salz bildet sich stets bei der Darstellung des Brechweinsteins, wenn die Mischung anhaltend im Sieden erhalten wird.

Neutrales weinsaures Antimonoxid-Kali.

Formel: $2\bar{T}, KO, Sb_2 O_3 + 7 aq$ (Knapp).

Darstellung: 9 Theile Brechweinstein und 4 Th. kristallisirte Weinsäure werden zusammen in siedendem Wasser gelöst und die Auflösung bei gelinder Wärme abgedampft. Die beim Concentriren und Abdampfen sich absetzenden Kristalle von Brechweinstein trennt man von der Mutterlauge und stellt diese zum Kristallisiren an einen mäfsig warmen Ort.

Eigenschaften: Kristallisirt aus einer syrupdicken Auflösung bei ruhigem Stehen an einem warmen Orte in concentrisch vereinigten Gruppen; die einzelnen Kristalle sind nicht deutlich bestimmbar, sie zeigen übrigens

unter schiefen Winkeln zu einander geneigte Axen. Sie verwittern in warmer Luft und verlieren im luftleeren Raume 5 At. Wasser (9,2 p. c.), 2 Atome bleiben in der Verbindung zurück, sie lösen sich sehr leicht im Wasser, die Auflösung reagirt stark sauer. Wird eine heisse Auflösung dieses Salzes über den Kristallisationspunkt hinaus abgedampft und rasch erkaltet, so erstarrt sie zu einer durchsichtigen zähen Masse, welche nach einiger Zeit undurchsichtig und milchweiss wird, es entstehen in derselben weisse Punkte, welche bei Bewegung rasch zunehmen; zuletzt hat man eine blendendweisse Masse, die mit Wasser zusammengebracht eine sehr sauer reagirende Flüssigkeit und einen weissen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag giebt. Die Flüssigkeit enthält weinsaures Antimonoxid und der Niederschlag eine Verbindung von saurem weinsaurem Kali mit Brechweinstein.

Vermischt man eine Auflösung von neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali mit Alkohol, so schlägt sich Brechweinstein als feines Pulver nieder, in der Flüssigkeit hat man eine Antimonoxid- und Kali-freie Auflösung von Weinsäure.

Brechweinstein.

Formel: \bar{T} , $Sb_2 O_3$, $KO + 2aq$ (Wallquist, Dulk).

\bar{T} , $Sb_2 O_3$, KO , aq (Dumas).

Synonyme: Weinsteinsaures Antimonoxid-Kali (Kali stibiato-tartaricum, Tartarus stibiatus, Tartras Kalico-stibicus, Tartras oxyduli Stibii et Potassae).

Der Brechweinstein wurde 1631 von *Mynsicht* entdeckt.

§. 173. Die einfachste Bereitungsart des Brechweinsteins (deren es eine sehr grosse Menge giebt) ist die von *Buchholz*, hier in den Mengenverhältnissen etwas abgeänderte. Es werden 3 Theile reines Spiesgloxid mit 4 Theilen gepulvertem gereinigtem Weinstein, oder 4 Theile schwefelhaltiges mit 5 Th. Weinstein in einer steinernen Reib- oder Abrauch-Schaale mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, das Gemenge bis auf 60 - - 70° R. erhitzt, und einige Stunden, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers, oder überhaupt so lange erhitzt, bis dasselbe sich nicht mehr sandig anfühlt, und eine Probe sich bei Anwendung von reinem Oxid bis auf eine geringe Spur (sich ausscheidenden weinsauren Kalks), oder bei Anwendung von schwefelhaltigem Oxid bis auf den Schwefel in 15 Theilen kaltem Wasser löst, dann wird es mit 6 - 8 Theilen kochendem Wasser übergossen, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und heiss filtrirt. Die von den, nach dem Erkalten, angeschossenen Kristallen abgeglichene Flüssigkeit wird ferner verdampft, so lange sie Kristalle liefert, und die unkristallisirbare Mutterlauge weggeschüttet. Sämmtliche, mit wenig kaltem Wasser gewaschene, Kristalle werden in 15 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, und das klare Filtrat langsam zur Kristallisation verdampft. Fallen die zuletzt erhaltenen Kristalle gelb aus, so müssen sie durch wiederholtes Lösen und Kristallisiren gereinigt werden. Eben so leicht erhält man mit Antimonchlorür (Spiesgloxbutter) oder mit Algarothpulver einen sehr

schönen Brechweinstein. Es werden nach *Henry* 100 Theile Algarothpulver mit 245 Theilen Weinstein und der nöthigen Menge Wasser in einem gusseisernen (auch kupfernen, nur nicht zinnernen) Gefäße hinreichende Zeit gekocht und die bis auf 1,21 spec. Gew. verdampfte Flüssigkeit heifs filtrirt. Auch kann man das mit Wasser zu Brei angerührte Gemenge nur wie vorher angegeben, hinreichend lange digeriren. — Oder man behandelt reines oder noch mit etwas Schwefel gemengtes basisch schwefelsaures Antimonoxid eben so mit seinem gleichen Gewicht Weinstein und verfährt wie vorher. Die schwierig kristallisirenden sauren Mutterlaugen werden weggeschüttet, die Kristalle mit wenig Wasser abgespült, nochmals gelöst und kristallisirt. Auf gleiche Art verfährt man mit Spießglanglas oder Spießglangsafran; nur ist dieser Brechweinstein etwas schwieriger zu reinigen. Das Abdampfen der Lauge zur Trockne liefert ein unsicheres, ja selbst des im gewöhnlichen Antimon enthaltenen Arsengehalts wegen gefährliches Präparat. (Ueber Brechweinsteinbereitung vergl. übrigens noch *Magaz. f. Pharmacie* Bd. 7. S. 256, Bd. 9. S. S. 167 u. Bd. 15. S. 242 ff.)

Erklärung: (siehe S. 895 ff.) Die unkristallisirbare, oder schwierig kristallisirbare Lauge enthält, bei Anwendung von unreinem Oxid, die fremden Metalle, Arsenik u. s. w., und muß schon aus dem Grunde vom Brechweinstein entfernt werden.

§. 174. Die *Eigenschaften* des Brechweinsteins sind: Er kristallisirt in weissen, glänzenden, durchscheinenden, rechteckigen Säulen, mit 4 auf den Endkanten aufgesetzten Flächen (oft an beiden Enden) zugespitzt, die Zuspitzung ist gewöhnlich unvollständig, so daß die beiden breiten Zuspitzungsflächen noch eine Kante bilden. Oft bleibt noch ein Rest der Endfläche der Säule. Nach *Bernhardi* ist die Kernform des Brechweinsteins das rhombische Octaeder. (Ueber eine von *Würzer* beobachtete eigenthümliche Kristallform des Brechweinsteins s. *Magaz. f. Pharmacie* Bd. 26. S. 48.) An der Luft werden die Kristalle porcellanartig, undurchsichtig und mürbe, ohne zu zerfallen. Der Geschmack ist eigenthümlich, schwach süßlich, hintennach stechend, metallisch, ekelhaft. Er bewirkt in geringen Dosen (von 1 — 4 Gran) Erbrechen; wirkt in größern (zu ½ Unze) selbst tödtlich. (Als Gegenmittel gegen Vergiftung mit Brechweinstein schlägt *Sauveton* China vor. *Magaz. f. Pharmacie* Bd. 12. S. 199.) Röthet Lackmus.

Für sich in einem verschlossenen Gefäße der Weißglühhitze ausgesetzt, erhält man eine Legirung von Kalium mit Antimon als Regulus, welcher in Wasser gebracht geruchloses Wasserstoffgas entwickeln muß; ein Knoblauchgeruch zeigt Arsenik an (*Serullas*).

Der Brechweinstein löst sich in 14 bis 15 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser. Nach *Brandes* erfordert er bei 7° R. 18,9944, bei 17° 12,658, bei 25° 8,256, bei 30° 7,092, bei 48° 5,6, bei 50° 4,83, bei 60° 3,21, bei 70° 3,02, bei 80° 2,78 Theile Wasser zur Lösung. — Salpeter-, Salz- und Schwefel-Säure schlagen aus der kalten concentrirten wässerigen Lösung basisches salpeter-, salz- und schwefel-saures Antimonoxid, in Verbindung mit basisch weinsaurem Antimonoxid, nieder; es bleibt neutrales

weinsaures Antimonoxid-Kali in Auflösung, weshalb kein Weinstein gefällt wird. Setzt man der Brechweinsteinlösung, so lange als Trübung entsteht, Schwefelsäure zu, filtrirt und dampft in gelinder Wärme ab, so trübt sich die Flüssigkeit aufs Neue, durch Absetzen von basisch schwefelsaurem und weinsaurem Antimonoxid, und zuletzt kristallisirt in undeutlichen Körnern ein leicht lösliches Salz, aus saurem schwefelsaurem Kali und neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali bestehend. Essigsäure trübt die Brechweinsteinlösung nicht und erzeugt auch keinen Weinstein. Reine und kohlen-saure Alkalien fällen die Brechweinsteinlösung anfangs nicht, mit der Zeit entstehen aber weisse Niederschläge; Kalkwasser fällt sie sogleich. (Aus dem Grunde darf zur Lösung von Brechweinstein kein gewöhnliches Kalk- und Magnesia-haltiges Quellwasser, sondern nur reines [destillirtes] Wasser genommen werden.) Wässrige Hydrothionsäure färbt die verdünnte Lösung braunroth; hydrothionsaures Gas, so wie die mit stärkern Säuren versetzte wässrige Hydrothionsäure fällen ein Gemenge von saurem weinsaurem Kali und Schwefelantimonhydrat. Auf glühende Kohlen geworfen, bilden sich metallische Kügelchen von Antimon.

Prüfung auf seine Reinheit: Der Brechweinstein muß schön weifs und luftbeständig seyn, sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in 15 Theilen Wasser lösen (bedarf er mehr, so enthält er freien Weinstein oder weinsauren Kalk u. s. w.). Wässrige Hydrothionsäure darf die verdünnte Lösung desselben anfangs nur braunroth färben, die völlig klare Flüssigkeit trübt sich erst nach einigen Stunden an der Luft; fällt sie sogleich rothe Flocken, so enthält er freien Weinstein. Die mit Säuren versetzte Lösung darf durch Ferrocyankalium nicht blau gefällt werden. (NB. nur schwächere Säuren, wie Wein- und Essig-Säure, dürfen in geringer Menge zugesetzt werden, der blaue Niederschlag muß *sogleich* erscheinen; erscheint er erst nach einiger Zeit, so kann er auch von dem Eisenoxidul des zerlegten Ferrocyankaliums herrühren (*Flasshoff*)). Die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenikgehalt ist wie bei den übrigen Antimon-Präparaten. *Der kristallisirte ist immer frei von Arsenik (Serullas)*. (Vgl. jedoch *Elsner* in *Kastner's* Archiv für Chemie und Meteorologie Bd. 1. S. 326.

Anwendung: Als Brechmittel u. s. w. innerlich in Lösungen. Darf nicht mit den oben, und bei den Spießgloxid- so wie bei den weinsauren Salzen angezeigten, ferner mit China und allen gerbstoffhaltigen Substanzen, welche zerlegend auf ihn einwirken, vermischt werden. Wird auch äusserlich in Lösungen, und mit Fett vermenget, angewendet, und dient unter andern als Mittel zur Beförderung und Wiederherstellung des Haarwuchses.

Doppelsatz von Brechweinstein mit saurem weinsaurem Kali.

Formel: $4\bar{T}, 4KO, Sb_2O_3 + 3aq$ oder $\bar{T}, KO, Sb_2O_3 + 3(\bar{T}, KO, H_2O)$ (*Knapp*).

Entdeckt von *Knapp*.

Darstellung: Entsteht durch Zersetzung des neutralen weinsauren Antimonoxid-Kali's bei Concentration der Auflösung über ihrem Kristallisationspunkt; man erhält die Verbindung leicht, wenn 10 Theile (1 Atom) Brechweinstein und 16 Theile (3 Atome) saures weinsaures Kali zusammen in kochendem Wasser gelöst werden, beim Erkalten der Flüssigkeit oder wenn man 1 Vol. einer Auflösung von neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali einem gleichen Volum der nemlichen Auflösung zusetzt, die man vorher genau mit Kali neutralisirt und von dem niedergefallenen Antimonoxid abfiltrirt hat; nach einigen Augenblicken sondert sich eine grosse Menge dieses Salzes in Flocken ab; oder wenn eine Auflösung von saurem weinsaurem Kali zur Hälfte mit Kali neutralisirt und mit einer Auflösung von neutralem weinsaurem Antimonoxid-Kali vermischt wird. Entsteht ferner beim Kochen von Weinstein mit Antimonoxid neben Brechweinstein.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sie verlieren weder an der Luft noch im leeren Raume von ihrem Gewichte. Setzt man seiner gesättigten heissen wässerigen Lösung solange kohlen-saures Kali hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht, so erhält man ein neues sehr lösliches Salz, welches nach dem Abdampfen zu einer strahligen Masse geseht; Säuren fällen daraus das wiederhergestellte Doppelsalz. Manche Mutterlaugen, die nach der Bereitung des Brechweinsteins übrig bleiben, bestehen grofsentheils aus diesem löslichen, an Kali reicheren Salze.

Weinsaures Antimonoxid-Bleioxid.

Formel: \bar{T} , Sb_2O_3 , PbO (*Dumas*). Durch Vermischung einer Brechweinsteinlösung mit einem löslichen Bleisalze erhält man einen weissen Niederschlag, der bei 100° die durch obige Formel angegebene Zusammensetzung besitzt; bei 200° verliert derselbe, wie der Brechweinstein, 2 Atome Wasser (*Dumas*).

Weinsaures Quecksilberoxidul.

Weinsaures Kali fällt die löslichen Quecksilberoxidulsalze in weissen glänzenden Schuppen, die sich am Lichte gelb färben; wird durch Kali nur zur Hälfte zersetzt.

Weinsaures Quecksilberoxid.

Essigsäures Quecksilberoxid wird durch freie Weinsäure vollständig gefällt. Kocht man Quecksilberoxid mit Weinstein, so löst sich darin eine beträchtliche Menge auf.

Weinsaures Silberoxid.

Formel: $\bar{T} + 2AgO$. Weisse glänzende Schuppen, leicht in Ammoniak löslich, damit erwärmt erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Silber. Mit überschüssiger Kalilauge behandelt scheidet sich die Hälfte des Silberoxids ab. Nach *H. Rose* werden Silbersalze, denen Weinsäure zugesetzt worden, durch Alkalien vollständig gefällt.

Weinsaures Silberoxid-Antimonoxid.

Brechweinsteinlösung wird durch salpetersaures Silberoxid weifs gefällt. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Antimonoxid und weinsäurem Silberoxid. Nach *Wallquist* ist derselbe dem Brechweinstein proportional zusammengesetzt.

Weinsaures Palladiumoxid.

Salpetersaures Palladiumoxid giebt mit weinsäuren Alkalien einen hellgelben Niederschlag (*Berzelius*).

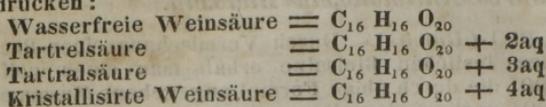
Verhalten der Weinsäure in der Wärme.

Die kristallisirte Weinsäure schmilzt bei $130 - 140^\circ$ zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche stärker erhitzt ins Sieden geräth; bei 160° färbt sie sich. Läßt man sie vor diesem Zeitpunkte erkalten, so geseht sie zu einer weissen, durchscheinenden, harten Masse, welche aus der Luft Wasser anzieht und zerfließt; sie giebt mit Basen Salze, welche sich in ihren Eigenschaften von den weinsäuren unterscheiden. Für sich in Wasser gelöst verwandelt sich die geschmolzene Säure nach und nach wieder in gewöhnliche Weinsäure (*Braconnot*). Durch die Einwirkung

der Wärme verliert die Weinsäure im Anfang $\frac{1}{4}$, sodann die Hälfte, zuletzt alles Hydratwasser.

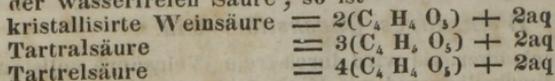
Durch den Verlust von $\frac{1}{4}$ Wasser entsteht *Tartralsäure*, bei weiterer Erhitzung *Tartrelsäure*. Schnell und rasch auf 180° erhitzt, bläht sich die Weinsäure zu einer gelblichen, glänzenden, schwammigen Masse auf, welche in kaltem Wasser unlöslich ist und die Zusammensetzung der Weinsäure in dem Zustande, wie in den trocknen weinsäuren Salzen, besitzt.

Verdoppelt man die Formel der Weinsäure, so lassen sich alle Veränderungen, die sie durch Schmelzen erleidet, in einer einfachen Form ausdrücken:



Die drei ersteren Modifikationen der kristallisirten Weinsäure verwandeln sich beim Erhitzen mit Wasser schnell und kehren in den Zustand der gewöhnlichen Weinsäure zurück; ihre Bildung beruht höchst wahrscheinlicher Weise darauf, dafs ein Theil der kristallisirten Säure, durch Verlust von Wasser zu wasserfreier Säure wird, die ähnlich wie die Borsäure und die arsenige Säure eine Verbindung mit der noch wasserhaltigen eingeht.

Betrachtet man die Formel $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_5$ als den Ausdruck der Zusammensetzung der wasserfreien Säure, so ist



Als Wasserstoffsäure betrachtet würde die wasserfreie Weinsäure, welche als solche ihre Sättigungscapacität verloren hat, als eingehend in das Radikal der kristallisirten betrachtet werden müssen.

Das Wasser, was in obigen Formeln als Hydratwasser angegeben ist, würde die Äquivalente der Basen bezeichnen, durch die es in den weinsäuren Salzen vertreten wird.

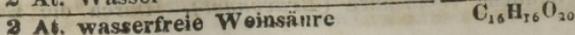
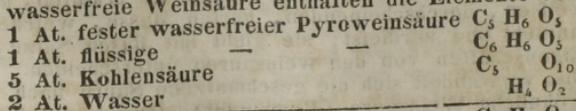
Die nemlichen Veränderungen, welche die Weinsäure beim Schmelzen erfährt, werden hervorgebracht, wenn sie mit dem 3—4fachen Volum concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, in dem Moment, wo beide auf einander zersetzend wirken, wo man anfängt schweflige Säuren zu bemerken, ist die Veränderung vor sich gegangen. Neutralisirt man die mit Wasser verdünnte Masse mit kohlenurem Baryt oder Kalk, so bleiben tartralsaurer Baryt oder Kalk in Auflösung.

Unterwirft man die Weinsäure, für sich oder zum Theil an Basen gebunden, der trocknen Destillation, so erhält man neben Wasser und flüchtigen gasförmigen und ölartigen Produkten zwei *Pyrogensäuren*; die eine ist flüssig und nicht kristallisirbar, sie wird aus der kristallisirten Weinsäure erhalten; die andere ist fest und kristallisirbar, man gewinnt sie am reichlichsten aus sauren weinsäuren Salzen mit alkalischer Basis.

Die Zusammensetzung der flüssigen wird durch die Formel $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_5 + \text{aq}$, die der festen durch die Formel $\text{C}_5 \text{H}_6 \text{O}_5 + \text{aq}$ ausgedrückt. Die zweite unterscheidet sich von der ersten durch die Elemente von 1 At. Kohlenäure, die sie weniger enthält.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs diese beiden Pyrogensäuren nicht Zersetzungsprodukte der kristallisirten Weinsäure seyn können, sondern dafs sie aus dem Körper entstehen, dem man den Namen *wasserfreie Weinsäure* gegeben hat.

2 At. wasserfreie Weinsäure enthalten die Elemente von



Bei dieser Zersetzung bleibt eine große Menge Kohle im Rückstand, über deren Abscheidung obige Zusammenstellung keine Rechenschaft giebt.

Wenn das rohe Destillat der kristallisirten Weinsäure im Wasserbade concentrirt, sodann in einer Retorte bei 110° der Rectifikation unterworfen wird, so steigen Dämpfe auf, die sich in der Wölbung der Retorte zu feinen Nadeln verdichten. Diese Kristalle bilden sich ebenfalls bei der trocknen Destillation des weinsauren Kupferoxids; sie verflüchtigen sich bei der geringsten Erwärmung in weissen, stechenden, Husten erregenden Dämpfen, die sich wieder zu Kristallen verdichten; schnell und rasch erhitzt tritt Zersetzung ein. Diese Materie löst sich nicht in Wasser, aber in wässerigen Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt; sie löst sich in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Essigsäure; die alkoholische Auflösung röthet Lackmus; ihre Auflösung in Essigsäure fällt das essigsäure Bleioxid weiß (*Gruner*).

Tartralsäure.

Formel: $C_{12}H_{12}O_{15} + 2aq.$ Nach *Fremy*: $C_{16}H_{16}O_{20} + 3aq.$

Darstellung: Kristallisirte Weinsäure wird in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren im Schmelzen erhalten; man hört mit dem Erhitzen vor dem Zeitpunkte auf, wo sie anfängt eine schwach gelbliche Farbe anzunehmen. Die rückbleibende Masse ist Tartralsäurehydrat, verunreinigt mit geringen Mengen Weinsäure. In verdünnter Auflösung und frei von Weinsäure erhält man sie, wenn die geschmolzene Masse in Wasser gelöst mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt wird, wo sich weinsaurer Baryt abscheidet. Tartralsaurer Baryt bleibt in Auflösung; durch vorsichtige Fällung des Baryts erhält man eine wässerige Lösung von Tartralsäurehydrat.

Eigenschaften: Unkristallisirbare, sehr zerfließliche, durchsichtige oder durchscheinende Masse, die wässerige Auflösung reagirt und schmeckt rein sauer, weniger sauer wie Weinsäure; sie löst sich in Alkohol. In kaltem Wasser gelöst zerlegt sie sich langsam, schnell und rasch beim Erhitzen; sie verwandelt sich wieder in gewöhnliche Weinsäure.

Tartralsäure Salze.

In den tartralsäuren Salzen sind die in obiger Formel aufgeführten 2 Atome Hydratwasser der Säure ersetzt durch ihre Aequivalente Metall-oxid, sie bildet mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, lösliche Salze; tartralsäures Bleioxid ist unlöslich in Wasser. Alle diese Salze verwandeln sich bei Berührung mit Wasser nach und nach in freie Weinsäure und weinsäure Salze. Schnell und rasch geschieht diese Ver-wandlung beim Erwärmen und Kochen mit Wasser.

Tartralsaurer Baryt und Kalk werden erhalten, wenn man die Flüssigkeit, die man durch Sättigung der geschmolzenen Weinsäure mit kohlen-saurem Baryt oder Kalk erhalten hat, mit Alkohol vermischt, so lange noch ein Niederschlag gebildet wird. Mit Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet erhalten sie sich unverändert. **Tartralsäures Bleioxid** wird am besten durch Fällung von salpetersaurem Bleioxid mit freier Tartralsäure bereitet; der Niederschlag, den man mittelst Wech-selzersetzung von löslichen neutralen tartralsäuren Salzen und Bleisalzen erhält, wechselt in seiner Zusammensetzung.

Tartrelsäure.

Formel: $C_{16}H_{16}O_{20} + 2aq.$ Nach *Fremy*: $C_8H_8O_{10} + aq.$

Entdeckt von *Fremy*.

Darstellung: Entsteht beim längeren Schmelzen der Tartralsäure, ohne die Temperatur zu erhöhen.

Eigenschaften: Schwach gelbliche oder bräunliche Masse, weniger zerfließlich wie die Tartralsäure, unkristallisierbar, von saurem Geschmack, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Verwandelt sich mit Wasser schnell in Tartralsäure und in Weinsäure. Die wässerige Auflösung bildet in essigsaurem Baryt und Kalk flüssige syrupartige Niederschläge; mit Kali, Natron und Ammoniak bildet sie lösliche Salze, die durch Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden. Alle diese Salze erleiden durch Berührung mit Wasser ähnliche Verwandlungen wie die Tartralsäure. Das Kalksalz ist nach der Formel $C_8 H_8 O_{10} + CaO$, das Barytsalz nach der Formel $C_8 H_8 O_{10} + BaO$ zusammengesetzt (*Fremy*).

Wasserfreie Weinsäure.

Wasserfreie Tartralsäure? Wasserfreie Tartrelsäure?

Den einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers giebt die Formel: $C_4 H_4 O_5$.

Darstellung: 15 bis 20 Gramme kristallisirte Weinsäure werden in einer Porzellanschale rasch auf $180 - 200^\circ$ erhitzt. Unter Entwicklung von Wasserdämpfen bläht sie sich zu einer weissen sehr porösen Masse auf, die man ablöst und im Oelbade eine Zeitlang einer Temperatur von 150° aussetzt; man wäscht sie alsdann im gepulverten Zustande so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser aufhört sauer zu reagiren, und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume. Wird die Masse, ohne sie in das Oelbad zu bringen, sogleich mit Wasser zusammengebracht, so nimmt sie einen gallertartigen Zustand an, der das Waschen erschwert; wird sie feucht an einen warmen Ort zum Trocknen gebracht, so erleidet sie die beschriebenen Metamorphosen der Weinsäure rückwärts und verwandelt sich in gewöhnliche kristallisirte Säure.

Eigenschaften: Die wasserfreie Weinsäure ist ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, von sehr schwach saurem Geschmack; sie absorbirt Ammoniakgas und geht in Berührung mit Wasser oder löslichen Basen in Tartel-, Tartral- und gewöhnliche Weinsäure über.

Pyroweinsäure, flüssige.

Formel der wasserfreien Säure: $C_6 H_6 O_5$; Symb.: \overline{pR} . (*Berzelius*.)

Formel des Pyroweinsäure-Hydrats: $pR + H_2O = pR + aq$.

Bildung: Durch trockne Destillation der kristallisirten Weinsäure und Traubensäure. Wir nehmen als Symbol für diese Säure \overline{pR} an, weil sich diese Säure ebenfalls durch trockne Destillation der Traubensäure (*Acidum racemicum*) bildet, und namentlich um sie von der festen Pyroweinsäure zu unterscheiden.

Darstellung: Kristallisirte Weinsäure wird in einer geräumigen tubulirten Retorte, am besten über einer Spirituslampe, bei 200° der Destillation unterworfen. Wenn das Schmelzen eine Zeitlang gedauert hat, bläht sich die Masse heftig auf und droht überzustiegen, was man durch häufiges Umrühren, durch die Oeffnung des Tubulus hindert. Es destillirt eine schwere saure Flüssigkeit über, welche nach starker Essigsäure riecht; sie ist begleitet von einem fortwährenden Strom kohlenensauren Gas. Wenn das Destillat stark gefärbt erscheint, unterbricht man die Destillation; der Rückstand in der Retorte ist alsdann halbflüssig, von tiefschwarzer Farbe; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien; bei fortgesetzter Erhitzung desselben bilden sich brennbare Gase und ein brenzliches gefärbtes Oel.

Das Destillat riecht nach brenzlicher Essigsäure, es besitzt eine gelbe Farbe und eine dickflüssige Consistenz; man bringt es in eine Retorte und unterwirft es einer neuen Destillation im Wasserbade, wo ein Gemenge

von Essigsäure und Brenzweinsäure übergeht, während ein dunkelbrauner Syrup zurückbleibt, in dem sich zuweilen Kristalle bilden; mit Wasser vermischt trübt sich dieser Syrup und setzt eine harzähnliche Materie ab.

Die reinste Säure erhält man durch Zersetzung des brenzweinsäuren Bleioxids durch Schwefelwasserstoffsäure, es wird noch feucht mit wenig Wasser übergossen und Schwefelwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zerlegung hineingeleitet; die von dem Schwefelblei getrennte Flüssigkeit dampft man im leeren Raume über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ab.

Eigenschaften: Dicker, schwach gelblicher Syrup, in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen stechend sauer, salzsäureartig riechend, von scharf saurem, hintennach bitterem Geschmack. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen; sie scheint nicht destillirt oder verdunstet werden zu können ohne eine partielle Zersetzung; bei neuen Destillationen bleibt stets ein brauner, wenig harzartiger Rückstand.

Pyroweinsaure Salze.

In den Verbindungen der Pyroweinsäure mit Basen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch ein Aequivalent Metalloxid; die pyroweinsäuren Salze sind zum Theil kristallisirbar und schwierig rein zu erhalten. Bei der Sättigung der Säuren mit Alkalien und stärkeren Basen färbt sich die Mischung gelb oder braun, indem die Säure eine Veränderung erleidet. Viele der löslichen Salze sind, wenn bei ihrer Darstellung Erhitzung soviel wie möglich vermieden wurde, kristallisirbar, sie verlieren aber die Fähigkeit regelmäßige Formen anzunehmen, wenn ihre Auflösung gekocht und in der Wärme verdunstet wird; man erhält in diesem Falle das Salz in Gestalt eines Gummi's. Wird das Verdunsten vermieden und eine kochend gesättigte Auflösung eines kristallinischen Salzes erkalten gelassen, so erhält man es wieder in der kristallinischen Modifikation. Die trocknen pyroweinsäuren Salze werden, auf 100° erhitzt, gelb, ohne am Gewicht zu verlieren; die Säure wird daraus durch concentrirte Schwefelsäure nur schwierig abgeschieden, bei der Destillation geht ein Gemenge von Pyroweinsäure und Essigsäure über, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung der Säure ein.

Der größte Theil der Salze dieser Säure mit Erden und Metalloxiden ist löslich in kaustischen und kohlen-säuren Alkalien; sie sind wenig löslich in Alkohol, nicht in Aether.

Eine wässrige Auflösung der pyroweinsäuren Salze nimmt durch Eisenoxydulsalze eine tief rothe Farbe an. In concentrirten Lösungen bildet sich mit hineingelegtem schwefelsaurem Kupferoxyd ein weißer Niederschlag.

Die Pyroweinsäure bildet saure Salze; sie stellen im trocknen Zustande durchscheinende, gummiähnliche, farblose Massen dar, welche Lackmus röthen, aber nicht sehr sauer schmecken. Viele darunter, namentlich die in neutralem Zustande unlöslichen, werden durch Wasser zersetzt, andere von Alkohol; die sauren Salze mit alkalischen Salzen erleiden von beiden keine Veränderung.

Pyroweinsaures Aethyloxid.

Symb.: pR, AeO (*Mataguti*). In eine Auflösung von 1 Th. Pyroweinsäure in 2 Th. Alkohol, die man in gelinder Wärme erhält, leitet man getrocknetes salzsaures Gas, bis die Flüssigkeit mit Wasser vermischt eine reichliche Menge pyroweinsaures Aethyloxid fallen läßt; durch Waschen mit Wasser und Digestion mit Bleioxid erhält man es frei von Säure.

Das pyroweinsäure Aethyloxid stellt eine farblose, nach Calmus riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von scharfem bitterem Geschmack; ihr spec. Gewicht bei 15° ist 1,016, siedet bei 218° bei 758^m Barometerst., wobei Färbung und Zersetzung eintritt (*Mataguti*).

Pyroweinsaures Bleioxid.

Formel des kristallisirten bei 100° getrockneten Salzes: $p\bar{R}$, PhO , aq. (*Berzelius*). Man erhält dieses Salz, wenn concentrirte Pyroweinsäure mit neutralem essigsauerm Bleioxid gemischt wird, wo es sich nach einiger Zeit in Gestalt eines weissen körnigen Pulvers, zu dem sich die ganze Masse verdickt, absetzt. Durch Waschen läßt es sich von der anhängenden Mutterlauge und essigsaueren Salzen befreien und muß ohne alle Hülfe von Wärme getrocknet werden.

Eigenschaften: Weisses, nicht zusammenhängendes Pulver, im Wasser schwierig löslich, wird bei 100° gelb ohne am Gewicht zu verlieren, bei 120° nimmt es unter Verlust seines Kristallwassers eine brandgelbe Farbe an. Das gelb gewordene Salz giebt, mit kohlsaurem Natron zersetzt, citrongelbes kohlsaures Bleioxid und eine gelbe Auflösung des Natronsalzes, was in diesem Zustande in die gummiähnliche Modifikation übergegangen ist. Behandelt man das neutrale Salz mit verdünntem Ammoniak, so erhält man ein basisches Salz, $p\bar{R}$, $3PhO$, aq.

Pyroweinsaures Silberoxid.

Formel: $p\bar{R}$, AgO (*Berzelius*). Reine Pyroweinsäure wird mit frischgefälltem feuchtem Silberoxid gesättigt, wo sich das Salz sogleich in Gestalt einer kristallinischen blätterigen Masse abscheidet. Man löst sodann die Kristalle in siedendem Wasser und läßt nach dem Abfiltriren erkalten. Bei Anwendung von kohlsaurem Silberoxid wird die Säure unter Reduktion des Oxids zersetzt.

Eigenschaften: Glänzende, der Borsäure ähnliche Schuppen, fühlt sich sanft an wie Talk, wird im Sonnenlicht leberbraun, und erträgt 100° ohne sich zu gelben; das Salz ist schwerlöslich in kaltem Wasser, die Auflösung kann ohne Veränderung nicht abgedampft werden. Wird ein lösliches pyroweinsaures Salz der gummiähnlichen Modifikation in Wasser gelöst und mit salpetersauerm Silberoxid vermischt, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, ohne Zeichen von Kristallisation; er löst sich leichter in heissem Wasser als in kälterem und verträgt die Erhitzung weniger leicht als das andere Silbersalz; wird leicht gelb und setzt reducirtes Silber ab.

Platinchlorür und *-Chlorid* erleiden durch Pyroweinsäure oder deren Salze keine Veränderung, *Goldchlorid* wird hingegen leicht und schnell vollständig beim Sieden reducirt.

Pyroweinsäure, feste.

Formel der wasserfreien Säure: $C_5 H_6 O_5$. Symb.: $p\bar{T}$.

Formel des Hydrats: $C_5 H_6 O_5 + H_2 O = pT$, aq (*Pelouze*).

Bildung: In geringer Menge bei der Destillation der kristallisirten Weinsäure, in größerer Quantität bei Destillation von saurem weinsauerm Kali (*Weniseslos*).

Darstellung: Eine gläserne Retorte wird zu $\frac{2}{3}$ mit reinem Weinstein angefüllt und der Destillation unterworfen. Die als Destillat erhaltene saure gefärbte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zum Kristallisationspunkt abgedampft, wo nach dem Erkalten und weiteren freiwilligen Verdampfen die Brenzweinsäure sich absetzt. Die Mutterlauge behandelt man zur Zerstörung des vorhandenen brenzlichen Oels mit etwas rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme, raucht die freie Salpetersäure im Wasserbade ab und reinigt die erhaltenen Kristallmassen durch neue Kristallisationen.

Eigenschaften: Weisse, kristallinische, aus schiefen rhombischen Säulen bestehende Masse, von saurem, der Bernsteinsäure ähnlichen Geschmack; sie schmilzt bei 107—110°, fängt bei 140—150° an zu sie-

den und sich zu verflüchtigen; auf einem Platinblech erhitzt verdampft sie ohne Rückstand, in einer Retorte erhitzt hinterläßt sie Kohle; sie ist leicht in 3 Th. Wasser, Alkohol und Aether löslich. Schwefelsäure ist ohne Wirkung in der Kälte auf die kristallinische Säure, in der Wärme wird sie zersetzt; mit Salpetersäure erwärmt löst sie sich anfangs ohne Veränderung, damit in concentrirtem Zustande gekocht wird die Brenzweinsäure zersetzt. Salzsäure zeigt keine zersetzende Einwirkung. Kalk- und Baryt-Wasser, Chlorcalciumauflösung so wie salpetersaures Bleioxid werden davon nicht gefällt; mit essigsauerm Bleioxid vermischt bilden sich nach einiger Zeit weisse, sehr schwerlösliche Nadeln von brenzweinsauerm Bleioxid (*Wenisetos*). In Widerspruch mit diesen Angaben stehen die Beobachtungen *Gruner's*. Derselbe erhielt die Säure durch Destillation des Weinstein, Sättigung des Destillats mit kohlenauerm Baryt und Fällung der erhaltenen Auflösung in der Kälte mit Alkohol. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zersetzt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren durch Verdampfen gebracht. Die von *Gruner* erhaltene Säure stellte vierseitige farblose Säulen oder sternförmig vereinigte Blättchen dar, von angenehm saurem Geschmack; sie schmelzen bei 100° und verlieren hierbei 8 p. c. Wasser. Die Auflösung in der Sonne verdunstet wird zum Theil in eine gelbe zähe Masse verwandelt. Eine ähnliche Veränderung erfolgt beim Aufbewahren einer verdünnten Auflösung; mit Salpetersäure erhitzt tritt Zersetzung unter Bittermandelölgeruch ein, bei Destillation dieser Mischung erhielt er eine blausäurehaltige Flüssigkeit. Die Zusammensetzung der Säure ist nach *Gruner's* Analyse $C_4 H_6 O_4$. Sie bildet nach demselben Doppelsalze von *Baryt mit Kali*, *Baryt mit Natron*, *Bleioxid und Ammoniak*, und liefert durch Behandlung mit Chlor eine der Citronensäure in ihrem Verhalten ähnliche Säure.

Pyroweinsaure Salze.

Die Angaben von *Pelouze*, *Gruner* und *Wenisetos* sind in Hinsicht auf die Eigenschaften der pyroweinsauren Salze so verschieden, daß sie sich nicht mit einander vereinigen lassen. Nach *Wenisetos* bildet diese Säure vorzugsweise saure kristallisirbare Salze, und neutrale, welche nicht kristallisiren. Nach *Pelouze* wird die Zusammensetzung des Bleisalzes durch die Formel $C_5 H_6 O_5 + PbO$ ausgedrückt. Das saure Kalisalz besteht nach *Wenisetos* aus $2C_3 H_6 O_3 + KO, H_2 O$. (Man sehe *Ann. de chimie et de phys.* T. 56. p. 297. *Ann. der Pharm.* XV. S. 151. *Trommsdorff's N. Journal* XXIV. S. 55.)

Neue Säure, durch Zersetzung aus Weinsäure? gebildet.

In einer Fabrik in Pforzheim wurde von *Reimann* und *Nöthner* die Beobachtung gemacht, daß eine Weinsteinmutterlauge, welche eine Menge fremder Stoffe und Salze enthielt, nachdem sie während eines Sommers sich selbst überlassen geblieben war, durch Zusatz von Schwefelsäure einen starken Geruch nach Essigsäure entwickelte. In Folge des Versuches, die vermeintliche Essigsäure hieraus darzustellen, erhielt man eine saure Flüssigkeit von dem Geruch und allen Eigenschaften der Essigsäure, nur darin von ihr wesentlich verschieden, daß sie Salze von anderer Form und Zusammensetzung bildete. Die neutrale Verbindung dieser Säure mit Bleioxid kristallisirt z. B. nur schwierig in der syrupdicken Auflösung in blumenkohlähnlichen Vegetationen, die basische hingegen leicht in großen, regelmäßigen, durchsichtigen Octaedern, welche in der Wärme der Hand in ihrem Kristallwasser schmelzen und sich in ein Skelett von wasserfreiem Salz und in eine gesättigte Lösung des nemlichen Salzes verwandeln. Diese Kristalle enthalten 35,6 p. c. Bleioxid und 42,8 Kristallwasser. Eine ähnliche Verschiedenheit zeigen die Verbindungen dieser

Säure mit andern Basen, das Silbersalz enthält z. B. 61,3 p. c. Silberoxid und stellt feine dünne Nadeln dar, während das essigsäure Silberoxid in breiten glänzenden Blättern kristallisirt und 70 p. c. Silberoxid enthält. Eine nähere Untersuchung dieser Säure bereitet sich so eben vor, sie wird bald entscheiden, ob sie in der That eine eigenthümliche Säure oder ein Gemenge von Essigsäure mit einer andern Materie ist.

Traubensäure.

Formel die nemliche wie bei der kristallisirten Weinsäure. *Symb.* \bar{R} . Die kristallisirte Säure ist $\bar{R} + 2aq$. Die bei 100° getrocknete $\bar{R} + aq$.

Entdeckt von *Kestner* in Thann, von *John* als eigenthümliche Säure unter dem Namen *Voghesische Säure* beschrieben. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch *Gay-Lussac* und *Berzelius* ermittelt, die Gleichheit in den Verhältnissen der Elemente der Wein- und Traubensäure gab *Berzelius* Veranlassung zur Aufstellung der Klasse von chemischen Verbindungen, die man *isomere* nennt.

Darstellung: Bis jetzt ist diese Säure nur als Nebenprodukt bei der Darstellung der Weinsäure erhalten worden. Wenn nemlich die Flüssigkeit, die durch Zersetzung des Kalkniederschlags vermittelst Schwefelsäure erhalten wurde, abgedampft und im concentrirten Zustande der Winterkälte ausgesetzt wird, so scheiden sich lange vorher, ehe sich Kristalle von Weinsäure bilden, kristallinische Krusten von Traubensäure aus, die man durch neue Kristallisationen leicht reinigt. Dasselbe geschieht, wenn die Mutterlauge von der Darstellung der Weinsäure stark abgekühlt wird.

Berzelius giebt zu ihrer Bereitung folgende Methode an, die sich auf die Unkristallisirbarkeit des Doppelsalzes gründet, was diese Säure mit Kali und Natron bildet. Gewöhnlicher Weinstein wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, das Seignettesalz auskristallisirt und die rückbleibende Mutterlauge gerade so wie bei der Darstellung der Weinsäure behandelt. Die Traubensäure kristallisirt zuerst, erst wenn die Flüssigkeit Syrupconsistenz erlangt hat, erhält man Kristalle von Weinsäure.

Eigenschaften: Die kristallisirte Traubensäure bildet wasserklare schiefe rhombische Prismen, welche in trockner Luft verwitern. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, ist geruchlos. Durch die Einwirkung der Wärme schmilzt sie (über 200°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die in höheren Temperaturen sich gelb färbt und Produkte liefert, welche vollkommen analog sind denen, welche aus der Weinsäure unter denselben Verhältnissen gebildet werden.

Die kristallisirte Traubensäure enthält 2 Atome (21,306 p. c.) Wasser, von welchen sie die Hälfte bei der Verwitterung in der Wärme verliert; sie löst sich in 5,7 Wasser von 15° C. (*Walchner*) und ist in Alkohol weniger löslich als in Wasser; die verdünnte wässrige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Schimmelbildung.

Die Traubensäure bildet in der Auflösung des salpetersauren, schwefelsauren Kalks und Chlorcalciums einen Niederschlag von traubensaurem Kalk. Der traubensaure Kalk ist in Chlorwasserstoffsäure löslich und wird daraus wieder durch Ammoniak gefällt, durch beide Reactionen unterscheidet sich die Traubensäure wesentlich von der Weinsäure.

Traubensaure Salze.

Die Traubensäure bildet mit den Basen die traubensauren Salze; die bis jetzt untersuchten sind das traubensaure Aethyl- und Methyloxid, das saure traubensaure Kali, das traubensaure Bleioxid, das traubensaure Antimonoxid-Kali und traubensaure Silberoxid; sie besitzen genau die Zusammensetzung der weinsauren Salze der nemlichen Basen, ihre Eigenschaften und Verhalten sind nur unvollständig bekannt.

Saures traubensaures Aethyloxid.

Formel: \bar{R} , AeO, 2aq (*Guerin Varry*). — Darstellung wie die des entsprechenden weinsauren Salzes.

Eigenschaften: Farblose, geruchlose Prismen von saurem, hintennach süßlichem Geschmack, in ihrem Verhalten an der Luft, im Wasser etc. analog der entsprechenden weinsauren Verbindung.

Mit Kalkwasser erhält man damit einen in Wasser und einem Ueberschufs des sauren traubensauren Aethyloxids unlöslichen, aber in Salpetersäure löslichen Niederschlag, mit Strontianwasser einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Kali und Natron werden davon gefällt, die Niederschläge sind schwerlöslich. Essigsäures Bleioxid wird davon weiß niedergeschlagen.

Die Zusammensetzung des *traubensauren Aethyloxid-Kali's* wird durch die Formel \bar{R} , AeO, KO, 2aq, die des *traubensauren Aethyloxid-Baryts* durch \bar{R} , AeO, BaO, 2aq, die des *traubensauren Aethyloxid-Silberoxids* durch \bar{R} , AeO, AgO ausgedrückt (*Guerin Varry*).

Saures traubensaures Methyloxid.

Formel: \bar{R} , MeO, 2aq (*Guerin Varry*). — Darstellung und *Eigenschaften* wie die entsprechende weinsaure Verbindung, sie unterscheidet sich von letzterer durch ihr Verhalten zu Kalkwasser und Natron. Mit Kalkwasser vermischt entsteht nemlich ein im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag, und in reinem oder kohlensaurem Natron verursacht sie keine Trübung.

Das *traubensaure Methyloxid-Kali* ist \bar{R} , MeO, KO, aq, *traubensaures Methyloxid-Baryt* \bar{R} , MeO, BaO, aq.

Traubensaures Bleioxid.

Formel des trocknen Salzes wie die des *weinsauren Bleioxids*. Gießt man essigsäures Bleioxid in eine heiße Auflösung von Traubensäure bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, und filtrirt die Flüssigkeit ab, so scheidet sich daraus traubensaures Bleioxid in glänzenden Körnern ab, welche beim Erhitzen unter Wasserverlust verknistern.

Traubensaures Antimonoxid-Kali.

Darstellung, Zusammensetzung und chemisches Verhalten wie das des Brechweinsteins; in seiner Kristallform weicht es hingegen ab, indem es in feinen meistens gruppenförmig vereinigten Nadeln kristallisirt, die aus vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis bestehen. Die Mutterlauge, aus der sich dieses Salz abgesetzt hat, giebt bei weiterem Verdunsten kurze, weiße, leichte Kristallnadeln, welche an der Sonne getrocknet milchweiß werden.

Traubensaures Silberoxid.

Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung wie das entsprechende weinsaure Salz.

Die Traubensäure verliert in gelinder Wärme die Hälfte ihres Hydratwassers, eine Eigenschaft, welche der Weinsäure abgeht, sie bildet nach den übereinstimmenden Untersuchungen von *Gmelin* und *Berzelius* kein Doppelsalz mit Kali und Natron, wonach man sie als einbasische Säure betrachten muß.

Wirkung der Wärme auf die Traubensäure.

Nach den Versuchen von *Fremy* verhält sich die Traubensäure, wenn man sie der Einwirkung einer Temperatur aussetzt, bei welcher sich noch keine empyreumatische Produkte bilden, genau wie die Weinsäure; es entstehen zwei neue Säuren, von denen die eine die Eigenschaften und Zusammensetzung der *Tartralsäure*, die andere die Eigenschaften, Zusammensetzung und Sättigungscapacität der *Tartrelsäure* besitzt; sie hinterläßt ferner in höheren Temperaturen eine mit der wasserfreien Weinsäure in ihren Eigenschaften identische Materie, und zersetzt sich bei der trocknen Destillation wie die Weinsäure in zwei Pyrogensäuren, von denen die eine von *Berzelius* entdeckt und untersucht und als *flüssige brenzliche Weinsäure* beschrieben worden ist.

Aepfelsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_8 H_8 O_8$. Symb.: \bar{M} .

Formel des Aepfelsäurehydrats: $C_8 H_8 O_8 + 2aq$. Symb.: $\bar{M}, 2aq$.

Vorkommen und Geschichte: In der Natur ist die Aepfelsäure sehr häufig verbreitet, sie findet sich in vielen sauer- oder säuerlichschmeckenden Früchten und Pflanzensäften, begleitet von Citronensäure und Weinsäure; sie wurde zuerst von *Scheele* in dem Saft der Aepfel entdeckt, woher ihr Name abgeleitet wurde. *Donavan* fand sie in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), er hielt sie für eine eigenthümliche von der Aepfelsäure sich unterscheidende Säure und nannte sie Spiersäure (*acide sorbique*). *Braconnot* bewies später ihre Identität mit der Aepfelsäure.

Darstellung: Das Aepfelsäurehydrat gewinnt man stets aus äpfelsaurem Bleioxid, was man mit warmem Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Sobald die Flüssigkeit beim Umschütteln Geruch von freiem Schwefelwasserstoff zeigt, wird sie von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirt, und anfänglich über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft.

Eigenschaften: Das Aepfelsäurehydrat setzt sich aus einer concentrirten Auflösung, wenn sie längere Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen wird, in körnig, undeutlich kristallinischen Krusten ab, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zerfließen. Die bei 120° getrockneten Kristalle enthalten kein Kristallwasser (*Pelouze*). Die wässrige Auflösung schmeckt sehr sauer, im unreinen Zustande aufbewahrt zersetzt sie sich unter Schimmel- und Schleimbildung, sie reducirt Goldsalze und wird durch Salpetersäure in Kleesäure verwandelt. Mit Schwefelsäurehydrat erwärmt zerlegt sie sich unter Entwicklung von brennbarem Gas und einer stechend sauren Flüssigkeit. Sie löst sich in Alkohol ohne Rückstand.

Läßt man die kristallisirte Säure in einem Glas- oder Porcellengefäß längere Zeit an einem nicht über 130 — 140° warmen Orte stehen, so schmilzt sie zuerst, nach einiger Zeit bilden sich in dieser Flüssigkeit feine kristallinische Blättchen, welche beständig zunehmen, zuletzt verwandelt sie sich in eine trockne Masse oder dicken kristallinischen Brei, aus welchem man durch kaltes Wasser unveränderte Aepfelsäure ausziehen kann. Die letztere Auflösung zur Syrupdicke abgedampft und auf dieselbe Weise behandelt, zeigt ganz die nemlichen Erscheinungen, d. h. sie verwandelt sich durch den Einfluß der Wärme in eine in kaltem Wasser schwerlösliche Substanz, von stark sauren Eigenschaften. Der auf diese Weise aus Aepfelsäure sich bildende Körper ist *Fumarsäure*.

Bringt man Aepfelsäurehydrat in eine kleine Retorte, welche zu $\frac{3}{4}$ damit angefüllt ist, und unterwirft sie einer raschen Destillation bei lebhaftem Feuer, so destillirt im Anfang Wasser über, später kommt eine flüchtige kristallisirende Säure; bei einem gewissen Zeitpunkte trübt sich die in der Retorte schmelzende und siedende Säure, sie wird dicker und

zäher. Entfernt man nun das Feuer, so geht die Destillation noch einige Augenblicke fort, aber plötzlich erstarrt der Rückstand in der Retorte zu einer kristallinischen, ganz trocknen, weichen Masse, welche ebenfalls Fumarsäure ist.

Je schneller und rascher die trockne Destillation der Aepfelsäure geleitet wird, desto mehr erhält man von der ebenerwähnten flüchtigen kristallisirbaren Säure. Die so eben beschriebenen Zersetzungsercheinungen und die dabei auftretenden Produkte sind von *Pelouze* zuerst beobachtet und untersucht worden, die flüchtige Säure erhielt von ihm den Namen *Maleinsäure*. Die Maleinsäure ist, wie aus dem Verhalten ihrer Silber-salze hervorgeht, eine zweibasische Säure, woraus geschlossen werden muß, daß die Aepfelsäure ebenfalls zweibasisch ist.

Aepfelsaure Salze.

Die meisten Verbindungen der Aepfelsäure mit Basen sind im Wasser löslich, die unlöslichen lösen sich in Salpetersäure.

Neutrales äpfelsaures Kali, Natron, Ammoniak und *Manganoxydul* sind zerfließlich, schwierig kristallisirbar, die sauren Salze dieser Basen lassen sich in regelmässigen Formen erhalten.

Aepfelsaurer Baryt und Kalk verwandeln sich in erhöhter Temperatur in fumarsaure Salze. (*Hagen*.)

Vermischt man wässerige Aepfelsäure mit kohlen-saurem Kalk und Baryt, so verbinden sich unter Entwicklung von Kohlensäure diese Metalloxyde mit der Aepfelsäure, ohne aber daß die Flüssigkeit selbst beim gelinden Erwärmen mit einem Ueberschuß der Basen ihre saure Reaction verliert. Bei der wechselseitigen Zersetzung auflöslicher äpfelsaurer Salze mit andern Metallsalzen fällt häufig mit dem unauflöslichen Salze, was sich bildet, eine Portion des zugesetzten Salzes oder seiner Basis nieder, so daß der Niederschlag häufig eine Doppelverbindung enthält. Aepfelsaures Kali, Natron und Ammoniak bilden mit unauflöslichen äpfelsauren Metalloxydverbindungen Doppelsalze, welche in kaustischen Alkalien wie die entsprechenden weinsauren Salze löslich sind. Die Gegenwart von Aepfelsäure in einer Eisen- oder Kupferoxyd-Auflösung verhindert z. B. die Fällung dieser Oxide durch Alkalien. Unter den äpfelsauren Salzen ist nur das äpfelsaure Eisenoxid in Weingeist löslich.

Kalkwasser mit Aepfelsäure neutralisirt bleibt in der Kälte und Wärme klar, und bei fortgesetztem Abdampfen scheidet sich kristallinischer äpfelsaurer Kalk ab, der sich beim Kochen mit Wasser wieder löst. Dieses Verhalten unterscheidet sie hinlänglich von Kleesäure, Traubensäure, Weinsäure und Citronensäure. Ein anderes Kennzeichen ist die ausgezeichnete Form, welche das frisch niedergeschlagene äpfelsaure Bleioxid beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit annimmt. Der gebildete Niederschlag ist nemlich weiß und im Anfang käseartig, nach und nach bilden sich aber darin, von einem Mittelpunkte ausgehende, concentrisch gruppirte perl-mutterglänzende Nadeln, in die sich nach und nach der ganze Niederschlag verwandelt.

Aepfelsaures Ammoniak, saures. \bar{M} , AdH_4O , aq (*J. L.*). Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich am besten des unreinen äpfelsauren Bleioxids, was man durch Fällung von Aepfelsaft oder besser des Saftes der Vogelbeeren (welche im Anfang August gesammelt werden müssen oder zu der Zeit, wo die grünen Beeren anfangen roth zu werden) mit essigsäurem Bleioxid erhält. Das kristallinische äpfelsaure Bleioxid übergießt man mit Wasser, erhitzt es damit auf 60 bis 70° und setzt nun nach und nach so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis eine Probe der Flüssigkeit, von dem gebildeten schwefelsauren Bleioxid abfiltrirt, mit Barytsalzen einen schwachen Gehalt von freier Schwefelsäure zu erkennen giebt, man setzt nun eine verhältnißmässige kleine Menge überschüssiges

äpfelsaures Bleioxid hinzu, kocht eine Viertelstunde lang, und filtrirt die tiefrothe saure Flüssigkeit von dem schwefelsauren Bleioxid ab, das man mit Wasser auswäscht. Die erhaltenen sauren Flüssigkeiten, welche unreine Aepfelsäure enthalten, werden vereinigt und auf die Hälfte abgedampft. Man theilt sie alsdann in zwei gleiche Theile (dem Volumen nach), sättigt den einen Theil mit kohlensaurem Ammoniak, schüttet sodann den ungesättigten Theil zu der andern Hälfte der neutralisirten Flüssigkeit, dampft zur schwachen Syrupconsistenz ab und läßt sie ruhig erkalten. Es bildet sich nach 24 Stunden eine reichliche Kristallisation von großen regelmäßigen gefärbten Kristallen von saurem äpfelsaurem Ammoniak, von denen man durch Verdampfen der Mutterlauge noch mehr erhält. Die gefärbten Kristalle werden in heißem Wasser gelöst und der Auflösung so lange frischgeglühtes, mit Wasser wohlausgewaschenes Holzkohlenpulver zugesetzt, bis die Auflösung farblos ist. Beim Abdampfen und Kristallisiren dieser Flüssigkeit erhält man vollkommen klares, farbloses saures äpfelsaures Ammoniak.

Man muß sich hüten, Eisen oder Materien, welche Eisen enthalten, in Berührung mit der Flüssigkeit zu bringen, denn man erhält in diesem Fall gelblich gefärbte Kristalle, denen man durch Kohle oder durch ein anderes Mittel die Farbe nicht entziehen kann. Enthält die Auflösung dieses Salzes bei seiner Darstellung saures schwefelsaures Ammoniak, so wird dadurch eine sehr beträchtliche Menge saures äpfelsaures Salz unkristallisirbar gemacht.

Das saure äpfelsaure Ammoniak kristallisirt in wasserhellen Kristallen von der Form des Bergkristalls; sie lösen sich in 8 Th. kaltem, in weniger siedendem Wasser und sind unlöslich in Alkohol.

Aepfelsaures Aethyloxid. *Thenard* erhielt durch Destillation der Aepfelsäure mit Schwefelsäure und Alkohol im Rückstande eine gelbliche öartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser. Bei Destillation von saurem äpfelsaurem Ammoniak, Schwefelsäure und Alkohol, bis zum Schwarzwerden des Rückstandes, erhält man ein höchst angenehm riechendes Destillat, aus welchem Wasser fumarsaures Aethyloxid in Gestalt einer öartigen, ätherartigen Flüssigkeit abscheidet. Man erhält die nemliche ätherartige Substanz, wenn eine Auflösung von Aepfelsäure in starkem Alkohol mit salzsaurem Gas gesättigt und bis zur Trockne abdestillirt wird, wobei sehr geringer schwarzer Rückstand bleibt. Es geht bei dieser Destillation zuerst ein salzsäurehaltiger Alkohol, sodann eine schwere öartige saure Flüssigkeit über, die, mit Wasser vermischt, sich zum großen Theil darin löst, wobei ebenfalls fumarsaures Aethyloxid zurückbleibt.

Aepfelsaurer Baryt. \bar{M} , $2BaO$ und \bar{M} , $2BaO$, $4aq$. Eine Auflösung von kohlensaurem Baryt in Aepfelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur gemacht ist, setzt beim Verdampfen an der Luft dünne durchsichtige Blätter von wasserhaltigem neutralem äpfelsaurem Baryt \bar{M} , $2BaO$, $4aq$ ab, die sich in kaltem Wasser mit großer Leichtigkeit lösen. Die Flüssigkeit, in der sich diese Kristalle gebildet haben, reagirt stark sauer. Erhitzt man die gesättigte Auflösung dieses Salzes in kaltem Wasser zum Sieden, so trübt sie sich und es bildet sich ein starker Niederschlag von wasserfreiem Salz \bar{M} , $2BaO$, was sich bei anhaltendem Kochen in mehr Wasser wieder löst. Eine sauer reagirende Auflösung von kohlensaurem Baryt in Aepfelsäure setzt wasserfreies Salz beim Abdampfen in der Wärme in weißen farblosen, in kaltem Wasser sehr schwerlöslichen Krusten ab.

Aepfelsaurer Kalk. Die Aepfelsäure bildet mit Kalk ein saures, in heißem Wasser sehr lösliches, leicht kristallisirbares und ein neutrales schwerlösliches Salz. Da man sich des sauren Kalksalzes zur Darstellung des äpfelsauren Bleioxids und damit zur Darstellung der Aepfelsäure am vortheilhaftesten bedient, so soll seine Gewinnung aus Vogelbeersaft ausführlich beschrieben werden. Die im August gesammelten, rosenroth gewordenen unreifen Vogelbeeren werden in einem Mörser von Eisen zer-

stampft, der Saft ausgepresst durch ein Tuch filtrirt und in einem kupfernen Kessel so lange mit einer dünnen Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit anfängt ihre Farbe zu ändern. Der rothe Saft wird beim Uebersättigen mit Kalk dunkelgrün, beinahe schwarz. Der Kalk darf nicht bis zur Erscheinung dieser Farbe zugesetzt werden, sondern die Flüssigkeit muß eine schwach saure Reaction behalten und eine dunkelbraunrothe Farbe besitzen. Wird sie bei diesem Zeitpunkte zum Sieden erhitzt und im Kochen erhalten, so schlägt sich weißer, grobkörnig kristallinischer, neutraler äpfelsaurer Kalk in großer Menge nieder, den man mit durchlöcherten großen Löffeln beständig aus der Flüssigkeit herausnimmt. Wenn sich von diesem Niederschlag nichts mehr absetzt, setzt man wieder Kalkmilch mit der nemlichen Vorsicht zu und verfährt wie vorher, wo man eine neue Quantität Niederschlag gewinnt.

Aller gewonnene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser abgewaschen und feucht in eine kochende Mischung von 1 Theil Salpetersäure mit 10 Theilen Wasser getragen, so lange sich darin noch auflöst, die heisse concentrirte Auflösung läßt man alsdann erkalten, wo man eine reichliche Portion von farblosem saurem äpfelsaurem Kalk in großen regelmäßigen Kristallen erhält. Man reinigt sie durch Auflösung in reinem Wasser, ein Zusatz von Kohle ist hierbei nur selten nöthig. Die salpetersauren Mutterlaugen sättigt man zuletzt mit Kreide und dampft sie ab, wo wieder neutraler äpfelsaurer Kalk gewonnen wird, den man wie vorher behandelt.

Unreifer Vogelbeersaft giebt nahe an 12 p. c. sauren äpfelsauren Kalk, welcher 64,74 Aepfelsäurehydrat, 13,67 Kalk und 21,59 Kristallwasser enthält.

Die Zusammensetzung des kristallisirten sauren äpfelsauren Kalks wird durch die Formel $\bar{M}, \begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{aq} \end{matrix} \left\{ 6\text{aq} \right.$ ausgedrückt, bei 100° verlieren die Kristalle 2 Atome Wasser, bei 185° 5 Atome und werden zu $\bar{M}, \begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{aq} \end{matrix} \left\{ \right.$ Die Kristalle sind durchsichtig und farblos, sie lösen sich in 20 Th. kaltem, in ihrem gleichen Gewicht siedendem Wasser.

Neutraler äpfelsaurer Kalk. $\bar{M}, 2\text{CaO}$. Beim Sättigen von Aepfelsäure mit kohlenisaurem Kalk erhält man eine saure Auflösung, welche, zum Sieden erhitzt, zu einem kristallinischen Brei gerinnt. Das sich abscheidende pulverförmige Salz löst sich sehr schwer im Wasser, diese geringe Löslichkeit wird durch Aepfelsäure nicht vermehrt; es enthält 2 At. Wasser, was bei 200° weggeht.

Neutralisirt man Kalkwasser mit Aepfelsäure und läßt die Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampfen, so erhält man große glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blätter; sie enthalten auf 1 Aeq. Kalk zwei Atome Wasser, von denen bei 150° die Hälfte weggeht, wodurch das Salz seine Löslichkeit verliert, bei 200° wird es wasserfrei; beim Erhitzen seiner concentrirten Auflösung schlägt sich das erstbeschriebene Salz nieder.

Aepfelsaure Bittererde. $\bar{M}, 2\text{MgO}, 10\text{aq}$. Schöne durchsichtige, an der Luft verwitternde Würfel, löslich in 28—29 Th. kaltem, leichter in siedendem Wasser, welche bei 120° 8 At. Wasser verlieren.

Aepfelsaures Eisenoxid ist im unreinen Zustande als *Eisenextract* (*extractum Ferri pomatum et cydoniatum*) officinell. — Man bereitet es am zweckmäßigsten nach *Michaelis* und *Bucholz*, indem Quitten oder säuerliche Aepfel auf einem Reibeisen zerrieben, und der zerriebene Brei, mit dem 6ten Theil Eisenfeile gemengt, so lange (2—3 Tage) in gelinder Wärme unter öfterm Rühren in Berührung gelassen wird, bis eine schwarzbraune, stark eisenhaft schmeckende Masse entstanden ist, und sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Das Gemenge wird dann noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$

Stunde in einem eisernen Gefäße gekocht, kolirt und geprefst; der Rückstand nochmals mit etwas Wasser erhitzt, geprefst, alles Flüssige klar geseiht und in gelinder Wärme, am besten im Wasserbad, zur Extractdicke verdampft. — Auch erhält man das Eisenextract durch anhaltendes Digeriren und Kochen von 1 Theil Eisenfeile mit 4 Theilen Aepfel- oder Quitten-Saft, und Abdunsten der klaren Flüssigkeit zur Extractdicke. — Auf letztere Art wird weit schwieriger eine gesättigte Verbindung erhalten, als auf die erste; denn der Saft wirkt nur sehr schwach auf das metallische Eisen, wenn nicht zugleich Luft zutreten kann. Der Brei gestattet aber den Luftzutritt weit mehr, die Oxidation des Eisens erfolgt darum viel schneller, und man erhält eine möglichst mit Eisenoxid gesättigte, äpfelsaure Verbindung. Die gegenseitige Einwirkung der Stoffe liefse sich wohl durch Silber, wie beim Eisenweinstein, befördern. — Das Eisenextract ist eine schwarzbraune, mit der Zeit öfters körnig-kristallinisch werdende, an der Luft zerfließliche Salzmasse, von süßem und zusammenziehend eisenhaftem Geschmack. — Enthält außer äpfelsaurem Eisenoxid, Zucker, Gummi und sonstige extractive Theile. — Seine Güte erkennt man an seinem süßen und stark eisenhaften Geschmack, es darf nicht brandig riechen und schmecken. Ein polirtes Eisen in dasselbe gesteckt, darf sich nicht verkupfern; oder etwas davon eingäschert, Ammoniak blau färben. Muß sich in Wasser leicht lösen, die Lösung ist jedoch immer etwas trübe. — Wird für sich in Pillenform und Mixturen gegeben. — Darf mit keinen gerbestoffhaltigen u. s. w. Substanzen gegeben werden. — Ist Bestandtheil der *Tinct. Martis pomata* und *cydoniata*.

Aepfelsaures Bleioxid. \bar{M} , $2PbO$, $6aq$ (*Pelouze*). Beim Vermischen einer Auflösung von saurem äpfelsaurem Ammoniak oder saurem äpfelsaurem Kalk mit essigsauerm Bleioxid entsteht ein Ammoniak- oder Kalkhaltiger Niederschlag, blendend weiß, von käsiger Beschaffenheit. Beim längeren Stehen in der, überschüssiges essigsaueres Bleioxid enthaltenden, Flüssigkeit, am besten an einem warmen Orte, verliert er seinen Ammoniak- oder Kalkgehalt und verwandelt sich in glänzendweiße, durchscheinende, concentrisch gruppirte vierseitige Nadeln; diese Kristalle sind neutrales Salz mit 6 Atomen Kristallwasser, was durch erhöhte Temperatur vollständig entfernt werden kann; saures äpfelsaures Bleioxid ist unbekannt. Das äpfelsaure Bleioxid schmilzt in siedendem Wasser zu einer durchscheinenden fadenziehenden Masse, es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser etwas leichter löslich, aus der gesättigten wässrigen Auflösung setzt es sich nach rubigem Stehen in glänzend weißen langen Nadeln ab. In Salpetersäure ist es leicht löslich.

Man wendet häufig zur Darstellung des sauren äpfelsauren Ammoniaks das unreine gefärbte kristallinische äpfelsaure Bleioxid an, was man direct durch Fällung von Aepfelsaft oder Vogelbeersaft mit äpfelsaurem Bleioxid erhält.

Aepfelsaures Zinkoxid. \bar{M} , $2ZnO$, $6aq$. Das neutrale Salz kristallisirt in sehr glänzenden, harten, durchsichtigen, vierseitigen, geraden abgestumpften Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, in kaltem Wasser schwierig, in 10 Th. siedendem löslich, wobei ein weißes Pulver zurückbleibt, was nach *Braconnot* 48,11 p. c. Oxid enthält. Das neutrale Salz verliert bei 100° die Hälfte, bei 120° alles Wasser. Das saure äpfelsaure Zinkoxid \bar{M} , $\left. \begin{array}{l} ZnO \\ aq \end{array} \right\} + 3aq$ (*Braconnot*) kristallisirt in Quadratoctaedern und ist im Wasser leichter löslich als das neutrale, beim Schmelzen verliert es 2 At. Wasser.

Aepfelsaures Kupferoxid. *Kohlensaures Kupferoxid* löst sich in wässriger Aepfelsäure in großer Menge zu einer schön grünen Flüssigkeit auf, welche, bei $40 - 50^{\circ}$ unter der Luftpumpe abgedampft, dunkelgrüne wohlausgebildete Kristalle liefert; die Mutterlauge, in der sie sich bilden, ist kaum gefärbt, sehr sauer. Die Kristalle lösen sich leicht in

kaltem Wasser; unter der Luftpumpe über Schwefelsäurehydrat werden sie blau unter Wasserverlust. Wird ihre concentrirte Auflösung im Wasser zum Sieden erhitzt, so wird sie dick wie Brei, und es schlägt sich ein grünes, in Wasser und Säure unlösliches Pulver nieder. Wird die wässrige Auflösung mit Weingeist gemischt, so scheidet sich ein bläulich grünes Salz ab, was nach dem Trocknen sich wieder leicht in Wasser löst, beim Kochen verwandelt es sich in das unlösliche Salz, das letztere ist $M, 3CuO, 4aq$, das mit Weingeist gefällte $M, 3CuO, 5aq$, das aus der wässrigen Auflösung kristallisirte $M, 3CuO, 6aq$.

Aepfelsaures Silberoxid. $\bar{M}, 2AgO$. Wasserfreier, glänzend weißer, pulveriger Niederschlag, in Aepfelsäure, Salpetersäure und heißem Wasser löslich.

Aepfelsaures Antimonoxidkali. Regelmäßige Kristalle von unbestimmter Zusammensetzung.

Maleinsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_8 H_4 O_6$ (*Pelouze, J. L.*). Symb.: $\bar{M}a$.

Formel des Maleinsäurehydrats: $C_8 H_4 O_6 + 2aq$. Symb.: $\bar{M}a + 2aq$.

Entdeckt von *Pelouze*. Zweibasische Säure, siehe maleinsaures Silberoxid.

Bildung siehe Aepfelsäurehydrat.

Darstellung. Das bei rascher Destillation von Aepfelsäurehydrat übergehende saure kristallinische Produkt löst sich gewöhnlich in dem Wasser, was sich in der Vorlage sammelt, auf, und wird daraus durch Verdampfen im Wasserbade rein und kristallisirt erhalten. Wenn die Destillation des Aepfelsäurehydrats über den Punkt hinaus fortgesetzt wird, wo die Masse in der Retorte von gebildeter Fumarsäure fest wird, so erhält man gefärbte brenzliche Produkte.

Eigenschaften. Das Maleinsäurehydrat scheidet sich beim Verdampfen seiner concentrirten Auflösung in der Wärme in farblosen durchsichtigen Blättern oder schiefen rhombischen Säulen ab, in gewöhnlicher Temperatur verdampft efflorescirt es an den Gefäßwänden zu blumenkohlähnlichen Vegetationen; es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, die Auflösungen sind sauer, hintennach ekelhaft, etwas metallisch schmeckend. Der Hauptcharakter des Maleinsäurehydrats, wodurch es sich von dem Hydrate der Aconitsäure unterscheidet, mit dem es eine gleiche Zusammensetzung besitzt, ist sein Verhalten gegen die Wärme. Einer raschen Destillation unterworfen zerlegt sich nemlich das Maleinsäurehydrat in Wasser und in eine weiße, bei 57° schmelzende und bei 176° siedende flüchtige Materie, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Maleinsäure besitzt (*Pelouze*); diese Materie wird, über ihren Siedpunkt erhitzt, zersetzt, sie färbt sich braun, liefert brennbare Gasarten und im Rückstande Kohle. Erhält man das Maleinsäurehydrat längere Zeit im Schmelzen, so zeigt es ganz ähnliche Erscheinungen wie das Aepfelsäurehydrat, es verwandelt sich nemlich die flüssige Masse nach und nach in einen festen kristallinischen Brei von reinem Fumarsäurehydrat, von dem man durch Abspülen mit Wasser die unzerlegte Maleinsäure leicht trennen kann. Die Maleinsäure unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Aepfelsäure durch die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser, welche sie weniger enthält, was ihre Bildung leicht erklärt.

Maleinsaure Salze.

Die maleinsauren Alkalien sind in Wasser sehr löslich, schwierig kristallisirbar. Kalkwasser wird durch Maleinsäurehydrat nicht getrübt, in Barytwasser bringt sie einen weißen Niederschlag hervor, der sich sehr

bald in kristallinische Blättchen verwandelt, der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich. Aus einer Mischung von maleinsaurem Kalk mit Chlorcalciumlösung setzen sich nach mehreren Tagen kristallinische Nadeln ab, die sich sehr schwer in Wasser lösen. Essigsäures Bleioxid wird durch Maleinsäure käseartig getrübt, der weisse Niederschlag ist wasserhaltiges maleinsaures Bleioxid $\text{Ma}, 2\text{PbO} + 6\text{aq}$ (*Pelouze*), das sich beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit in glänzende glimmerartige Blättchen verwandelt. Sehr concentrirte Auflösungen von beiden zusammengemischt, geben eine durchscheinende gallertartige Masse, die sich nach und nach ebenfalls in kristallinische Blätter verwandelt. Lösliche maleinsaure Alkalien bringen in Silbersalzen einen weissen, beim trocknen Erhitzen verpuffenden Niederschlag hervor, in der Flüssigkeit verwandelt sich dieser Niederschlag in ein körniges kristallinisches Pulver $\text{Ma}, 2\text{AgO}$. Vermischt man eine mälsig concentrirte Auflösung von Maleinsäure mit salpetersaurem Silberoxid, so bilden sich sehr bald in der Flüssigkeit weisse, glänzende Nadeln von saurem Salz $\overline{\text{Ma}} + \left. \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{aq} \end{array} \right\} \text{ (J. L.)}$.

Fumarsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3$. Symb.: $\overline{\text{Fu}}$.

Formel des Fumarsäurehydrats: $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3 + \text{aq}$. Symb.: $\overline{\text{Fu}}, \text{aq}$.

Zuerst beobachtet als Destillationsprodukt der Aepfelsäure von *Lassaigne*, untersucht und analysirt von *Pelouze*. Diese Säure wurde in der *Fumaria officinalis* entdeckt von *Winckler*, ihre Identität mit dem Zersetzungsprodukt der Aepfelsäure wurde von *Demarcay* nachgewiesen; in dem isländischen Moos entdeckt und untersucht von *Schödler*.

Bildung und Darstellung. Wie bei dem Aepfelsäurehydrat erwähnt ist, entsteht die Fumarsäure, wenn man das erstere längere Zeit einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Das Aepfelsäurehydrat verwandelt sich nach und nach in ein trocknes Haufwerk von Kristallen von Fumarsäurehydrat, von dem man die anhängende Aepfelsäure durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt.

Es entsteht ebenfalls Fumarsäure, wenn äpfelsaure Salze mit alkalischer Basis einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden.

Aus dem Saft der *Fumaria officinalis*, den man zum Kochen erhitzt und filtrirt, erhält man, durch Fällung mit essigsäurem Bleioxid, fumar-saures Bleioxid, aus dem man durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoffsäure die Fumarsäure abscheidet. Digerirt man isländisches Moos mit einer schwachen Kalkmilch mehrere Tage lang, preßt die Flüssigkeit sodann aus und verdampft sie nach dem Filtriren bis auf die Hälfte, macht sie sodann durch Essigsäure sauer und versetzt sie siedend so lange mit basisch essigsäurem Bleioxid, bis der entstehende braunröthliche Niederschlag (welcher den Farbstoff des alkalischen Auszugs enthält) anfängt weifs zu werden, filtrirt die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und läßt sie erkalten, so scheidet sich fumar-saures Bleioxid in weissen glänzenden, oder bräunlich gefärbten Nadeln ab. Diese Kristalle werden gesammelt, mit heifsem Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoffgas, was man durch die Mischung leitet, zersetzt. Durch Auflösung der gefärbten Kristalle von Fumarsäurehydrat in heifser Salpetersäure und Abkühlung erhält man sie rein und farblos.

Das Fumarsäurehydrat stellt feine, weiche, glimmerartige, weisse Blättchen dar, aus wässrigen Auflösungen kristallisirt es in blumenkohlartigen Verästelungen, es besitzt einen schwach sauren Geschmack, löst sich in 200 Th. kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol, so wie in heifser Salpetersäure, aus letzterer kristallisirt sie ohne Veränderung. In einer Retorte erhitzt schmilzt das Hydrat, ein kleiner Theil sublimirt, der grösste Theil wird unter Zurücklassung von Kohle

zersetzt; auf einem Platinblech an der Luft erhitzt, verdampft es ohne Rückstand.

Fumaramid.

Formel $C_4H_2O_2 + Ad$ (Hagen). Man erhält diesen Körper, wenn man fumarsaures Aethyloxid mit wässrigem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt; nach und nach verschwindet der Fumaräther und an seiner Stelle entsteht Fumaramid. Dieser Körper stellt ein blendend weißes, nicht kristallinisches Pulver dar, was in kaltem Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist, in siedendem Wasser löst es sich bei fortgesetztem Kochen, die Auflösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und wird durch Metallsalze nicht gefällt; durch Alkalien und Säuren wird das Fumaramid auf gewöhnliche Weise zersetzt; für sich erhitzt wird es zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein kohligter Rückstand.

Fumarsaure Salze.

Die Fumarsäure bildet mit Kali und Natron leichtlösliche kristallisirbare Salze, mit Ammoniak ein in langen, durchsichtigen, schönen prismatischen Säulen kristallisirendes saures Salz, $2Fu, AdH_4O, aq$; ihre Verbindungen mit Kalk, Baryt, Strontian sind schwerlöslich, leicht in regelmäßigen Kristallen zu erhalten. Das fumarsaure Bleioxid kristallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Nadeln, lösliche fumarsaure Alkalien geben mit essigsauerm Bleioxid dicke Niederschläge, welche nach und nach eine kristallinische Beschaffenheit annehmen. Das kristallisirte Bleisalz ist genau wie das entsprechende maleinsaure zusammengesetzt. Das Silbersalz Fu, AgO ist weiß, pulverförmig, sehr schwerlöslich, wasserfrei, es verpufft beim Erhitzen.

Fumarsaures Aethyloxid erhält man, wenn eine Auflösung von Fumarsäurehydrat in Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und bis zur Trockne destillirt wird. Im Anfang geht Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, zuletzt Fumaräther in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit über von schwach aromatischem Geruch, schwerer wie Wasser. (Hagen.)

Säuren von unbekannter Constitution.

In dem Folgenden werden die Säuren beschrieben, deren Zusammensetzung bekannt, von denen es aber ungewiß ist, ob sie zu den ein- oder mehrbasischen Säuren gerechnet werden müssen.

Chinasäure.

Formel der Säure in dem basischen Bleisalz: $C_7H_8O_4$.

Formel der Säure in dem basischen Kupfersalz: $C_7H_{10}O_5$.

Formel der kristallisirten Säure: $C_7H_{12}O_6$.

Die Chinasäure wurde 1790 von Hoffmann entdeckt und von Henry & Plisson, Baup, J. L. und Woskresensky untersucht; der letztere berichtete ihre Zusammensetzung.

Darstellung. $6\frac{1}{3}$ Th. kristallisirter reiner chinasaurer Kalk werden mit 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 10 Th. Wasser bei gelinder Wärme einige Stunden digerirt, die über dem gebildeten schwefelsauren Kalk stehende saure Flüssigkeit abfiltrirt und mit Alkohol versetzt, wo sich der gelöst gebliebene Gyps abscheidet. Die klare Flüssigkeit wird gelinde abgedampft und bei Syrupconsistenz sich selbst überlassen, wo die Chinasäure in großen voluminösen Kristallen nach und nach anschießt.

Die erhaltenen Kristalle von Chinasäurehydrat sind Combinationen einer schiefen rhombischen Säule, sie sind farblos, durchsichtig, dem Ansehen nach der Weinsäure sehr ähnlich, sie sind unveränderlich an der Luft, bei 100°, in 2 Theilen Wasser sowie in Alkohol leicht löslich, von 1,637 spec. Gewicht. Bei der trocknen Destillation von krystallisirter Chinasäure erhielten *Pelletier* und *Caventou* eine flüchtige krystallinische Säure, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Eisenoxidsalzen einen schön grün gefärbten Niederschlag zu bilden; sie ist nicht näher untersucht.

Chinasäure Salze.

Die Chinasäure weicht in ihren Verbindungsverhältnissen zu Base von allen übrigen organischen Säuren ab, sie bildet vier Reihen von Salzen, welche von *Woskrescensky* untersucht wurden. In einer ihrer Verbindungen mit Bleioxid sind nemlich 2 Atome Wasser in der krystallisirten Säure vertreten durch 2 Atome Bleioxid, es kann demnach nicht als basisches Salz betrachtet werden. Von diesem Salze ausgehend, wäre die Chinasäure eine zweibasische Säure $C_7 H_8 O_4 + 2aq$ und das Bleisalz $C_7 H_8 O_4 + 2PbO$.

Das sog. basische chinasäure Kupferoxid würde durch die Formel $C_7 H_8 O_4 + \left. \begin{matrix} Cu \\ aq \end{matrix} \right\}$ auszudrücken seyn. Die Untersuchung des chinasäuren Silberoxids und die des Kalksalzes führt zu andern Verhältnissen. Der bei 120° getrocknete chinasäure Kalk enthält nemlich auf 1 Aeq. Kalk eine Quantität Säure, welche der Formel $C_{14} H_{22} O_{11}$ entspricht; eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das Silbersalz $C_{14} H_{22} O_{11} + AgO$. Diese beiden Salze sind in Wasser äußerst löslich und ihre Auflösung reagirt vollkommen neutral. Es ist denkbar, dafs die Chinasäure in dem oben erwähnten Blei- und Kupfersalz eine Veränderung erlitten hat, dafs sie bei ihrer Verbindung mit einer größeren Proportion Basis als wie der Quantität im Silbersalze entspricht, die nemliche Modifikation erleidet wie die Meta- oder Pyrophosphorsäure, wenn diese mit überschüssigen Basen der Glühhitze ausgesetzt werden.

Alle chinasäuren Salze sind, bis auf das sog. basische Bleisalz, in Wasser löslich, durch Alkohol werden sie aus der wässerigen Auflösung gefällt, sie hinterlassen beim Glühen eine voluminöse Kohle. Vergleicht man die Zusammensetzung der Chinasäure in dem Bleisalz mit der der getrockneten Gallussäure, so ergibt sich insoferne eine Aehnlichkeit, als sie eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Die Gallussäure ist nemlich $C_7 H_6 O_5$, kann mithin als Chinasäure betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Sauerstoff. Die Chinasäure findet sich nach *Berzelius*, wie die Gallussäure, in der Rinde und dem Splint vieler Bäume.

Chinasaurer Kalk. Dieses Salz ist fertig gebildet in allen Chinarden enthalten und macht den Hauptbestandtheil des kaltbereiteten Chinextracts aus. Man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins; wenn der salzsaure oder schwefelsaure Auszug der Chinarinde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt worden ist, bleibt der chinasäure Kalk in Auflösung. Wird diese Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und der Ruhe überlassen, so krystallisirt der chinasäure Kalk heraus; durch Zusatz von Alkohol, in welchem der chinasäure Kalk unlöslich ist, entfernt man das Chlorcalcium und die in Alkohol löslichen Farbstoffe. Der rückbleibende chinasäure Kalk wird durch Behandlung mit Knochenkohle und durch fortgesetzte Krystallisationen rein erhalten. Der chinasäure Kalk ist blendend weifs, von Seidenglanz, in kleinen durchsichtigen, rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Blättchen krystallisirt, welche zu Krusten zusammenhängen; er löst sich in 9 Th. kaltem Wasser, leichter in heifsem. Im krystallisirten Zu-

stande ist er nach der Formel $C_{14} H_{22} O_{11}$, CaO , $10aq$ (29,5 p. c.) zusammengesetzt.

Chinasaurer Baryt, kristallisirt in sechsseitigen kurzen Prismen, an der Luft verwitternd, er enthält 17,42 p. c. Kristallwasser (6 At.).

Chinasaures Bleioxid. Chinasäure mit Bleioxid gesättigt, giebt eine neutrale Flüssigkeit, welche, zur Syrupdicke abgedampft, zu kleinen zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln erstarrt; durch Zusatz von Ammoniak zu seiner siedenden Auflösung entsteht ein weißer häufiger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, welcher an der Luft Kohlensäure anzieht; dieses Salz enthält Wasser, was es bei 200° vollständig verliert, ohne bei dieser Temperatur seine Farbe zu wechseln. Das getrocknete Salz gab in der Analyse 73,36 Bleioxid, 13,8 bis 15,12 Kohlenstoff und 1,25 bis 1,48 Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_7 H_8 O_4$, $2PbO$. (*Woskrescensky*.)

Chinasaures Kupferoxid. Die mit kohlensaurem Kupferoxid gesättigte, etwas saure Lösung von Chinasäure giebt beim Abdampfen hellblaue Nadeln, die 16,981 Kristallwasser enthalten und an der Luft verwittern; es ist schwierig, hierbei die Bildung von basischem Salz zu vermeiden. Dieses Salz bereitet man am besten aus chinasaurem Baryt, den man durch schwefelsaures Kupferoxid zersetzt. Setzt man zu der Auflösung des neutralen Kupfersalzes etwas Barytwasser, ohne aber dafs ein Niederschlag entsteht, und dampft in gelinder Wärme ab, so schlägt sich ein körnig kristallinisches, seladongrünes Pulver nieder, welches in trockener Luft 2 Atome, bei 150° getrocknet 4 Atome, bei 155° noch 1 Atom, im Ganzen 5 Atome Wasser bei dieser Temperatur verliert. Das kristallisirte Salz ist $C_{14} H_{20} O_{10}$, $2CuO + 5aq$; das kristallisirte hinterläßt 26,4 p. c. Kupferoxid, das bei 155° getrocknete 31,1 p. c. (*Woskrescensky*.)

Chinasaures Silberoxid. Durch Sättigen einer Auflösung von Chinasäure mit kohlensaurem Silberoxid bei sehr gelinder Wärme erhält man eine neutrale Auflösung, die unter der Luftpumpe zu weissen, warzenförmigen Kristallen anschießt; sie enthalten 38,8 p. c. Silberoxid, und ihre Formel ist $C_{14} H_{22} O_{11}$, AgO (*Woskrescensky*). Bringt man eine Auflösung von Chinasäure oder von einem ihrer löslichen Salze mit salpetersaurem Silberoxid zusammen, so wird sie Mischung durch Abscheidung von metallischem Silber schwarz.

Zersetzungsprodukte der Chinasäure.

Chinoyl.

Wenn ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze verbrannt wird, so bekommt man mit den Wasserdämpfen einen Anflug von goldgelben sublimirbaren Nadeln. Dieser Körper wird bequemer und in größerer Menge erhalten, wenn kristallisirte Chinasäure mit vier Theilen Braunstein und einem Theil, mit seinem gleichen Gewichte Wasser verdünnten, Schwefelsäurehydrat in einer Retorte gelinde erwärmt wird. Die Mischung bläht sich stark und heftig auf, es entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu feinen goldglänzenden Nadeln, mit einer sauren ameisensäurehaltigen Flüssigkeit, verdichten. Durch Pressen zwischen Papier und Sublimation wird diese merkwürdige Substanz rein erhalten; sie ist von *Woskrescensky* entdeckt und mit *Chinoyl* bezeichnet worden.

Das *Chinoyl* ist goldgelb, glänzend, schwerer wie Wasser, ohne Zersetzung sublimirbar in feinen Nadeln, es schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich in durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Dämpfen; in kaltem Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; mit wässerigen Alkalien in Berührung löst es sich zu einer schwarz-

braunen Flüssigkeit, wobei es vollständig zersetzt wird; diese alkalischen Auflösungen hinterlassen nach dem Verdampfen eine schwarze Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst, mit Säuren und Metallsalzen versetzt, braune Niederschläge giebt.

Das Chinoyl wird durch Schwefelsäurehydrat verkohlt, mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in braune unlösliche Flocken. Salpetersäure und Salzsäure lösen es mit gelber Farbe; in Blei-, Silber- und Kupfersalzen verursacht seine wässrige Lösung keinen Niederschlag, basisch essigsäures Bleioxid gerinnt damit zu einer gelatinösen blaßgelben Masse. Mit trockenem Chlorgase erwärmt, vereinigt es sich damit zu einer blaßgelben flüchtigen kristallinischen Verbindung, welche, mit Ammoniakgas in Berührung, eine smaragdgrüne Farbe annimmt.

Buttersäuren.

In der Butter der Kuh und Ziege sind drei flüchtige Säuren enthalten, verschieden in ihrer Zusammensetzung und durch die Salze, welche sie bilden; sie sind von *Chevreul* entdeckt und mit *Buttersäure*, *Caprinsäure* und *Capronsäure* bezeichnet worden. Zu ihrer Darstellung wendet man ihre Barytsalze an, welche gleichzeitig gewonnen und durch folgendes Verfahren von einander geschieden werden.

Man verseift Butter mit verdünnter Kalilauge und setzt dem klaren Seifenleim, mit heißem Wasser verdünnt, so lange im Ueberschuß eine Auflösung von Weinsäure zu, bis die fetten, in der Flüssigkeit unlöslichen Säuren abgeschieden sind. Buttersäure, Caprin- und Capronsäure bleiben in diesem Fall in der wässrigen Flüssigkeit in Auflösung. Die abgeschiedenen fetten Säuren werden in der Wärme mit Wasser abgewaschen, das Waschwasser und die eben erwähnte weinsäurehaltige Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, und so lange destillirt, als die Wasserdämpfe noch Geruch zeigen. Das Destillat enthält Buttersäure, Caprin- und Capronsäure gelöst, es wird mit Barythydrat gesättigt und zur Kristallisation abgedampft, man läßt die concentrirte Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erkalten, und trennt die sich bildenden Kristalle von der Mutterlauge. Die Kristalle der ersten Kristallisation bestehen aus caprinsäurem, die der letzten aus buttersäurem Baryt. Ein Theil buttersäurer Baryt bedarf $\frac{2}{4}$, ein Theil capronsäurer Baryt $1\frac{2}{2}$, und ein Theil caprinsäurer Baryt 200 Theile Wasser zu seiner Auflösung. Wenn man mithin ein Gemenge von capronsäurem und buttersäurem Baryt mit $\frac{2}{4}$ Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergießt, so löst sich nur eine Spur capronsäurer Baryt auf, den man durch fortgesetzte Behandlung auf diese Weise zuletzt rein erhält.

Das Buttersäurehydrat löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Capron- und Caprinsäurehydrat sind hingegen in Wasser schwerlöslich und scheiden sich bei Zersetzung ihrer Salze durch Säuren ölartig auf der Oberfläche ab. Man kann demnach das Buttersäurehydrat leicht darstellen, wenn ihr Barytsalz in 6 Theilen Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht versetzt wird, daß noch ein kleiner Theil des Barytsalzes unzersetzt bleibt, den man zusetzen muß, wenn die Säure vorwaltet. Man erhält auf diese Weise eine etwas barythaltige Auflösung von Buttersäure in Wasser, aus welcher man reines wasserhaltiges Buttersäurehydrat durch Rectification erhält; waren dem Barytsalz Spuren von Caprin- oder Capronsäure beigemischt, so bleiben diese in der Retorte an Baryt gebunden zurück, sie sind beide weniger flüchtig als die Buttersäure. Das Buttersäurehydrat wird aus seiner wässrigen Auflösung durch Sättigung derselben mittelst Chlorcalcium in der Form einer Oelschicht abgeschieden. Man kann die partielle Zersetzung durch Schwefelsäure bei einem buttersäurehaltigen capronsäuren Baryt benutzen, um im Rückstande der Destillation reinen capronsäuren Baryt zu gewinnen.

Zur Darstellung des Caprin- und Capronsäurehydrats werden ihre trocknen Salze in einem hohen Glaszylinder mit etwas mehr als ihrem

halben Gewicht verdünnter Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Wasser und Säure) übergossen, und an einem mäfsig warmen Orte stehen gelassen, wo sich die Hydrate dieser Säuren in Gestalt eines Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit ablagern, welches abgenommen wird; man wiederholt den Zusatz von Schwefelsäure zu dem Rückstande so lange, als man noch eine Scheidung von Oeltropfen bemerkt. Durch Berührung mit groben Stücken geschmolzenen Chlorcalciums entzieht man diesen Hydraten das beigemengte Wasser.

Buttersäure.

Formel der wasserfreien Buttersäure: $C_4 H_{11} O_2$ (?) (Chevreul).

Formel des Buttersäurehydrats: $C_4 H_{11} O_2 + aq$ (?) (Chevreul).

Durch die Analyse fand Chevreul 62,82 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff und 30,17 Sauerstoff.

Eigenschaften des Buttersäurehydrats: Wasserklare, öartige Flüssigkeit von saurem Geruch nach ranziger Butter und beissend saurem ätherartigem Geschmack; auf der Zunge verursacht sie einen weissen Fleck. Ihr spec. Gewicht ist bei $25^\circ = 0,9765$; sie wird bei -9° nicht fest, macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck, verdunstet leicht an freier Luft, siedet oberhalb 100° ; absorbiert, an der Luft aufbewahrt, Sauerstoffgas und verharzt zum Theil; sie ist entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, läßt sich in jedem Verhältniß mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mischen; starke Mineralsäuren scheiden das Hydrat aus seiner wässerigen Auflösung zum Theil ab, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt zersetzt sich eine Portion davon.

Buttersaure Salze.

Alle buttersauren Salze besitzen einen schwachen Geruch nach Buttersäure. *Buttersaures Kali*, *Natron* und *Ammoniak* sind in Wasser sehr löslich, schwierig krystallisirbar. *Buttersaures Aethyloxid* wird nach Simon durch Destillation von Buttersäurehydrat, Alkohol und Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten. Das von Simon dargestellte buttersaure Aethyloxid ist farblos, öartig, von durchdringendem ätherartigem Geruch nach altem Käse, (eine Portion desselben, welche Simon zum Behufe einer Analyse mittheilte, gab über 67 p. c. Kohlenstoff, anstatt 63,6 p. c., was es der Rechnung nach geben sollte); es wird häufig angewendet, um dem gewöhnlichen Kartoffel- und Getreidebranntwein einen Rumgeschmack zu ertheilen.

Buttersaures Glyceryloxid siehe *Butter*.

Buttersaurer Baryt. Lange, abgeplattete, biegsame, durchscheinende Prismen von Wachsglanz, unveränderlich in der Leere, schmeckt alkalisch, nach frischer Butter, löslich in 2,77 Wasser bei 10° . Ein Stückchen Salz auf Wasser geworfen, bewegt sich wie Kampher auf der Oberfläche des Wassers, bis zur vollendeten Auflösung. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch, wird durch die Kohlensäure der Luft theilweise zersetzt, verliert Buttersäure beim Sieden mit Alkohol, zersetzt sich bei der trocknen Destillation; unter Rücklassung von wenig Kohle destillirt hierbei eine gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit; das trockne Salz enthält 49,975 Baryt (Chevreul).

Buttersaurer Kalk, krystallisirbar in feinen Nadeln, löslich in 5,69 Wasser, in heissem bei weitem schwieriger, so daß eine kalt gesättigte Auflösung beim Sieden zu einem Brei gerinnt. 2 Theile buttersaurer Kalk und 3 Th. buttersaurer Baryt, zusammen in Wasser gelöst, geben, an der

Luft verdampft, octaedrische Kristalle, welche diese beiden Basen enthalten; (zweibasische Säure?).

Mit *Bleioxid* bildet die Buttersäure ein neutrales leichtlösliches und ein basisches schwerlösliches Salz mit 3 At. Bleioxid. Das *buttersaure Kupferoxid* zerlegt sich beim Sieden der wässrigen Auflösung unter Bildung eines blauen, bald braun werdenden Niederschlags.

Nach einer Angabe in *Löwig's Chemie der organischen Verbindungen* I. Bd. S. 115 ist die Formel der Buttersäure in dem trocknen Barytsalz $C_7 H_{12} O_5$. Durch Destillation desselben erhält man *Butyron*, zusammengesetzt nach der Formel $C_6 H_{12} O$. (*Kraus.*) (?)

Capronsäure (*Acide caproïque*).

Das Capronsäurehydrat stellt eine wasserklare öartige Flüssigkeit dar, riecht sauer, nach Schweifs, schmeckt beissend, hintennach süßlich nach Aepfeln, ein Tropfen davon auf die Zunge gebracht hinterläßt einen weissen Fleck; spec. Gewicht bei $26^\circ = 0,922$, wird bei -9° nicht fest, verdampft an der Luft, von höherem Siedpunkt als Wasser. Für sich destillirt wird sie zersetzt, sie löst sich in 96 Wasser von 7° . Mit Alkohol, Aether, Oelen mischbar, sowie in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, wiewohl in geringer Menge löslich; entzündlich, mit rußender Flamme verbrennend. Durch die Analyse derselben erhielt *Chevreul* 68,33 Kohlenstoff, 9,00 Wasserstoff, 22,67 Sauerstoff für die Zusammensetzung derselben im Bleisalz, was der Formel $C_{12} H_{18} O_5$ entspricht; das Hydrat enthält 1 At. Wasser.

Capronsäure Salze.

Die capronsäuren Salze besitzen den Geruch der Säure, sie werden durch trockne Destillation unter Rücklassung von Kohle zersetzt; das *Kali-*, *Natron-*, *Ammoniak-*, *Strontian-* und *Barytsalz* sind in Wasser löslich.

Capronsaurer Baryt. Dieses Salz kristallisirt in sechsseitigen Blättchen von Perlmutterglanz im feuchten Zustande, beim Liegen an der Luft werden sie unter Wasserverlust undurchsichtig und talkartig; das Salz schmilzt und zersetzt sich unter Schwärzung in der Hitze, 100 Th. Wasser von $10,5^\circ$ lösen 8,02 capronsäuren Baryt.

Caprinsäure.

Formel der Säure in dem Bleisalz: $C_{18} H_{28} O_5$ (*Chevreul*).

Das Caprinsäurehydrat ist bei 18° in seinen Eigenschaften den vorherbeschriebenen ähnlich; ihr spec. Gewicht ist bei dieser Temperatur 0,9103; bei $11,5^\circ$ geschüttelt gerinnt sie zu einer Masse von feinen Nadeln, welche bei $16,5^\circ$ ihren Zustand behaupten und bei 18° vollkommen flüssig werden; sie riecht wie die Capronsäure, mit einem Beigeruch nach Ziegenböcken; sie löst sich in 6 Th. Wasser von 20° , in Alkohol in allen Verhältnissen. 100 Theile an Bleioxid gebundene Caprinsäure geben 74 Kohlenstoff, 9,75 Wasserstoff und 16,25 Sauerstoff (*Chevreul*).

Caprinsaurer Baryt kristallisirt aus kaltgesättigten Auflösungen an der Luft in hanfkörnergroßen rundlichen Kristallen, aus gesättigt heißen Auflösungen in feinen glänzenden, sehr leichten Schuppen, von Fettglanz, welche in der Leere ihren Glanz behalten; die Kristalle besitzen einen schwachen Geruch nach Caprinsäure; schmeckt schwach alkalisch, bitter, nach Caprinsäure; löst sich in 200 Th. Wasser von 20° , die Auflösung reagirt alkalisch und wird an der Luft durch Bildung von kohlensaurem Baryt trübe, in verschlossenen Gefäßen zersetzt sie sich, es schlägt sich kohlen-saurer Baryt nieder und die rückständige Flüssigkeit riecht genau wie Roqueforter Käse; das Salz enthält 36,08 Baryt (*Chevreul*).

Hircinsäure.

Zusammensetzung unbekannt. Entdeckt von *Chevreul* in dem Bockstalg.

Man verföhrt zur Darstellung der Hircinsäure genau, wie bei der vorhergehenden Bereitung der Buttersäuren angegeben ist. Das wässrige Destillat der nach Zersetzung der Bockstalgseife erhaltenen sauren Flüssigkeit wird mit Baryt gesättigt, die Auflösung abgedampft und das trockne Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wo sich Hircinsäurehydrat in Gestalt eines Oels abscheidet. Dieses Hydrat ist noch bei 0° flüssig, leichter als Wasser, von saurem Bocksgeruch, wenig löslich in Wasser, bildet mit Baryt und Kali lösliche Salze.

Phocensäure.

Synonyme: *Delphinsäure.*

Formel der Säure im Bleisalz: $C_{10}H_{14}O_5$ (*Chevreul*).

Formel des Delphinsäurehydrats: $C_{10}H_{14}O_5 + aq.$

Entdeckt von *Chevreul* in dem Fischthran und den Beeren von *Viburnum Opulus*.

Zur Darstellung der Phocensäure wird die Fischthranseife mit einem Ueberschuß von Weinsäure zersetzt und die wässrige, hierbei erhaltene Flüssigkeit, nachdem sie von den abgeschiedenen fetten Säuren getrennt ist, der Destillation unterworfen; aus dem Destillate stellt man sich durch Sättigung mit Barytwasser phocensauren Baryt dar, aus dem sich durch Behandlung mit verdünnter Phosphorsäure oder Schwefelsäure Phocensäurehydrat abscheidet. Durch Rectifikation im Wasserbade erhält man es rein, wiewohl wasserhaltig. Durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium wird es vom Wasser befreit.

Das reine Delphinsäurehydrat ist farblos, dünnflüssig, ölarartig, von stark saurem Geruch nach Thran und ranziger Butter (keinen Käsegeruch), und brennend saurem, ätherartigem Geschmack, es bringt auf der Zunge einen weissen Fleck hervor, wird bei -9° nicht fest, von 0,932 spec. Gewicht bei 28° , sein Siedpunkt liegt über 100° , es brennt wie ein flüchtiges Oel. Wird bei längerer Berührung mit der Luft verändert, ebenso bei Destillation in lufthaltigen Gefäßen; es löst sich in 18 Th. Wasser von 30° und wird durch concentrirte Phosphorsäure und Chlorcalcium daraus wieder abgeschieden. Die wässrige Auflösung zersetzt sich bei Luftzutritt und nimmt den Geruch von eingeschmiertem Leder an; es löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, wenig in starker Salpetersäure, in beiden, dem Anschein nach, ohne Veränderung.

Phocensaure Salze.

Metallisches Eisen löst sich bei Luftzutritt in wässriger Phocensäure mit brauner Farbe. Das *Barytsalz* kristallisirt in regelmässigen, oft zollgroßen, durchsichtigen, farblosen, fettglänzenden, leicht zerreiblichen, zwischen den Zähnen knirschenden Kristallen, von schwachem, der Säure ähnlichem Geruch und stechend erwärmendem, alkalinischem, süßlichem Geschmack nach Phocensäure; es löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser bei 20° , leichter in heissem; verliert im leeren Raume über Schwefelsäure 2,41 p. c. Wasser und damit seine Durchsichtigkeit, in diesem Zustande enthält es 44 p. c. Baryt. Der trocknen Destillation unterworfen erhält man unter Schwärzung ein gelbes, in Kalilauge unlösliches, stark riechendes flüchtiges Liquidum, sodann kohlen-saures Gas und Kohlenwasserstoff.

Phocensaures *Kali*, *Natron*, *Strontian*, *Kalk* und *Bleioxid* besitzen eine dem Barytsalz ähnliche Zusammensetzung. Das Natronsalz ist zerfließlich; die Phocensäure bildet mit Bleioxid ein basisches Salz mit 3 At. Basis.

Die Analyse des neutralen Bleisalzes lieferte *Chevreul* für die Zusammensetzung der an Bleioxid gebundenen Säure 65 Kohlenstoff, 8,25 Wasserstoff und 26,75 Sauerstoff.

Sabadillsäure.

Von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt.

Der Same von *Veratrum Sabadilla* giebt, in der Wärme mit Aether behandelt, an diesen ein fettes Oel ab, was nach der Verdampfung des Aethers zurückbleibt. Wird dieses Oel mit kaustischem Kali verseift, die Seife mit Weinsäure zersetzt, und die wässrige Flüssigkeit, von deren Oberfläche man die abgeschiedenen fetten Säuren entfernt, der Destillation unterworfen, so erhält man in der Vorlage eine Auflösung von Sabadillsäure in Wasser, welche, mit Barytwasser gesättigt und zur Trockne verdampft, sabadillsauren Baryt hinterläßt. Wird dieses Salz mit syrupdicker Phosphorsäure destillirt, so sublimirt die Sabadillsäure in weissen, perlmutterglänzenden, bei 20° schmelzbaren Nadeln; sie besitzen den Geruch der Buttersäure und lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

Crotonsäure.

Syn.: *Jatrophasäure*. *Acide jatrophiqne*. Entdeckt von *Pelletier* und *Caventou*.

Das in dem Samen von *Croton tiglium* enthaltene fette Oel giebt, ganz auf die nemliche Weise wie das Oel des Sabadillsamens behandelt, eine feste, äusserst flüchtige Säure von durchdringendem eckelhaftem, Nase und Augen heftig reizendem Geruch; sie röthet Lackmus, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äussert giftige Wirkungen. Das Crotonöl enthält freie Crotonsäure.

Man kann zur Darstellung dieser Säure nach *Buchner* und *v. Valta* die zerstoßenen Samen geradezu mit Kali verseifen, und aus dieser Flüssigkeit, nach Zusatz von Schwefelsäure in schwachem Ueberschufs und Destillation, wässrige Crotonsäure erhalten.

Die crotonsaurigen Salze sind geruchlos; das Barytsalz kristallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Crotonsauriges Kali kristallisirt in rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Prismen; es ist in Alkohol schwerlöslich. Crotonsäure Magnesia ist in Wasser sehr schwerlöslich, körnig, kristallinisch. Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden von den löslichen crotonsaurigen Alkalien gefällt.

Camphorsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}H_{14}O_3$. Symb.: Ca (*Malaguti*, *Laurent*, *Walter*).

Formel des Camphorsäurehydrats: $C_{10}H_{14}O_3 + aq$. Symb.: Ca, aq.

Entdeckt von *Kosegarten*. Die wasserfreie Säure wurde zuerst dargestellt und untersucht von *Malaguti* und *Laurent*. Die Camphorsäure entsteht durch Behandlung des Camphors mit Salpetersäure.

Darstellung. Uebergießt man in einer Retorte Camphor mit seinem zehnfachen Gewicht concentrirter Salpetersäure, so schmilzt er beim Erwärmen zu einer dunkelgelben öartigen Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Digestion, unter häufiger Erneuerung der Säure, nach und nach völlig verschwindet. Die Salpetersäure hinterläßt alsdann beim Abdampfen oder Abkühlen kristallisirte Camphorsäure, die man mit Wasser zum Sieden bringt und nach und nach so viel kohlenensaures Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust. Es scheidet sich hierbei meistens eine

Portion nicht oxidirten Camphors ab, den man von derselben trennt; man concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen, vermischt sie mit überschüssiger Salpetersäure und läßt erkalten, wo Camphorsäure auskristallisirt. Man wäscht die Kristalle mit Wasser ab und reinigt sie völlig durch wiederholte Kristallisationen.

Eigenschaften des Camphorsäurehydrats. Das Camphorsäurehydrat kristallisirt aus Wasser in kleinen, feinblättrigen, durchsichtigen, farblosen Blättchen oder vereinigten Nadeln, von saurem, hintennach bitterem Geschmack; es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem leichter löslich. In Alkohol und Aether ist es sehr löslich, sowie in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt beim Erhitzen bei 170° C., ohne Verlust zu erleiden. Bei trockner Destillation wird es zersetzt in Wasser und eine kristallinische Substanz, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Camphorsäure besitzt; es bleibt hierbei ein schwacher Rückstand von Kohle. Das Camphorsäurehydrat löst sich in concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure ohne Veränderung.

Camphorsaure Salze.

Die in Wasser löslichen camphorsauren Salze geben bei Zusatz von Säuren, im concentrirten Zustande, einen weißen kristallinischen Niederschlag von Camphorsäurehydrat. *Camphorsaures Kali* und *Natron* sind äußerst löslich, schwierig kristallisirbar. *Camphorsaurer Baryt*, *Strontian*, *Bittererde*, *Manganoxidul* sind leicht löslich, kristallisirbar. Die meisten übrigen Metallsalze geben mit camphorsauren Alkalien schwerlösliche Niederschläge.

Camphorsaures Ammoniak. $\overline{\text{Ca}}$, AdH_2O (*Malaguti*). Man erhält dieses Salz durch gelindes Erwärmen von Camphorsäurehydrat in trockenem Ammoniakgas; es ist leichtlöslich in Wasser, geschmack- und geruchlos, die wässrige Auflösung reagirt schwach sauer.

Sättigt man eine kochende Auflösung von Camphorsäurehydrat mit doppelt kohlensaurem Ammoniak und dampft gelinde ab, so erhält man kleine, sehr weißse, in kaltem Wasser leichtlösliche Prismen, von saurer Reaction und Geschmack; es ist nach der Formel $3\overline{\text{Ca}}$, $\left. \begin{matrix} 2\text{AdH}_2\text{O} \\ \text{aq} \end{matrix} \right\} + 9\text{aq}$ zusammengesetzt und verliert in einem trocknen Luftstrom bei 100° 9 Atome = 19 p. c. Wasser. (*Malaguti*.)

Camphorsaures Aethyloxid, saures. $2\overline{\text{Ca}}$, $\left. \begin{matrix} \text{AeO} \\ \text{aq} \end{matrix} \right\}$ (*Malaguti*). Zur Darstellung des sauren camphorsauren Aethyloxids werden 10 Theile Camphorsäurehydrat, 20 Theile Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis die Hälfte der Masse überdestillirt ist, man gießt alsdann Wasser auf den Rückstand in der Retorte, wo sich die Verbindung in Gestalt einer öartigen syrupdicken Flüssigkeit niederschlägt; sie kann durch Auflösung in einer schwachen Kalilauge, in der sie löslich ist, und Zusatz von Salzsäure, wodurch sie gefällt wird, Waschen mit Wasser und Stehenlassen in der Leere über Schwefelsäurehydrat rein erhalten werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das saure camphorsaure Aethyloxid durchscheinend, farblos, von Syrupconsistenz; sein spec. Gewicht ist 1,095 bei 20,5°; es besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und bitteren unangenehmen, nicht sauren Geschmack; es röthet nach längerer Zeit Lackmus, ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Durch Kochen mit Wasser wird es in Camphorsäurehydrat und Camphoräther zersetzt. Es verliert bei 130° nichts an seinem Gewichte, geräth bei 196° ins Sieden, wobei es bei immer steigender Temperatur unter Schwärzung zersetzt wird. Es destilliren Alkohol und brennbare Gase und ein flüchtiger weißer kristallinischer Körper von der Consistenz der Spiesglanzbutte über, welcher, in siedendem Alkohol gelöst, beim Er-

kalten Kristalle von sog. wasserfreier Camphorsäure giebt, während eine Mutterlauge bleibt, die neutrales camphorsaures Aethyloxid enthält.

Das saure camphorsaure Aethyloxid bildet mit Alkalien und Metalloxiden eine Reihe Doppelverbindungen, in denen das Atom Wasser, was sie enthalten, durch ein Aequivalent Metalloxid ersetzt wird. Die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die übrigen können in Gestalt von schwerlöslichen Niederschlägen erhalten werden.

Camphorsaures Aethyloxid-Kupferoxid, was man durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxid mittelst camphorsaurem Aethyloxid-Ammoniak erhält, ist ein anderthalb basisches Salz mit 4 At. Wasser (?).

Camphorsaures Aethyloxid-Silberoxid, $2\bar{Ca}, \begin{matrix} \text{AeO} \\ \text{AgO} \end{matrix} \left\{ \right.$ (*Malaguti*), ist wasserfrei; es stellt einen weissen, gallertartigen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag dar.

Camphorsaures Aethyloxid, neutrales. \bar{Ca}, AeO (*Malaguti*). Das in heissem Alkohol gelöste Destillat des sauren camphorsauren Aethyloxids setzt beim Erkalten, wie oben erwähnt, Kristalle von wasserfreier Camphorsäure ab; werden die alkoholhaltigen Mutterlauge weiter verdampft, und, wenn sie keine Kristalle mehr geben, mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein schwerer ölartiger Körper nieder; dies ist neutrales camphorsaures Aethyloxid. Zu seiner völligen Reinigung von anhängender Säure mufs es mit einer schwachen Kalilauge gekocht, mit Wasser gewaschen, durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet und einer Rectifikation unterworfen werden.

Reines camphorsaures Aethyloxid ist flüssig, ölartig, von etwas dunkler Farbe und höchst unangenehmem bitterm Geschmack, sein Geruch ist eigenthümlich, in Dampfgestalt unerträglich eckelhaft; sein spec. Gewicht bei 16° ist 1,029; es siedet bei 285—287°, wobei ein kleiner Theil zersetzt wird; es ist schwer entzündlich, mit rufsender Flamme verbrennend; leichtlöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Brom, Iod und Ammoniakgas, die sich im Camphoräther reichlich lösen, scheinen keine zersetzende Wirkung auszuüben. Mit Chlor behandelt, entsteht Chlorcamphoräther, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}$ (*Malaguti*).

Camphorsaures Silberoxyd. \bar{Ca}, AgO (*Malaguti*). Weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Wasserfreie Camphorsäure.

Formel der kristallisirten Säure: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (*Malaguti, Laurent*).

Was die Constitution der sog. wasserfreien Camphorsäure betrifft, so fehlen alle Untersuchungen darüber. Die Existenz von wasserfreien organischen Säuren ist höchst unwahrscheinlich, und ihre Annahme offenbar daraus entsprungen, dafs man die wahre Constitution ihrer Hydrate nicht kennt. Aus dem Verhalten des Brechweinsteins und der Existenz des von *Fehling* entdeckten bernsteinsäuren Bleioxids geht offenbar hervor, dafs die als wasserfrei betrachtete Weinsäure und Bernsteinsäure noch eine gewisse Quantität durch Basen ersetzbares Wasser enthalten. Auf ähnliche Weise mag es sich mit der sog. wasserfreien Camphorsäure verhalten. Alle diese sog. wasserfreien Säuren stehen zu ihren Hydraten offenbar in einem ähnlichen Verhältnifs wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure; es geht wenigstens aus der Untersuchung von *Malaguti* hervor, dafs die sog. wasserfreie Camphorsäure mit Basen Salze mit andern Eigenschaften bildet.

Darstellung. Man erhält reine wasserfreie Camphorsäure, wenn das feste butterartige Destillat des Camphorsäurehydrats oder des sauren

camphorsauren Aethyloxids mit kaltem Alkohol abgewaschen, der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und erkalten gelassen wird.

Eigenschaften. Die wasserfreie Camphorsäure bildet farblose, glänzende, lange, platte, prismatische Kristalle mit rhombischer Basis, von 1,194 spec. Gew. bei 20,5°; sie ist nicht sauer, geschmacklos, verursacht beim Verschlucken ein Kratzen im Schlunde wie Benzoesäure; in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heissem löslich; die siedend gesättigte wässrige Auflösung setzt den Ueberschufs in kleinen weissen wasserfreien Kristallen beim Erkalten wieder ab. Mit Wasser zwei Stunden lang gekocht, wird sie nicht in Hydrat verwandelt (*Mataguti*); setzt man das Kochen mehrere Stunden lang fort, so löst sie sich zuletzt auf und verwandelt sich in Camphorsäurehydrat (*Laurent*). In kaltem Alkohol ist sie leichter wie in Wasser, in siedendem in grosser Menge löslich. Sie schmilzt bei 217°, sublimirt aber schon bei 130° in schönen weissen Nadeln ohne Rückstand. Beim Pulvern werden die Kristalle sehr elektrisch. In einen Strom Ammoniakgas destillirt, giebt sie eine nicht weiter untersuchte gelbliche Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Masse erstarrt, welche um so mehr einer Untersuchung werth ist, da sie, mit Kali gekocht, kein Ammoniak entwickelt. Dasselbe gilt von ihrer (nicht untersuchten) Verbindung mit Aethyloxid.

Verbindungen der sogenannten wasserfreien Camphorsäure mit Basen.

Die Salze der wasserfreien Camphorsäure unterscheiden sich von denen des Camphorsäurehydrats in ihrer Form und in vielen ihrer Eigenschaften. Eine weingeistige Auflösung von wasserfreier Camphorsäure fällt z. B. nicht das essigsäure Bleioxid, so wie dies von dem Hydrate geschieht; Kupfer-, Blei- und Silbersalze werden von dem Ammoniaksalz der wasserfreien Säure ebenfalls nicht gefällt.

Das *Ammoniaksalz der wasserfreien Säure* erhält man bei der Auflösung der letzteren in kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak bei gelindem Abdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse erstarrt; ihre Zusammensetzung wird genau durch die Formel $C_{10}H_{14}O_5 + AdH_4O = C_{10}H_{22}O_4N_2$ ausgedrückt (*Mataguti*). Diese Verbindung ist schmelzbar bei 100°, leichtlöslich in Wasser; bei Zusatz von Mineralsäuren wird kein Camphorsäurehydrat daraus gefällt, sondern eine terpeninähnliche saure Masse, welche bald erhärtet und sich leicht in Alkohol löst.

Das *Kalisalz der wasserfreien Säure* besitzt alle chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen camphorsauren Kali's, allein es kristallisirt in breiten perlmutterartigen Flittern, während das letztere in feinen zarten, zu Gruppen vereinigten Nadeln anschießt. Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Kupferoxid, welche man durch Fällung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxid erhält, ist nach der Formel $C_{10}H_{14}O_5, CuO$ zusammengesetzt (*Mataguti*).

Verhalten der wasserfreien Camphorsäure zu rauchender Schwefelsäure.

Walter beobachtete, daß feingepulverte wasserfreie Camphorsäure sich in rauchender Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure zu einer farblosen, zuweilen strohgelben Flüssigkeit löst. Wird diese gesättigte Auflösung im Wasserbade erwärmt, so stellt sich eine heftige Entwicklung von reinem Kohlenoxidgase ein; wenn die Entwicklung dieses Gases völlig aufhört, so läßt sich die saure Flüssigkeit mit Wasser ohne Trübung mischen, vor diesem Zeitpunkte scheidet sich beim

Zusatz von Wasser Camphorsäure aus. Nach *Walter* entsteht hierbei eine eigenthümliche Säure, welche die Elemente von gleichen Atomen wasserfreier Schwefelsäure und Camphorsäure minus 1 At. Kohlenoxid enthält, eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt; es trennt sich nach seiner Voraussetzung 1 At. Kohlenstoff von der Camphorsäure, die sich mit einem Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Kohlenoxidgas verbindet. Diese Entwicklung erklärt das Freiwerden von schwefeliger Säure nicht, welche sich bei der ersten Auflösung bildet.

Die bis zur beendigten Gasentwicklung erhitze Auflösung der Camphorsäure in rauchender Schwefelsäure ist braun oder blaugrün gefärbt; mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, bleibt das Barytsalz der ebenerwähnten neuen Säure in Auflösung; wird aus dieser Flüssigkeit der Baryt mittelst verdünnter Schwefelsäure vorsichtig gefällt, so hat man eine saure Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Kristalle giebt, sie wird übrigens beim Abdampfen in der Wärme oder in der Leere zersetzt und freie Schwefelsäure gebildet, von der man nicht weiß, wo sie herkommt.

Die Zusammensetzung der Säure in den Salzen wird von *Walter* durch die Formel $C_9 H_{14} O_5 SO_2$ ausgedrückt, hiermit stimmt weder die Analyse des Kali- noch des Kalksalzes überein. Das Barytsalz gab bald 11 — 19 — 20 — 27 — 28 p. c. Kohlenstoff (berechnet 28,01 p. c.), das Bleisalz 22,1 — 23,5 (berechnet 23,9), das Kalisalz 31,31 p. c. (berechnet 33,3 p. c. Kohlenstoff), das Kalksalz 34,6 (anstatt 37,5) p. c. Kohlenstoff. Die Quantität der in allen diesen verschiedenen Salzen durch die Analysen erhaltenen Basen stimmte genau mit der berechneten Menge. Die Salze sind nicht kristallisierbar, in Wasser löslich, die Auflösung des Baryt- und Bleisalzes reagirt sauer, beide werden beim Abdampfen zersetzt, indem Schwefelsäure frei wird. Es ist wahrscheinlich, daß man durch die Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreie Camphorsäure eine beständigere und hauptsächlich reinere Verbindung erhält.

Anhang zu Camphorsäure.

Camphoröl und Camphor.

In dem auf Sumatra und Borneo wachsenden Camphorbaum (*Dryobalanops camphora*), so wie im Camphorbaum von Japan (*Persea Camphora*) findet sich kristallinischer Camphor und Camphoröl, gewöhnlich an den Stellen in dem Innern der Bäume, die bei harzreichen mit Harz ausgefüllt sind. Der Camphor führende Baum wird in Stücke gespalten, und der Camphor herausgenommen; die größten Mengen gewinnt man durch Destillation des zerschnittenen Holzes mit Wasser. Ganz auf gleiche Weise wird das Camphoröl erhalten.

Camphoröl. Formel $C_{20} H_{32} O$ (*Martius, Macfarlane*). Das im Handel vorkommende rohe Oel ist gefärbt und enthält Camphor gelöst, den es beim Verdunsten an der Luft in Kristallen absetzt. Durch oft wiederholte Rectifikationen erhält man es wasserklar, dünnflüssig, von stark lichtbrechender Kraft, und starkem Geruch zwischen Camphor- und Cajeputöl; sein spec. Gewicht ist 0,910, sein Siedpunkt ist höher wie der des Wassers, es hinterläßt beim Verdunsten keine Camphorkristalle, absorbiert an der Luft Sauerstoffgas. Mit Salpetersäure lange bei gelinder Wärme digerirt, entwickelt sich salpetrige Säure und es geht bei der Destillation kristallisirter Camphor über. Camphoröl und kristallisirter Camphor unterscheiden sich beide durch 1 At. Sauerstoff, den der letztere mehr enthält. Durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure erhält man Camphorsäure. Das Camphoröl verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer schweren, butterartigen, wachsgelben, neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Alkohol mischbaren, durch Destillation zersetzbaren

Verbindung. Das Camphoröl mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen, Aether und Alkohol. Es löst Phosphor, Iod und Schwefel auf, vereinigt sich mit gepulvertom Copal zu einer festen Gallerte.

Camphor.

Formel: $C_{10}H_{16}O$ (*Dumas, Blanchet & Sell*).

Die aus Lavendelöl sich absetzende kristallinische Substanz ist nach *Dumas* identisch mit dem gewöhnlichen Camphor.

§. 175. Der im Handel vorkommende gereinigte Camphor stellt eine weiße, feste, zusammenhängende, etwas zähe, durchscheinende, in kleinen Stücken durchsichtige, häufig kristallinische Masse dar von starkem eigenthümlichen Geruch; er kristallisirt bei der Sublimation oder aus gesättigten alkoholischen Auflösungen in Octaedern oder sechsseitigen Octaedersegmenten; er ist schwer für sich, leicht bei Benetzung mit Alkohol zu Pulver zu zerreiben; sein spec. Gewicht ist 0,9857 — 0,996; er schmilzt bei 175° und siedet bei 204° , wobei er ohne Rückstand sublimirt; das spec. Gewicht seines Gases ist 5,317 (*Dumas*). An der Luft verdampft er leicht, bei $15,5^{\circ}$ ist seine Tension im leeren Raume 4 Millimeter. Auf Wasser geworfen verdampfen Camphorstücke schneller wie an der Luft, sie kommen in eine ziemlich rasche rotirende Bewegung, eine Folge der gleichzeitigen Bildung von Wasser und Camphorgas; angezündet brennt er mit rufsender Flamme.

Der Camphor löst sich in 1000 Th. Wasser; aus der gesättigten Auflösung schlägt Kalilauge Camphor nieder. Unter einem hohen Druck mit Wasser im Sieden erhalten soll er sich vollständig lösen, 10 Theile Alkohol von 0,806 lösen 12 Th. Camphor bei 12° , die Auflösung wird durch Wasser gefällt; er löst sich ebenfalls in gewöhnlichem Branntwein (Camphorspiritus), in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff, und löst sich mit Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen. Mit Iod vereinigt er sich zu einer braunen, in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung. In Chlorgas wird er flüssig, ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Der Camphor löst sich in concentrirter Schwefelsäure in großer Menge und wird bei Zusatz von Wasser zum großen Theil wieder gefällt. Beim Erwärmen der Auflösung entwickelt sich schwefligsaures Gas und es destillirt ein nach Pfeffermünze und Camphor riechendes leichtflüssiges Oel; er löst sich in Salpetersäurehydrat ohne Veränderung zu einem ölähnlichen Gemisch, aus welchem Wasser Camphor fällt. Beim Sieden mit Salpetersäure entsteht Camphorsäure, welche sich im Wasser löst. Die Mutterlauge, welche nach dem Auskristallisiren der Camphorsäure bleibt, ist syrupartig; mit Ammoniak neutralisirt schlägt sie Bleisalze nieder, bei der Destillation geht eine ölartige Flüssigkeit, zuletzt wasserfreie Camphorsäure über (*Laurent*). Die ersten Kristalle von Camphorsäure, die sich aus der Salpetersäure absetzen, riechen in ihrer heißen wässrigen Lösung nach Camphor; sie ändern ihre Zusammensetzung bei weiterm Kochen mit Salpetersäure, bis dann zuletzt Camphorsäurehydrat entsteht, was durch Salpetersäure nicht weiter verändert wird. *Berzelius* bemerkt hierzu, daß der Camphorsäure wahrscheinlicher Weise die Bildung einer intermediären Oxidationsstufe z. B. $C_{10}H_{16}O_2$ vorangehe, die man freilich auch aus 1 At. Camphor und 1 At. Camphorsäure zusammengesetzt betrachten könne. Da der Camphor im Allgemeinen die Fähigkeit besitzt, Verbindungen mit Säuren einzugehen, in denen seine Löslichkeit in Wasser zunimmt, so ist wohl letztere Ansicht die wahrscheinlichste.

Der Camphor löst sich in seinem halben Gewicht Eisessig, absorbiert, indem er flüssig wird, 144 Vol. Chlorwasserstoff; er lässt sich mit Aetzsublimat zusammenschmelzen zu einem in Alkohol leicht löslichen Gemisch.

Prüfung auf seine Reinheit. Er muss schön weiss und durchsichtig, nicht gelb gefärbt seyn, sich leicht und vollständig verflüchtigen, und die übrigen angeführten Eigenschaften besitzen.

Anwendung. Der Camphor wird innerlich in Pulverform und Mixturen gegeben. Man muss ihn mit wenig Weingeist abreiben, und zu wässrigen Mixturen muss er mit Gummischleim, Eidotter u. s. w. gebunden werden. Aeusserlich wird er für sich, oder mit Species gemengt, oder auf Leinwand u. s. w. gerieben, angewendet. Wird ausserdem öfters Salben, Pflastern zugesetzt, oder in Essig, Weingeist (s. o.), Aether u. s. w. gelöst, angewendet. — Er vermehrt die Löslichkeit des Sublimats in Alkohol und Aether; auch die Löslichkeit des Copals in Alkohol, daher man ihn dem geistigen Copalfirniss zusetzt.

Camphron.

Treibt man die Dämpfe von Camphor über gebrannten Kalk, welcher zur schwachen Rothglühhitze erwärmt wird, so erhält man unter andern Produkten eine schwachgefärbte ölige Flüssigkeit, welche bei fortgesetzten Rectifikationen von einem constanten Siedpunkt erhalten wird; sie ist in diesem Zustande farblos, leichtflüssig, siedet bei 75° , von starkem, von dem Camphor verschiedenen Geruch (*Fremy*). Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{50}H_{42}O$ ausgedrückt. *Fremy* erhielt in der Analyse 85,9 Kohlenstoff, 10,24 Wasserstoff, 3,86 Sauerstoff und berechnet hierauf die Formel $C_{50}H_{44}O$, welche mehr Wasserstoff als die Analyse giebt (10,3 p. c.). Wahrscheinlich ist diese Flüssigkeit identisch mit dem ölartigen Produkt, was man durch Destillation des Camphors mit 6 Theilen Thon, oder beim Durchtreiben des Camphors durch eine glühende Porcellanröhre erhält.

Wird Camphor über Aetzkalk bei einer der Weissglühhitze nahen Temperatur geleitet, so erhält man Kohlenoxidgas, Kohlenwasserstoff und als bemerkenswerthes Produkt eine grosse Menge farbloses und reines Naphthalin. Das Naphthalin enthält auf die nemliche Menge Kohlenstoff halbsoviel Wasserstoff wie der Camphor. Vier Atome Camphor $C_{40}H_{64}O_4$ enthalten die Elemente von 1 At. Naphthalin $C_{20}H_{16}$, 8 At. ölbildendem Gas C_8H_{16} , 8 At. Sumpfgas C_8H_{16} und 4 At. Kohlenoxid C_2O . (*Fremy*.)

Baldriansäure.

Synonyme: Valeriansäure, *Acidum valerianicum*.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}H_{18}O_5$. Symb. \overline{Va} (*Ettling, Dumas*).

Formel des Baldriansäurehydrats: $C_{10}H_{18}O_5 + aq$. Symb. $\overline{Va} + aq$.

Die Baldriansäure findet sich in dem wässrigen Destillate der Baldrianwurzel. Durch Behandlung des Kartoffelfuselöls (siehe Amyloxidhydrat) mit kautischen Alkalihydraten in der Wärme entsteht baldriansaures Kali (*Dumas & Stass*), indem zwei Aequivalente Wasserstoff in dem Amyloxid $C_{10}H_{22}O$ abgeschieden und ersetzt werden durch 2 Aeq. Sauerstoff $C_{10}H_{22}O + O_2 - H_4 = C_{10}H_{18}O_5$. Der Sauerstoff wird bei dieser Zersetzung von dem Wasser des Alkalihydrats geliefert, dessen Wasserstoff sich ebenfalls als Gas entwickelt.

Zur Darstellung des Baldriansäurehydrats aus Baldrianwurzeln werden diese (50 — 100 \mathcal{E}) auf gewöhnliche Weise mit einer gehörigen Menge Wasser der Destillation so lange unterworfen, als die übergehende Flüssigkeit noch Lackmus röthet. Das Destillat wird sodann bei gelinder Wärme mit gebrannter Bittererde oder kohlenurem Natron genau neutralisirt und zur Trockne, zuletzt im Wasserbade abgedampft. Das trockne

Salz übergießt man in einem hohen Cylinderglase mit zur Zersetzung hinreichendem, mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, wo sich bei gelindem Erwärmen Baldriansäure in Gestalt einer ölartigen Schicht abscheidet; sie wird abgenommen und für sich der Destillation unterworfen. Man wechselt die Vorlage, sobald die Säure unbegleitet von Wasser übergeht. (*Trommsdorff*.)

Aus Kartoffelfuselöl wird sie nach *Dumas* und *Stass* dargestellt, indem 1 Theil Kartoffelfuselöl und 10 Th. eines Gemenges gleicher Theile Kalihydrat und gebräuntem Kalk in einem verschleißbaren Glasgefäße einer Temperatur von 170° so lange ausgesetzt wird, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man läßt das Gefäß im verschlossenen Zustande erkalten, benetzt die Masse mit Wasser (im trocknen Zustande an die Luft gebracht erhitzt sich die Masse, entzündet sich und brennt wie Zunder [*Dumas & Stass*]), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure in schwachem Ueberschuß hinzu, bringt die ganze Masse nun in eine Retorte und destillirt, so lange Baldriansäure übergeht. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne abgedampft und aus dem erhaltenen trocknen Rückstand von baldriansaurem Natron die Säure, wie oben erwähnt, oder durch Destillation mit wässriger Phosphorsäure abgeschieden.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet zwei Hydrate. Aus der concentrirten wässrigen Lösung von einem ihrer Salze durch eine stärkere Säure abgeschieden enthält sie 3 At. Wasser, von denen sie 2 Atome verliert, wenn sie für sich der Destillation unterworfen wird. Man erhält im Anfang reines Wasser, was später milchig wird, zuletzt kommt reines farbloses Baldriansäurehydrat, $\bar{V}a + aq$.

Das Baldriansäurehydrat ist eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringendem eigenthümlichen, etwas saurem Geruch nach Baldrianwurzeln; sie besitzt einen scharfen, sauren, stechenden, in der wässrigen Auflösung hintennach süßlichen Geschmack, macht auf der Zunge einen weißen Fleck, wird bei -21° nicht fest, und löst sich in 30 Th. Wasser von $12^{\circ} C$. Das spec. Gewicht des Baldriansäurehydrats ist 0,937 (*Dumas*), 0,944 (*Trommsdorff*); es siedet bei 175° (*Dumas*), (das wasserhaltige?) bei 132° (*Trommsdorff*); es ist entzündlich, brennt mit rufsender Flamme. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 3,55 (*Dumas & Stass*). Das zweite Hydrat der Baldriansäure $\bar{V}a, 3aq$ zerlegt bei der Destillation das Chlorcalcium; es mischt sich in jedem Verhältniß mit Aether, Alkohol und Eisessig; nicht mischbar (das 2te Hydrat?) mit Terpentin- und Olivenöl; es löst Iod und Camphor auf. Wird durch Schwefelsäurehydrat braun, durch Kochen mit Salpetersäure dem Ansehen nach nicht verändert. Durch Chlor wird sie in Chlorvalerosinsäure verwandelt.

Baldriansaure Salze.

Die baldriansauren Salze sind größtentheils löslich, sie besitzen einen schwachen Geruch nach Baldriansäure, und einen stechenden, hintennach süßlichen Geschmack. Baldriansaures Ammoniak erhält man durch Sättigung der Säure mit trockenem Ammoniakgas; es ist weiß, federartig kristallisirt, verliert in der wässrigen Auflösung abgedampft Ammoniak und wird sauer.

Baldriansaures Aethyloxid. $\bar{V}a, AeO$ (*Otto, Gröte*). Unterwirft man eine mit Schwefelsäurehydrat versetzte Auflösung von Baldriansäure oder eines baldriansauren Salzes in Alkohol der Destillation, und setzt dem Destillate Wasser zu, so scheidet sich eine reichliche Menge Baldrianäther ab, den man auf gewöhnliche Weise reinigt. Das baldriansaure Aethyloxid ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem Obst- und Baldriangeruch; sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist bei 13° 0,894, im Dampfzustande 4,534 (*Otto*); in Wasser unlöslich; mit Alkohol, Aether und Oelen mischbar.

Baldriansaures Amyloxid. Syn.: Valerialdehyd. Entdeckt von *Dumas & Stass*. Dieser Körper, dessen Constitution ungewiss ist, scheidet sich als ölartige neutrale Flüssigkeit aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat, Baldriansäurehydrat und saurem chromsaurem Kali ab. Seine Analyse gab für 100 Theile 69,6 — 69,7 — 70,6 Kohlenstoff, 11,6 — 11,5 — 11,7 Wasserstoff, 18,5 — 18,8 — 17,7 Sauerstoff (*Dumas & Stass*), was mit der Formel $C_{20} H_{40} O_4 = C_{10} H_{18} O_5 + C_{10} H_{22} O$ übereinstimmt. Das spec. Gewicht seines Dampfes wich von dieser Formel ab. Dieser interessante Körper scheint ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl gebildet zu werden (*Dumas & Stass*). Durch Behandlung mit Kalihydrat in der Wärme wird er unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Baldriansäure verwandelt.

Baldriansaures Kali und Natron $\bar{V}a$, KO und Va, NaO sind leicht löslich, zerfließlich, schwer kristallisirbar. **Baldriansaures Kalk** $\bar{V}a$, CaO und **Baryt** $\bar{V}a$, BaO (*Trommsdorff, Ettling*) sind leichtlöslich, kristallisirbar, an der Luft unveränderlich, in Alkohol sehr schwerlöslich, leichter in wässrigem Weingeist. **Baldriansaure Bittererde** $\bar{V}a$, MgO; verwitternde weisse Nadeln. **Baldriansäure** bildet mit Bleioxid ein neutrales und ein basisches Salz. Das Kupfersalz ist nach der Formel $\bar{V}a$, CuO zusammengesetzt (*Ettling*).

Baldriansaures Silberoxid. $\bar{V}a$, AgO (*Ettling, Dumas*). Dieses Salz erhält man als kristallinischen Niederschlag, wenn mäßig concentrirte Lösungen von baldriansaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxid mit einander gemischt werden. Es ist in warmem Wasser löslich und kristallisirt daraus bei gelindem Verdampfen in feinen silberglänzenden Blättchen.

Quecksilberoxid in Baldriansäurehydrat getragen, löst sich darin zu einem rothen durchsichtigen Oel auf, was in der Kälte erstarrt. Mit Wasser gekocht, läßt die Flüssigkeit beim Erkalten zarte weisse Nadeln fallen, und es bleibt beim Abdampfen der Mutterlauge eine rothe, in Wasser nicht, in Baldriansäure lösliche unbekannte Verbindung.

Chlorvalerisinsäure.

Wenn man Baldriansäure im Dunkeln zuerst bei Abkühlung, später bei schwacher Erwärmung mit trockenem Chlorgas behandelt, so lange noch Chlorwasserstoffsäure weggeht, und das aufgelöste Chlorgas durch einen Strom kohlenstoffsaures Gas vertreibt, so erhält man reine Chlorvalerisinsäure (*Dumas & Stass*). Man erhält sie in der Form eines durchsichtigen, geruchlosen Syrups, schwerer wie Wasser, von scharfem brennendem Geschmack, welcher bei -18° nicht fest, bei 30° leichtflüssig und bei $110^\circ - 120^\circ$ unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Mit Wasser zusammengebracht bildet die Chlorvalerisinsäure eine sehr flüssige, schwach riechende Verbindung, welche bei 100° im leeren Raum einen Theil des aufgenommenen Wassers nicht abgibt. Die frischbereitete wässrige Auflösung dieser Säure schlägt salpetersaures Silberoxid nicht nieder; das Hydrat giebt damit einen reichlichen, in Salpetersäure völlig löslichen Niederschlag. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt (*Dumas & Stass*) (?).

Nach drei sehr übereinstimmenden Analysen ist die Formel der Chlorvalerisinsäure $C_{10} H_{14} Cl_2 O_4$; vergleicht man diese Formel mit der des Baldriansäurehydrats $C_{10} H_{20} O_4$, so ergibt sich, daß die Chlorvalerisinsäure aus dem Baldriansäurehydrat entsteht, indem in dem letzteren 6 At. Wasserstoff ersetzt werden durch 6 At. Chlor.

Chlorvalerosinsäure.

Wenn man Baldriansäurehydrat anstatt im Dunkeln, im Sonnenlicht der Einwirkung des trocknen Chlorgases aussetzt, so erhält man unter denselben Umständen eine an Chlor reichere Säure, die Chlorvalerosinsäure; sie ist halbflüssig, von scharfem brennenden, etwas bitterem Geschmack und schwerer wie Wasser; sie bleibt bei -18° flüssig und wird beim Erhitzen zersetzt. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser und bildet mit 3 Atomen Wasser ein Hydrat. Die wässrige Auflösung dieser Säure fällt salpetersaures Silberoxid erst nach einiger Zeit; sie zerlegt die kohlen-sauren Alkalien.

Mit den Alkalien bildet die Chlorvalerosinsäure neutrale, den baldriansauren Salzen ähnliche Verbindungen; bei Gegenwart von überschüssigem Alkali wird sie übrigens augenblicklich zersetzt in Chlormetall und eine bräunliche, nicht untersuchte Materie. Aus mäfsig concentrirten wässrigen chlorvalerosinsauren Salzen scheiden stärkere Säuren Chlorvalerosinsäurehydrat mit 3 At. Wasser aus, welches bei -18° sich unter Scheidung des Wassers trübt. Das chlorvalerosinsäure Silberoxid bildet einen weissen kristallinischen, in Wasser wenig, leicht in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der, im Dunkeln aufbewahrt, sich nach und nach in Chlorsilber und einen ölartigen Körper verwandelt.

Aus der Analyse des Silbersalzes und des Hydrates dieser Säure ergibt sich für die Formel des ersteren $C_{10}H_{10}Cl_3O_4Ag$, oder $C_{10}H_{10}Cl_3O_3 + AgO$. Die Chlorvalerosinsäure läfst sich hiernach als Baldriansäure betrachten, in welcher 8 At. Wasserstoff, ohne Aenderung ihrer Constitution, vertreten sind durch 8 At. Chlor. Das Hydrat dieser Säure ist nach der Formel $C_{10}H_{10}Cl_3O_3 + 3H_2O$ zusammengesetzt.

Die beiden eben beschriebenen, in ihren Eigenschaften überaus merkwürdigen Zersetzungsprodukte der Baldriansäure sind von *Dumas & Stass* entdeckt worden.

A n h a n g.

In *Löwig's* Chemie der organischen Verbindungen findet sich angegeben, dafs man aus baldriansaurem Kalk durch trockne Destillation ein ölartiges Produkt erhält, was nach der Reinigung durch fortgesetzte Rectifikationen farblos, dünnflüssig, leichter wie Wasser und nach der Formel C_9H_8O zusammengesetzt ist; *Löwig* nennt es *Valeron*. Derselbe bemerkt ferner, dafs nach seinen Untersuchungen die Baldriansäure in der Wurzel mit Glyceryloxid zu einem eigenthümlichen Fette vereinigt enthalten sey, indem man durch Behandlung der Wurzeln mit kaltem Aether nur Spuren von Baldriansäure ausziehen kann, aber dafs der weingeistige Auszug der mit Aether behandelten Wurzeln bei der Destillation im Vergleich zu den Wurzeln eine nicht unbedeutende Menge Baldriansäure gebe. Ob hierbei in der rückständigen Flüssigkeit in der That Glyceryloxid bleibt, wurde nicht untersucht.

O e n a n t h s ä u r e.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{14}H_{26}O_2$ (*Pelouze & J. L.*).

Formel des Oenanthsäurehydrats: $C_{14}H_{26}O_2 + aq$.

Diese Säure findet sich in vielen gegohrnen Flüssigkeiten, in dem Getreide-Fuselöl (*Mulder*), namentlich im Wein, in Verbindung mit Aethyloxid. Bei der Destillation des Weins und der Weinhefe (aus Lagerfässern) geht zuletzt mit Wasser eine ölartige leichte Flüssigkeit über, häufig grün gefärbt durch aufgelöstes Kupferoxid; diefs ist önanthsaures Aethyloxid, aus dem man nach seiner Reinigung (siehe diese Verbindung) önanthsaures Kali und daraus die Oenanthsäure darstellt.

Der Name Oenanthsäure ist abgeleitet von dem Geruch, der den Aether dieser Säure charakterisirt.

Zur Darstellung des Oenanthsäurehydrats wird önanthsaures Kali in concentrirter Auflösung mit einer Mineralsäure zersetzt und die Mischung gelinde erwärmt, wo sich Oenanthsäurehydrat in Gestalt eines geruchlosen Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt; man reinigt sie durch Waschen mit heissem Wasser und durch Stehenlassen in Berührung mit Chlorcalcium.

Oenanthsäurehydrat ist bei 12,5° butterartig weich, blendend weifs, geruch- und geschmacklos; über 12,5° schmilzt es zu einem farblosen Oele, was Lackmus röthet und sich in Alkalien mit Leichtigkeit zu seifenartigen Verbindungen löst. Die Oenanthsäure ist nicht in Wasser löslich, leicht mit Alkohol, Aether und Oelen mischbar.

Unterwirft man Oenanthsäurehydrat der Destillation, so zerlegt es sich in Wasser, was zuerst, und in sog. wasserfreie Oenanthsäure, welche zuletzt übergeht; der Siedpunkt des Hydrats steigt von 260° bis 293 — 294°, wobei sich der Rückstand bräunlich färbt. Die wasserfreie Oenanthsäure ist weifs, fester wie das Hydrat, sie schmilzt bei 31° C. Eine Auflösung von Oenanthsäurehydrat in Alkohol zerlegt sich beim Abdampfen an der Luft in wasserfreie Oenanthsäure, welche sich in Kristallen absetzt und in ein Hydrat mit zwei Atomen Wasser (*Mulder*).

Oenanthsaure Salze.

Unter den Verbindungen dieser Säure mit Basen ist nur das önanthsaure Aethyloxid mit einiger Genauigkeit untersucht. Versetzt man eine Auflösung von Oenanthsäurehydrat mit Kali, bis zum Verschwinden aller sauren Reaction, so geseht die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen seidenglänzenden Nadeln, von saurem önanthsaurem Kali. Oenanthsaures Aethyloxid wird durch Behandlung mit kaustischer Kalilauge vollkommen zersetzt in Alkohol und önanthsaures Kali, aus welchem letzteren man das Hydrat der Säure darstellt.

Oenanthsaures Aethyloxid. $C_{18}H_{36}O_3 = C_{14}H_{26}O_2 + C_4H_{10}O$ (*Pelouze & J. L., Mulder*). Die ölarartige Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Weinbrandtwein übergeht, ist önanthsaures Aethyloxid, gemengt mit Oenanthsäurehydrat und gefärbt durch Kupferoxid. Zur Reinigung von der freien Säure erhitzt man diese ölarartige Flüssigkeit mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron zum Sieden, wo sich der reine Aether auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt. Durch Destillation erhält man ihn farblos und in den letzten übergehenden Portionen wasserfrei.

Der reine Oenanthsäureäther ist farblos, dünnflüssig, von starkem, in der Nähe betäubendem Geruch nach Wein und scharfem unangenehmem Geschmack; er ist in Aether, Alkohol und schon in sehr verdünntem Weingeist leicht löslich; sein spec. Gewicht ist 0,862 im flüssigen und 10,4769 im Gaszustande; er siedet bei 225 — 230°. Aetzende Alkalien zersetzen diesen Aether leicht; Kohlensäure, so wie Ammoniak, sind ohne bemerkbare Wirkung darauf.

Es verdient besonders bemerkt zu werden, dafs der Geruch dieses Aethers keineswegs der sog. Weinblume gleicht, sondern dafs es derjenige ist, der allen Weinen gemein ist, ein Geruch, der uns in leeren Weinfässern oder leeren Flaschen sogleich erkennen läfst, dafs Wein und keine andere Flüssigkeit darin vorhanden war.

Durch Erwärmen von Oenanthsäurehydrat mit schwefelsaurem Aethyloxid-Kali entsteht saures schwefelsaures Kali und önanthsaures Aethyloxid.

Roccellsäure.

Formel der wasserfreien Säure (?).

Formel der kristallisirten Säure: $C_{17} H_{32} O_4$ (J. L.).

Entdeckt von Heeren in der *Roccella tinctoria*.

Zur Darstellung der Roccellsäure wird die zerkleinerte Flechte mit concentrirtem kaustischem Ammoniak vollständig extrahirt, mit Wasser verdünnt und eine Auflösung von Chlorcalcium zugesetzt, wo roccellsaurer Kalk niederfällt, den man mit schwacher Salzsäure erwärmt, wo sich die Säure abscheidet. Durch Auflösung in Aether und Verdampfen an der Luft erhält man Roccellsäurehydrat in farblosen, seidenglänzenden feinen Nadeln, welche die Form quadratischer Blättchen besitzen. Sie ist unlöslich in kaltem und heißem Wasser, äußerst leicht in Alkohol, von welchem 100 Theile von 0,819 spec. Gewicht bei Siedhitze 55 Th. lösen; in Aether ist sie ebenfalls leicht löslich. Sie schmilzt bei 130° und erstarrt bei 122° . Sie verhält sich in ihren übrigen Eigenschaften den fetten Säuren analog.

Die roccellsauren Alkalien lösen sich in Wasser zu dünnen schäumenden Flüssigkeiten, im concentrirten Zustande bilden sie keinen Seifenleim. Das Kalksalz kristallisirt in feinen Blättchen. Das Kalksalz ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher 15,9 p. c. Kalk enthält (Heeren). Das Silbersalz ist nicht untersucht.

Veratrumsäure.

Formel der an Silberoxid gebundenen Säure: $C_{18} H_{18} O_7$ (Schrötter).

Formel des bei 100° getrockneten Veratrumsäurehydrats: $C_{18} H_{18} O_7 + aq$.

Entdeckt von Merck.

Zur Darstellung dieser Säure wird Sabadillsamen durch Behandlung mit Weingeist und Schwefelsäure von allen in beiden löslichen Stoffen befreit und der erhaltene weingeistige Auszug mit Kalkhydrat versetzt, wo unter andern das aufgelöste Veratrin gefällt wird; die Veratrumsäure bleibt in Verbindung mit Kalk in Auflösung, man filtrirt sie von dem Niederschlag ab, trennt durch Destillation den Weingeist und setzt nun der rückbleibenden wässerigen Flüssigkeit nach gehöriger Concentration in der Wärme einen schwachen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure zu, wonach beim Erkalten die Veratrumsäure kristallisirt. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in Weingeist und Behandlung der letzteren Auflösung mit kalkfreier Thierkohle erhält man sie durch Kristallisation völlig rein.

Die kristallisirte Veratrumsäure stellt kurze, feine, vierseitige, farblose, durchsichtige Prismen dar, von schwach saurem Geschmack; sie ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich; sie löst sich in warmem Alkohol leicht und kristallisirt daraus beim Erkalten; sie ist unlöslich in Aether. Rauchende Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat sind ohne zerstörende Wirkung auf die Säure, in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure färben sich die Kristalle gelb. Bei 100° verlieren die Kristalle Wasser und werden mattweiß, in höherer Temperatur schmelzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimiren ohne Rückstand.

Mit den Alkalien geht diese Säure leicht in Wasser und Weingeist lösliche und kristallisirbare Verbindungen ein, deren Auflösung Silber- und Bleisalze fällt. Diese Niederschläge lösen sich in Weingeist (Merck). Das veratrumsaure Silberoxid ist ein in Wasser etwas löslicher weißer Niederschlag.

Veratrumsaures Aethyloxid, $C_{18} H_{18} O_7, AeO$ (Will). Sättigt man eine nicht zu concentrirte Auflösung von Veratrumsäure in starkem Al-

kohol mit salzsaurem Gas, erwärmt dann zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Gases und des Chlorwasserstoffäthers, und vermischt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich der Veratrumsäureäther als eine dicke, ölartige Flüssigkeit ab, die nach und nach kristallinisch erstarrt. Durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Wasser, und Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure wird er rein erhalten. Er bildet eine leicht zerreibliche, strahlig kristallinische, fast geruchlose, etwas bitterlich schwach aromatisch schmeckende Masse, die sich kaum in Wasser, leicht aber in Weingeist löst und schon bei 42° C. schmilzt. Der Aether hat ein spec. Gewicht von 1,141, ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig und verbrennt mit leuchtender gelber Flamme. Durch Erhitzen mit Aetzkali liefert er Dämpfe von Alkohol, von Ammoniak wird er nicht zersetzt.

Cuminsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{20}H_{32}O_5$ (Gerhardt & Cahours).

Formel des Cuminsäurehydrats: $C_{20}H_{32}O_5 + aq$.

Entdeckt von Gerhardt und Cahours bei Behandlung des Römisch-Kümmelöls mit Kalihydrat. Man läßt, um diese Säure darzustellen, Römisch-Kümmelöl (*Essence de cumin*) tropfenweise in geschmolzenes Kalihydrat fallen, wo sich unter Wasserstoffgasentwicklung sehr rasch cuminsaures Kali bildet, was man in Wasser löst und mit einer Mineralsäure vermischt, wodurch Cuminsäurehydrat gefällt wird.

Das Cuminsäurehydrat ist in reinem Zustande fest, farblos, in langen prismatischen Nadeln kristallisirbar, schwer löslich in Wasser, leicht löslich und kristallisirbar aus Alkohol; es ist flüchtig ohne Zersetzung, und besitzt einen säuerlichen brennenden Geschmack.

Destillirt man die Cuminsäure mit vier Theilen Aetzbaryt, so erhält man ein dem Benzol ähnliches sauerstofffreies Oel, was bei 144° siedet. Salze der Cuminsäure sind nicht bekannt.

Anhang zu Cuminsäure.

Das Römisch-Kümmelöl ist nach Gerhardt und Cahours ein Gemenge von zwei flüchtigen Oelen, deren Trennung ihnen gelungen ist. Das eine dieser Oele ist sauerstofffrei, das andere eine dem Benzoylwasserstoff ähnliche Verbindung, zusammengesetzt nach der Formel $C_{20}H_{22}O_2 + H_2$. Das eine Aequivalent Wasserstoff wird durch Chlor, Brom und Sauerstoff vertreten. G. & C. nennen das Radikal dieses Oels *Cumyl*. Die Eigenschaften von diesen Verbindungen sind nicht bekannt.

Nach Völkel enthält das gewöhnliche Kümmelöl (von *Carum Carvi*) zwei Oele; das rohe Oel siedet bei 205°, wobei im Anfang ein Oel mit geringem Sauerstoffgehalt (86,1 Kohlenstoff, 11,1 Wasserstoff, 2,8 Sauerstoff), zuletzt ein zweites, was eine größere Quantität Sauerstoff enthält, übergeht (78,603 Kohlenstoff, 9,217 Wasserstoff, 12,180 Sauerstoff), von denen keins mit obiger Formel sich vereinigen läßt. Das Römisch-Kümmelöl verwandelt sich an der Luft, so wie durch ein Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat, in Cuminsäure; es wird durch Destillation für sich verändert, was sich durch einen Strom Kohlenensäure verhindern läßt.

Nelkensäure.

Formel der wasserfreien Säure (?).

Formel des Nelkensäurehydrats (?).

Entdeckt von Bonastre; zuerst rein dargestellt von Ettling.

Das durch Destillation der Gewürznelken mit Wasser erhaltene flüchtige Oel besteht aus einem Gemenge von Nelkensäure mit einem nach der

Formel $C_{10} H_{16}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoff. Mischt man das rohe Gewürznelkenöl mit seinem gleichen Volum einer starken Kalilauge, so erstarrt es zu einer butterartigen kristallinischen Masse, aus der sich bei Zusatz von Wasser und gelinder Erwärmung das flüssige sauerstofffreie Oel abscheidet, während sich das nelkensaure Kali im Wasser löst. Durch Destillation dieser alkalischen Flüssigkeit läßt sich der letzte Rest des sauerstofffreien Oels entfernen, und durch Zusatz von einer Mineralsäure zu dem Rückstand und Destillation das Hydrat der Nelkensäure gewinnen. Es geht bei dieser Destillation mit den Wasserdämpfen über. Man scheidet es von dem Wasser und reinigt es durch eine neue Destillation, wo das zuletzt übergehende frei von Wasser ist.

Das Nelkensäurehydrat ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,079 spec. Gewicht, von gewürzhaftem Nelkengeruch, sie röthet Lackmus, schmeckt scharf gewürzhaft, brennend, und siedet bei 243° ; sie neutralisirt die Alkalien vollkommen und bildet mit Baryt und Kali kristallinische neutrale Salze, die sich in Wasser lösen und beim Abdampfen eine alkalische Reaction annehmen. Das direct mit Barytwasser und Säure dargestellte Barytsalz enthält nahe an 83 p. c. Säure, wird es mit Weingeist behandelt und die Flüssigkeit abgedampft, so scheiden sich Kristalle eines Salzes aus, welches 68 p. c. Säure enthält. Mit Bleioxid bildet die Nelkensäure ein überbasisches Salz, welches aus 62,61 Bleioxid und 37,39 Säure besteht. Wenn man annimmt, dafs das letztere Barytsalz (mit 32 p. c. Baryt), das neutrale und das Bleisalz auf 2 Atome Säure 5 At. Bleioxid enthält, so ist das Atomgewicht der wasserfreien Säure 2033. Durch die Analyse des Hydrats haben *Ettling* und *Boeckmann* erhalten:

	<i>Boeckmann.</i>	—	<i>Ettling.</i>
Kohlenstoff	72,696		72,633
Wasserstoff	7,344		7,437
Sauerstoff	19,870		19,920

Nimmt man an, dafs das Nelkensäurehydrat 1 At. Wasser enthält, was in dem Barytsalz durch 1 At. Baryt vertreten ist, so ist die Formel des Hydrats dieser Säure und ihre theoretische Zusammensetzung demgemäß

20 At. Kohlenstoff	1528,7	—	73,55
24 — Wasserstoff	149,7	—	7,20
4 — Sauerstoff	400,0	—	19,25
	2078,4	—	100,00

Mit *Ettling's* und *Boeckmann's* Analyse stimmt genau die empirische Formel $C_{24} H_{30} O_5$.

Behandelt man nach *Dumas* die Gewürznelken mit Alkohol, um das Caryophyllin daraus zu gewinnen, und destillirt sodann das ätherische Oel daraus ab, so erhält man eine Nelkensäure, welche kein sauerstoffreiches Oel enthält; diese Nelkensäure, durch Rectifikation von allem Wasser befreit, gab bei der Analyse 69,97 — 70 Kohlenstoff, 7,1 — 7,23 Wasserstoff und 22,9 — 22,8 Sauerstoff, aus welchen Verhältnissen sich die Formel $C_{20} H_{26} O_4$ berechnet. Diese Säure wäre hiernach von der von *Boeckmann* und *Ettling* untersuchten durch 1 Atom Wasser verschieden, was sie mehr enthält; ihr Siedpunkt ist bei weitem niedriger, nemlich $153 - 155^{\circ}$ (*Dumas*). Nach *Dumas* verbindet sich diese Säure, welche, wie alle übrigen ähnlichen, ein Hydrat ist, mit Kali zu einem aus Alkohol kristallisirbaren sauren Salz, ohne ein Aequivalent Wasser abzugeben; seine Formel ist $C_{40} H_{48} O_{10} + KO$; es enthält 12 p. c. Kali. Richtiger berechnet wahrscheinlich $C_{40} H_{50} O_9 + KO = 2C_{20} H_{24} O_4 + \begin{cases} KO \\ aq \end{cases}$; das spec. Gewicht des Dampfes dieser Säure wurde von *Dumas* gefunden zu 6,4, berechnet 6,07.

Die von *Dumas* analysirte Nelkensäure hinterläßt bei der Destillation einen immer mehr sich färbenden Rückstand; in einem Strome Kohlen-

säure rectificirt wird sie vollkommen farblos, sie färbt sich in Berührung mit der Luft.

Anhang zu Nelkensäure.

Das durch Destillation aus Gewürznelken erhaltene rohe ätherische Oel gab in der Analyse 74,628 Kohlenstoff, 8,154 Wasserstoff und 17,218 Sauerstoff (*Ettling*). Das flüchtige sauerstofffreie Oel enthielt auf 88,38 Kohlenstoff 11,76 Wasserstoff. Drückt man die Zusammensetzung des letzteren durch die Formel $C_{20}H_{32}$ aus, welche genau damit übereinstimmt, so läßt sich die Entstehung der von *Ettling* untersuchten Säure durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff entwickeln, durch welche in dem sauerstofffreien Oel 8 At. Wasserstoff vertreten worden sind.

Behandelt man Gewürznelken mit heißem Weingeist und läßt die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich daraus Kristalle von Caryophillin ab. Mit Wasser destillirt geben sie, wie oben erwähnt, ein Gemenge von zwei flüchtigen Oelen, und aus dem Wasser setzen nach längerer Zeit sich perlmutterglänzende Blättchen von Eugenin ab; die Zusammensetzung beider Stoffe scheint in einer gewissen Beziehung zu stehen zu der des flüchtigen sauerstofffreien Oels und der Nelkensäure.

Caryophillin. Dieser Körper ist nicht in allen Gewürznelken in gleicher Menge enthalten, die ostindischen scheinen daran am reichsten zu seyn (*Lodibert*). Beim Stehen mit kaltem Alkohol bedecken sich die Gewürznelken mit feinen Kristallen, die beim Sieden sich lösen und beim Erkalten sich wieder ausscheiden. Vom Harz werden sie durch Behandlung mit Natron befreit (*Bonastre*). Das Caryophillin kristallisirt in zu Kugeln vereinigten feinen Nadeln, welche farblos, geruch- und geschmacklos und rauh im Anfühlen sind; es schmilzt schwierig und wird zum Theil hierbei verändert (*Dumas*). Nach *Bonastre* ist es zum Theil in weissen Kristallen sublimirbar. Es ist wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Aether löslich. In Schwefelsäurehydrat löst es sich in der Kälte mit rother Farbe, beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Schwärzung ein, Zusatz von Wasser zu der rothen Lösung fällt rothe Flocken. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Caryophillin in eine harzartige Substanz; es ist in wässerigen Alkalien in der Wärme etwas löslich.

Nach der von *Dumas* angestellten Analyse, welche durch *Ettling* bestätigt ist, enthält das Caryophillin 79,5—79,10 Kohlenstoff, 10,5—10,46 Wasserstoff, 10—10,44 Sauerstoff, Verhältnisse, welche sehr nahe der Formel $C_{20}H_{32}O_2$, welche identisch mit der des gewöhnlichen Camphors ist, entsprechen.

Eugenin. Dieser Körper wurde in der Form von gelblichen perlmutterglänzenden Blättchen aus destillirtem Nelkenwasser von *Bonastre* erhalten. *Dumas* fand das Eugenin zusammengesetzt aus 72,25 Kohlenstoff, 7,64 Wasserstoff und 20,11 Sauerstoff, genau entsprechend der empirischen Formel der Nelkensäure, so wie sie von *Ettling* erhalten worden ist, $C_{24}H_{50}O_5$; *Dumas* berechnet diese Verhältnisse nach der Formel $C_{20}H_{34}O_4$, wonach sie in ihrer Zusammensetzung identisch mit der angenommenen theoretischen Formel der Nelkensäure (nach *Ettling*) ist.

Cocinsäure.

Formel der wasserfreien Säure in dem Silbersalz: $C_{27}H_{52}O_5$ (*Bromeis*).

Formel des Cocinsäurehydrats: $C_{27}H_{52}O_5 + aq$.

Die Cocinsäure ist die in der Butter der Cocosnufs enthaltene kristallisirbare Säure. Man erhält die Cocosnufsbutter durch heißes Auspressen der getrockneten Mandeln, oder durch Auskochen mit Wasser. Die Cocosnufsbutter ist weiß, von Schmalzconsistenz, schmilzt bei 20 bis 22° und erstarrt bei 18°; sie besitzt einen unangenehmen Käsegeruch und äh-

lichen Geschmack, wird leicht ranzig, und unterscheidet sich von andern Fetten durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol.

Zur Darstellung der Cocinsäure wird die Cocosbutter mit Alkali wie gewöhnlich verseift, die erhaltene Seife durch Mineralsäuren zersetzt, die abgeschiedenen fetten Säuren nach dem Erstarren zwischen Fließpapier stark ausgepresst, bis dieses keine flüssige fette Säure mehr aufnimmt. Der feste Rückstand wird alsdann zum zweitenmal in Natronseife verwandelt, diese in Wasser wiederholt aufgelöst, durch Kochsalz wieder abgeschieden, zuletzt durch Weinsäure zersetzt, und die abgeschiedene fette Säure so lange in Alkohol umkristallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant ist. (*Bromeis.*)

Die reine Cocinsäure ist vollkommen geruchlos, blendend weiß, sie schmilzt bei 35° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer porcellanartigen, durchaus nicht kristallinischen, an den Rändern durchscheinenden Masse; sie läßt sich ohne Veränderung destilliren. Durch Schmelzen mit Bleioxid verliert das Hydrat 4 p. c. Wasser.

Die Cocinsäure verbindet sich mit den Alkalien zu Salzen, welche den Seifen der fetten Säuren ähnlich sind. Das *cocinsaure Silberoxid* ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Cocinsaures Aethyloxid. Beim Sättigen einer Auflösung von Cocinsäurehydrat in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas scheidet sich cocinsaures Aethyloxid aus. Durch Schütteln mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, Waschen mit Wasser, Destilliren oder längeres Stehen über Chlorcalcium wird dieser Aether rein erhalten. Das cocinsaure Aethyloxid ist farblos, dünnflüssig und besitzt einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Durch seine Analyse wurde in 100 Th. gefunden, 74,88 Kohlenstoff, 12,84 Wasserstoff und 12,28 Sauerstoff. (*Bromeis.*)

Myristinsäure.

Formel der Säure in dem getrockneten Baryt- und Kalisalz: $C_{28} H_{54} O_5$.
Symb. My.

Formel der kristallisirten Säure: $C_{28} H_{54} O_5 + aq$ (*Playfair*).

Diese Säure findet sich in Verbindung mit Glyceryloxid in dem festen Theil der Muskatbutter. Die Muskatbutter, welche man durch heißes Auspressen und Auskochen des Kerns der *Myristica moschata* erhält, enthält ein röthliches, weißes, schmieriges und ein festes, weißes, kristallinisches Fett. Von ähnlichen ausgepressten starren Fetten unterscheidet sich die Muskatbutter leicht durch ihre vollkommene Löslichkeit in 4 Th. kochendem Alkohol, aus welcher Lösung sich beim Erkalten seidenglänzende feine Nadeln von myricinsurem Glyceryloxid abscheiden (Myristin). Durch Behandlung mit Kalihydrat wird aus dem gereinigten Myristin myricinsaures Kali und aus diesem durch Zersetzung mit Mineralsäuren Myristinsäurehydrat gewonnen. Man reinigt sie durch häufige Kristallisationen aus Alkohol oder Aether.

Das aus Alkohol kristallisirte Myristinsäurehydrat stellt glänzendweiße Blättchen von Seidenglanz dar, es schmilzt bei 48 — 49° und erstarrt zu einer sehr deutlich kristallinischen Masse. Es ist in Alkohol leicht löslich, eben so in Aether, aus dessen gesättigter warmer Lösung der größte Theil des gelösten beim Erkalten kristallisirt. Die Myricinsäure wird von Salpetersäure heftig angegriffen, die hierbei ungelöste fette Säure besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der nicht mit Salpetersäure behandelten. Durch Destillation wird sie zersetzt. (*Playfair*.)

Die Verbindungen der Myricinsäure mit Alkalien zeichnen sich von andern Seifen durch ihre Löslichkeit in Alkohol aus, ihre concentrirten Auflösungen in Wasser bilden keinen Seifenleim, auch werden sie durch Zusatz von vielem Wasser nicht getrübt. (*Playfair*.)

Myricinsäures Aethyloxid stellt eine durchsichtige, farblose, ölarartige Flüssigkeit dar von 0,864 spec. Gewicht, mischbar mit Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Durch die Analyse desselben wurde erhalten 74,30 — 74,34 Kohlenstoff, 12,48 — 12,34 Wasserstoff, 13,22 — 13,32 Sauerstoff, entsprechend am nächsten der Formel $2\overline{\text{My}} + \text{AeO} \left. \vphantom{\begin{matrix} 2\overline{\text{My}} \\ \text{AeO} \end{matrix}} \right\} \text{aq.}$

Myricinsäures Glyceryloxid. Myricin. Zur Darstellung dieses Körpers wird Muskatbutter mit kaltem Alkohol behandelt, der unreine unlösliche Rückstand zwischen Papier gepresst, sodann in warmem Aether mehrmals gelöst, filtrirt und erkalten lassen; die ätherische Auflösung erstarrt meistens zu einem Brei von feinen Kristallen, die man sammelt, zwischen Papier presst, so lange dieses noch flüssiges Fett annimmt, und umkristallisirt.

Das reine Myricin stellt feine seidenglänzende Nadeln dar, welche bei 31° zu einem durchsichtigen Oele schmelzen; es ist in allen Verhältnissen in heissem Aether löslich und kristallisirt daraus beim Erkalten. In absolutem Alkohol löst es sich minder leicht. Das Myricin unterscheidet sich von ähnlichen Verbindungen des Glyceryloxids durch die Schwierigkeit, mit der es von wässrigen kaustischen Alkalien verseift wird. Nur durch Schmelzen mit Kalihydrat läßt es sich vollkommen zersetzen; dies geschieht ebenfalls durch eine anhaltende Digestion desselben mit basisch essigsaurem Bleioxid, wodurch basisches myricinsäures Bleioxid gebildet wird; in der von dem überschüssigen Bleioxid durch Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit läßt sich Glyceryloxidhydrat nachweisen. Durch trockne Destillation liefert das Myricin Acrolein, keine Fettsäure. *Playfair* erhielt in der Analyse dieses Körpers 75,55 Kohlenstoff, 12,18 — 12,22 Wasserstoff und 12,27 — 12,23 Sauerstoff. Diese Zusammensetzung läßt sich mit der angenommenen Formel des Glyceryloxids in keine Uebereinstimmung bringen, und es zeigt sich hier, wie bei allen in der Natur vorkommenden Glyceryloxidverbindungen (fetten Oelen und Fetten), daß nemlich ihr Kohlenstoffgehalt höher ist als der Kohlenstoffgehalt der Hydrate der Säuren, was nicht der Fall seyn könnte, wenn sie mit einem Oxide verbunden wären, was 5 At. Sauerstoff enthält. Nimmt man als die wahrscheinlichste Zusammensetzung für das Glyceryloxid die Formel $\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{O} = \text{Gly an}$, so stimmt $\overline{\text{My}} + \text{Gly}$ am nächsten mit dem erhaltenen Kohlenstoff; $2\overline{\text{My}} + \text{Gly}$ stimmt mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff eben so wie $2(\overline{\text{My}}, \text{aq}) + 2(\text{My}, \text{Gly})$; (*Playfair*).

Das Kalisalz enthält 17,39 Kali. Das *Barytsalz* $\overline{\text{My}}$, BaO (*Playfair*) ist weis und unlöslich, es enthält 28,97 p. c. Baryt. Das *Silbersalz* enthält 34,67 Silberoxid (berechnet 34,32 p. c.) (*Playfair*), es löst sich in Ammoniak und kristallisirt daraus in feinen glänzenden Tafeln.

Nimmt man die Zusammensetzung der Oenanthsäure doppelt und vergleicht sie mit der der Myricinsäure, so bemerkt man, daß die letztere 2 At. Wasserstoff mehr und 1 At. Sauerstoff weniger enthält, als die Oenanthsäure. (*Playfair*.)

Anhang zu Myristinsäure.

Der Alkohol, womit man die Muskatbutter behandelt hat, enthält ein festes und ein flüssiges Fett, beim Abdampfen desselben erhält man eine butterartige Masse, welche, mit Wasser der Destillation unterworfen, ein flüchtiges aromatisch riechendes Oel liefert. Wird der Rückstand für sich destillirt, so geht noch etwas flüchtiges Oel über, sodann ein weißer kristallinischer, dem Paraffin ähnlicher Körper, und es bleibt in der Retorte eine kohlschwarze Substanz, die sich mit Alkali verseift, in Alkohol und Wasser mit gleicher Leichtigkeit löst. Löst man den Rückstand in schwachem Weingeist und läßt an der Luft verdampfen, so scheidet sich zuerst ein schwarzer ölarziger Körper ab, später bilden sich weißse Kristalle eines andern von sauren Eigenschaften. (*Playfair*.)

Palmitinsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_{52}H_{102}O_2$
 Formel des Hydrats der Palmitinsäure: $C_{52}H_{102}O_2 + aq$ } (Fremy, Stenhouse).

Entdeckt von Fremy in der Palmutter.

Zur Darstellung der Palmitinsäure wird die im Handel vorkommende Palmutter durch ätzende Alkalien verseift und die gebildete Seife mit Weinsäure oder Salzsäure zersetzt. Das abgeschiedene Gemenge von Palmitin- mit Oelsäure wird in heißem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten Palmitinsäurehydrat abscheidet. Die gebildeten Kristalle werden zwischen Fließpapier gepresst und wiederholt aus Alkohol kristallisiert, bis sich ihr Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Sie kann auch durch Behandlung des Palmöls vermittelst Schwefelsäurehydrat erhalten werden. (Fremy.)

Das Palmitinsäurehydrat kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättern und ist der äußeren Beschaffenheit nach von dem Hydrate der Margarinsäure nicht zu unterscheiden, auch besitzt es genau den nemlichen Schmelzpunkt wie dieses (60°).

In den Lösungen der kohlen-sauren Alkalien löst sich das Palmitinsäurehydrat zu durchsichtigen Seifenleimen auf, aus denen man nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit kochendem Alkohol neutrale palmitinsäure Alkalien erhält. Die Lösungen der letzteren mit salpetersaurem Silberoxid vermischt, geben dicke weißse Niederschläge von palmitinsäurem Silberoxid, welches trocken vom Lichte nicht geschwärzt wird und im Mittel 31,2 (Fremy), 31,45 (Stenhouse) Silberoxid enthält. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht der Säure zu 3165. Das Hydrat gab bei der Analyse (Stenhouse) 75,46 — 75,69 Kohlenstoff und 12,41 — 12,51 Wasserstoff. Fremy erhielt 75,1 Kohlenstoff und 12,4 — 12,5 Wasserstoff. Die wasserfreie Säure im Silbersalz gab 78,08 — 78,19 Kohlenstoff, 12,4 — 12,5 Wasserstoff, was mit oben angegebener Formel sehr nahe übereinstimmt.

Wasserhaltige Säure.		Wasserfreie Säure.	
32 At. Kohlenstoff	2446 — 75,37;	32 At. Kohlenstoff	2446 — 78,08
64 — Wasserstoff	399 — 12,40;	62 — Wasserstoff	387 — 12,35
4 — Sauerstoff	400 — 12,23;	3 — Sauerstoff	300 — 9,57
Palmitinsäurehydrat	3245 100,00;	Palmitinsäure	3133 100,00

Fremy beobachtete, daß wenn das Palmitinsäurehydrat auf 300° erhitzt wird, daß es aus Alkohol nicht mehr in Blättern, sondern warzenförmig ohne Aenderung der Zusammensetzung kristallisiert. Das Palmitinsäurehydrat ist destillierbar, nach Fremy ohne Zersetzung (?); die destillierte Säure ist durch ein Oel verunreinigt, von dem sie durch Behandlung mit Alkohol getrennt werden kann; Fremy erhielt bei ihrer Analyse 75,38 Kohlenstoff und 12,90 Wasserstoff (demnach 1 Aeq. Wasserstoff mehr als in der nicht destillirten Säure).

Durch Chlor wird die Palmitinsäure in der Wärme zersetzt und, je nach der Dauer der Behandlung, ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Die erhaltenen Produkte sind mehr oder weniger flüssig, sie besitzen die Eigenschaften einer Säure, verbinden sich mit Alkalien zu neutralen Gemischen, in denen das Chlor der Säure durch das Alkali nicht eliminirt ist.

Palmitin. Palmitinsäures Glyceryloxid. Margarin von Pelouze und Boudet. Wird die Palmutter zur Abscheidung der flüssigeren Gemengtheile zwischen Leinwand gepresst, der Rückstand sechs- bis siebenmal mit siedendem Alkohol behandelt, so bleibt Palmitin ungelöst zurück; behandelt man das Ungelöste mit warmem Aether und filtrirt, so bleiben die Unreinigkeiten zurück, und es setzen sich beim Erkalten des Aethers Kristalle von Palmitin ab, die man zwischen Fließpapier presst und durch Wiederholung dieses Verfahrens reinigt. Das reine Palmitin ist glänzend weiß, kristallinisch, es ist sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, in

jedem Verhältniß in heißem Aether und kristallisirt daraus in sehr feinen microscopischen Kristallen. Es schmilzt bei 48° und geseht beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse, welche keine Spur von Kristallisation zeigt; das erstarrte Palmitin ist hart, zu Pulver zerreiblich, es liefert beim Verseifen Palmitinsäure, welche bei 60° schmilzt. Die Analyse dieses Körpers lieferte *Stenhouse* 76,58—76,78 Kohlenstoff, 11,99—12,29 Wasserstoff, welche Verhältnisse mit der Formel $C_{35}H_{66}O_4$ übereinstimmen. Diese Formel giebt 76,73 Kohlenstoff und 11,80 Wasserstoff. Das Palmitin besteht hiernach aus 1 At. wasserfreier Palmitinsäure $C_{32}H_{62}O_5$, verbunden mit C_3H_4O . Die letztere Formel drückt aus ein halbes Atom wasserfreies Glyceroloxid, minus 3 Atomen Wasser $\frac{C_6H_{14}O_5 - H_6O_3}{2}$.

Bei der Destillation liefert das Palmitin Akrolein, aber keine Fettsäure. Das rohe Palmöl giebt letztere in reichlicher Menge, was beweist, daß es Oelsäure enthält.

Cetylsäure.

Syn.: *Aethalsäure*. Symb.: \overline{Cet} .

Formel und Zusammensetzung identisch mit Palmitinsäure.

Bildung. Die empirische Formel des Cetyloxidhydrats ist $C_{32}H_{68}O_2$, die des Hydrats der Cetylsäure $C_{32}H_{64}O_4$. Bei der Bildung der letzteren sind demnach 2 Aeq. Wasserstoff des Cetyloxidhydrats ausgetreten und ersetzt in der Cetylsäure durch 2 Aeq. Sauerstoff; der letztere stammt von dem Wasser des Kalihydrats und es müssen demnach 4 Aeq. Wasserstoff (zwei aus dem Cetyloxidhydrat und 2 von dem zersetzten Wasser) frei werden. (*Dumas & Stass*.)

Entdeckt von *Dumas* und *Stass*. (Siehe Cetyloxidhydrat.)

Wenn man einen Theil Cetyloxidhydrat (Aethal) mit sechs Theilen eines der Glühhitze ausgesetzten Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gepulvertem Kalk bei einer Temperatur von 210 bis 220° erhitzt, so entweicht sich reines Wasserstoffgas und es entsteht Cetylsäure, die sich mit dem Alkali verbindet. Bei Zusatz von Wasser löst sich cetylsaures Kali, nebst etwas Cetyloxidhydrat auf. Die Auflösung versetzt man im concentrirten Zustande mit Kochsalz, wo sich cetylsaures Alkali in Gestalt einer festwerdenden Seife abscheidet; sie wird wiederholt in Wasser gelöst und ausgesalzen, bis die wässrige Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Die erhaltene Seife wird zuletzt in reinem Wasser gelöst, die Auflösung mit einem Barytsalz gefällt, der erhaltene Niederschlag getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen, wo sich das beigemischte Aethal löst. Aus der rückständigen Barytverbindung scheidet man die Säure durch Behandlung in der Wärme mit verdünnter Salzsäure. Durch Auflösung in Aether wird sie rein erhalten. Die Cetylsäure ist fest, farb- und geruchlos, leichter als Wasser, sie geseht im geschmolzenen Zustande bei 55° in glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Aether. Sie destillirt ohne Rückstand.

Cetylsaures Kali. \overline{Cet} , KO (*Dumas & Stass*). Dieses Salz ist weiß, perlmutterglänzend, seine concentrirte Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von viel Wasser zersetzt, es löst sich nicht in Aether.

Cetylsaures Natron kristallisirt in großen perlmutterglänzenden Blättern.

Margarínsäure.

Symbol der wasserfreien Säure: \overline{Mr} .

Symbol des Hydrats: \overline{Mr} , 2aq. Ueber die Zusammensetzung s. S. 350. Entdeckt von *Chevreul*. Entsteht durch trockne Destillation des Talgs und der Talgsäure.

§. 176. Man erhält Talgsäurehydrat mit seinem gleichen Gewichte Salpetersäure von 32° B. einige Minuten im Sieden, läßt die Flüssigkeit nach erfolgter Einwirkung erkalten, preßt die auf der Oberfläche schwimmende feste fette Säure zwischen trockenem Papier und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol, bis ihr Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Der Niederschlag, den man durch Fällung von Olivenöl- oder Menschenfettseife durch essigsäures Bleioxid erhält, hinterläßt nach seiner Behandlung mit kaltem oder kochendem Aether reines margarinsaures Bleioxid, aus dem man die Margarinsäure leicht durch Erhitzen mit einer verdünnten Mineralsäure abscheiden kann. Ebenso aus reinem margarinsaurem Kalk. (Siehe dieses Salz.)

§. 177. Die Margarinsäure besitzt in ihrem Ansehen und ihren Eigenschaften im Allgemeinen eine große Aehnlichkeit mit Talgsäure. Die Hauptverschiedenheit in beiden liegt in ihrem Schmelzpunkt und ihrer Zusammensetzung. Sie schmilzt bei 60°. Eine eben so große Aehnlichkeit besitzen die margarinsauren Salze mit den talgsauren.

Das margarinsaure Aethyloxid, $\overline{\text{Mr}}, 2\text{AeO}$ (Varrentrapp), erhält man durch Sättigung einer Auflösung von Margarinsäurehydrat in Alkohol und Entfernung der Salzsäure durch Waschen mit siedendem Wasser; es wird durch kohlen-saure und reine Alkalien, so wie durch Destillation zersetzt und schmilzt bei 22°. (Varrentrapp.)

Zur Darstellung des margarinsauren Kali's und Natron's werden die durch Behandlung mit Kali- oder Natronhydrat zur völligen Auflösung gebrachten Fette des Menschen, der Gans oder von Olivenöl durch Säuren zersetzt, wo sich Gemenge von Margarin- und Oelsäure auscheiden. Nach dem Gestehen und Auswaschen erhitzt man sie mit dem achtfachen Gewichte Wasser und setzt so lange reine Kali- oder Natronlösung zu, bis völlige Auflösung erfolgt ist, sie wird alsdann mit ihrem 50fachen Volumen saures margarinsaures Kali oder Natron gefällt werden. Werden diese beiden Salze mehrmals auf die nemliche Weise wie die unreine Säure in Auflösung gebracht und durch Wasser gefällt, so erhält man sie frei von Oelsäure.

Unterwirft man Talgsäurehydrat, Hammel- oder Ochsentalg der trocknen Destillation, so verwandelt sich die Talgsäure in ein Gemenge von Margarinsäure mit mehreren andern nicht sauren, fetten Körpern. Löst man die erste Hälfte des übergehenden Destillats in schwacher Kalilauge auf, fällt diese Auflösung mit Chlorcalcium und behandelt den wohlgewaschenen und getrockneten Niederschlag wiederholt mit frischem Aether, bis ein Tropfen davon verdampft keinen Rückstand mehr hinterläßt, so bleibt reiner margarinsaurer Kalk zurück.

Margarinsaures Glyceryloxid ist in reinem Zustande unbekannt, es findet sich in dem Menschenfett und dem Olivenöl in Verbindung oder gemengt mit ölsaurem Glyceryloxid. Bei der Auflösung von Menschenfett in kochendem Alkohol erhielt Chevreul nach dem Erkalten weiße Gruppen von geringem Glanze, welche, durch neue Kristallisationen aus Alkohol gereinigt, leicht schmelzbar sind und bei 41° erstarrten, wobei die Temperatur des flüssigen Theils auf 49° stieg. Dieses Margarin kristallisirt in feinen Nadeln, in Masse erstarrt von glatter Oberfläche. Zerlegt sich bei der trocknen Destillation. 100 Theile Alkohol lösen 21,5 Margarin, in der Kälte Kristalle absetzend. Leicht in Aether löslich. Beim Verseifen desselben erhielt Chevreul ein Gemenge von Oelsäure mit Margarinsäure,

welches bei 51° schmolz. Der bei niederer Temperatur kristallisirende Bestandtheil des Olivenöls ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine chemische Verbindung von margarinsaurem und ölsaurem Glyceryloxid. Wenn die bei 3—4° gestandene feste Masse durch Pressen zwischen Papier von allem Flüssigen befreit ist, kann man sie durch Auflösung und Kristallisation aus Alkohol rein erhalten; sie schmilzt bei 20° (*Pelouze* und *Boudet*), bei 22° (*Saussure*); von 0,968 spec. Gewicht. Nach *Saussure* enthält es in 100 Theilen: Kohlenstoff 82,170, Wasserstoff 11,332, Sauerstoff 6,302.

Margarinsaures Kali.

Saures margarinsaures Kali. $\overline{\text{Mr}}$, KO, H₂O (*Chevreul*). Kleine Blättchen, von geringerem Glanz wie beim entsprechenden talgsauren Salze; kaltes und siedendes Wasser entziehen ihm eine Spur Kali; fällt man seine weingeistige Lösung mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag, der nur 7,8 p. c. Kali enthält.

Neutrales margarinsaures Kali. $\overline{\text{Mr}}$, 2KO (*Chevreul*). Scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in Schuppen ab, von geringerem Glanz als das talgsaure Kali. Aus einer heißen Auflösung von gleichen Theilen Margarinsäurehydrat und Kali in 5 Th. heißem Wasser setzt sich das Salz in Krümchen ab. 100 Theile des trocknen Salzes nehmen aus feuchter Luft 55 Th. Wasser auf, 1 Th. bildet mit 10 Wasser einen durchscheinenden zähen Schleim, bei 70° durchsichtig werdend, diese Auflösung zerlegt sich theilweise beim Erkalten, indem sich saures Salz abscheidet. Zusatz von viel Wasser zerlegt das Salz ähnlich wie das neutrale talgsaure Kali. Beide sind leicht in Weingeist löslich.

Die Eigenschaften des sauren und neutralen margarinsauren *Natrons*, des margarinsauren *Baryts*, *Strontians* und *Kalks* sind denen der correspondirenden talgsauren Salze sehr ähnlich.

Die Margarinsäure bildet mit Bleioxid ein *saures*, *neutrales* und *basisches* Salz; das saure Salz schmilzt bei 75°, das neutrale bei 106—112°, das basische bei 120°; die drei Bleisalze lösen sich in Terpentin- und Steinöl, das saure und neutrale Salz löst sich in 30—40 Th. Alkohol.

Talgssäure.

Zweibasische Säure. Ueber die Zusammensetzung der Talgssäure siehe S. 350. Symb.: $\overline{\text{St}} + 2\text{aq}$.

Von *Chevreul* 1811 entdeckt.

Vorkommen: Vorzugsweise in den festen und weichen thierischen und vegetabilischen Talgarten, in der Galle vieler Thiere, meistens in Verbindung mit Glyceryloxid (Glycerin).

§. 178. *Darstellung:* Die im Handel vorkommende Talgssäure wird durch häufige Kristallisationen aus Alkohol von beigemengter Oel- und Margarinsäure befreit, der Schmelzpunkt der reinen Talgssäure (70—75°) zeigt, ob diese Reinigung weit genug getrieben wurde. Man kann sie ferner erhalten durch Zersetzung des sauren talgsauren Kali's oder der gewöhnlichen Talgseife durch Erhitzen mit Salzsäure, indem man wie vorher die abgeschiedene unreine Talgssäure durch Auflösung in siedendem Alkohol und häufige Kristallisationen von den sie begleitenden löslicheren Säuren trennt.

Die im Handel vorkommende zur Fabrikation der Stearinkerzen dienende Talgssäure wird aus dem talgsauren Kalk

durch Zersetzung mit verdünnter heißer Schwefelsäure abge-
schieden und durch vorsichtiges Pressen zwischen erwärmten
Platten von der Oelsäure getrennt. Die erhaltenen festen
weißen Kuchen von Talgsäure enthalten nur geringe Mengen
von Oelsäure und Margarinsäure.

Man kann auch Talg mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter
Schwefelsäure sorgfältig mischen und durch Schmelzen der erhaltenen
Masse in heißem Wasser, welches schwefelsaures Glyceryloxid aufnimmt,
unreine Talgsäure erhalten. In Verbindung mit Oelsäure scheidet sie sich
nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf der Oberfläche ab und wird durch
vorläufiges Pressen im erwärmten Zustande von dem größten Theil der
Oelsäure und sodann durch Kristallisation aus Alkohol vollkommen gereinigt.

§. 179. *Eigenschaften:* Gesteht nach dem Schmelzen
zu einer aus glänzenden weißen Nadeln bestehenden Masse,
welche fettig anzufühlen, pulverisirbau und unlöslich in Was-
ser ist. Aus Alkohol kristallisirt, in welchem sie in allen Ver-
hältnissen in der Wärme löslich ist, stellt sie perlmutterglän-
zende Blätter und Nadeln dar; geschmolzen ist ihr spec. Ge-
wicht 0,854, im festen Zustande 1,01 (*Saussure*). Schmilzt
bei 75° und geseht bei 70° (*Chevreul*). Löslich in ihrem
gleichen Gewicht Aether und in ihrem gleichen Gewicht Wein-
geist von 0,727 spec. Gewicht. Sie ist geschmack- und ge-
ruchlos, röthet im geschmolzenen Zustande und in der wein-
geistigen Auflösung das Lackmuspapier. An der Luft erhitzt
verbrennt sie wie Wachs.

Durch trockne Destillation zerlegt sie sich in Margarylsäure und Mar-
garyloxid. Durch Behandlung mit Salpetersäure in der Wärme wird sie
zersetzt, bei der ersten Einwirkung in Margarylsäure, bei fortgesetztem
Kochen bis zur völligen Auflösung in Korksäure und Bernsteinsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung löst sich die Talgsäure
bei sehr gelinder Erwärmung ohne Färbung auf; Zusatz von Wasser fällt
hieraus die Talgsäure in weißen Flocken. Beim Erwärmen der schwefel-
sauren Auflösung scheidet sich auf der Oberfläche eine Verbindung ab,
welche bei 44° geseht, die untere Schicht setzt bei gewöhnlicher Tem-
peratur Talgsäure in concentrisch gruppirten Nadeln ab.

Talgsaure Salze.

§. 180. Die Talgsäure als zweibasische Säure bildet zwei
Reihen von Salzen; in der einen Reihe sind die beiden als
Hydratwasser aufgeführten Atome Wasser vertreten durch 2
Aequivalente Metalloxid,

$\text{St} + 2\text{MO}$. Allgemeine Formel der neutralen talgsauren
Salze.

In der andern Reihe ist nur 1 At. Wasser ersetzt durch 1 Aeq.
Metalloxid

$\text{St} + \begin{matrix} \text{MO} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$ } Formel der sauren talgsauren Salze.

Die Talgsäure zerlegt in der Kälte die kohlsäuren Alkalien
zur Hälfte, es entsteht doppelt kohlsäures und doppelt talg-
säures Alkali; in der Wärme wird die Kohlensäure vollständig
ausgetrieben.

Die neutralen talgsauren Alkalien sind in 10—20 Theilen heißem Wasser ohne Veränderung löslich, durch Zusatz von vielem Wasser zu einem aufgelösten neutralen talgsauren Alkali wird hingegen Zersetzung bewirkt, es scheidet sich saures Salz ab und die Flüssigkeit wird stark alkalisch, diese Zersetzung tritt theilweise beim Erkalten einer heißen Auflösung in wenig Wasser ein und sie nehmen in diesem Falle eine dicke brei- oder gallertartige Beschaffenheit an.

Die weingeistige Auflösung der sauren talgsauren Salze röthet die Lackmustinktur; setzt man dieser Flüssigkeit Wasser zu, so verschwindet die Röthung und sie nimmt wieder eine blaue Farbe an (*Chevreul*).

Alle löslichen talgsauren Alkalien zerlegen sich mit den Salzen der andern Metalloxide, indem theils saure, theils neutrale unlösliche talgsaure Verbindungen der letzteren gebildet werden.

Die verdünnten Mineralsäuren zerlegen die talgsauren Salze mit alkalischen Basen in der Wärme vollkommen unter Abscheidung reiner Talgsäure.

Talgsaures Ammoniumoxid.

Formel: $\bar{St}, 2AdH_4O$ (*Chevreul*). Das Talgsäurehydrat absorbiert ohne Abscheidung von Wasser 2 Aeq. Ammoniak im Gaszustande, es entsteht eine weiße feste geruchlose Verbindung, die in der Wärme Ammoniak verliert und zu saurem Salze wird; sie ist in ammoniakhaltigem heißem Wasser löslich, beim Abkühlen tritt Zersetzung ein, indem sich Kristalle von saurem talgsaurem Ammoniumoxid (\bar{St}, AdH_4O, aq) in perlmutterglänzenden Blättchen abscheiden.

Talgsaures Aethyloxid.

Formel: $\bar{St}, \left. \begin{matrix} AeO \\ aq \end{matrix} \right\}$ (*Redtenbacher*); $\bar{St}, 2AeO$ (*Lassaigne*). Beim Kochen und Erhitzen einer Auflösung von 1 Th. Talgsäurehydrat in 4 Th. Weingeist von 90 p. c. und 4 Th. Schwefelsäurehydrat scheidet sich nach 20—25 Minuten auf der Oberfläche der Flüssigkeit talgsaures Aethyloxid in Gestalt eines farblosen Oeles ab, welches beim Erkalten erstarrt. Durch fortgesetztes Schmelzen in zu erneuerndem heißen Wasser, bis alle saure Reaction verschwunden ist, erhält man es rein. Beim Sättigen einer Auflösung in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas scheidet sich saures talgsaures Aethyloxid ab (*Redtenbacher*).

Eigenschaften: Weiße, feste, dem gebleichten Wachse ähnliche Masse, geruch- und geschmacklos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, schmilzt bei 30—31°, siedet bei 165°, wobei es sich vollständig zersetzt. In Wasser unlöslich und beim Kochen damit unzersetzbar, löslich in Alkohol und daraus in feinen weißen seidenglänzenden Nadeln kristallisierbar, sehr löslich in Aether. Durch Kochen mit wässerigen Alkalien wird es zersetzt.

Talgsaures Methyloxid.

Formel: $\bar{St}, 2MeO$ (*Lassaigne*). *Darstellung*: 1 Theil Talgsäure, 2 Th. Methyloxidhydrat und 2 Th. concentrirte Schwefelsäure werden 30—40 Minuten lang im Sieden erhalten, wonach sich die Verbindung auf der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet.

Eigenschaften: Bei gewöhnlicher Temperatur stellt das talgsaure Methoxyd eine schwach gelbliche, halbdurchsichtige, kristallinische Masse dar, welche bei 85° schmilzt, leichter als Wasser und darin unlöslich ist; durch Alkalien wird es zersetzt.

Talgsaures Glycerioxyd, saures.

Formel: $\text{St}_2, \text{GlyO} + 2\text{aq}$ (Pelouze & J. L.).

Synonyme: Reiner Talg, Stearin.

Bestandtheil der meisten sogenannten Talgarten.

§. 181. *Darstellung:* Am leichtesten und reinsten erhält man diese Verbindung, wenn reiner Hammelstalg im Wasserbade geschmolzen und dann das 8- bis 10fache Volum Aether zugesetzt und dem Erkalten überlassen wird, wo die Flüssigkeit meistens zu einem festen Brei von Kristallen erstarrt; er wird ausgepresst und mit Aether ausgewaschen.

§. 182. *Eigenschaften:* Das erhaltene talgsaure Glycerioxyd stellt im trocknen Zustande weiße perlmutterglänzende, feine, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, welche sich weich aber nicht fettig anfühlen; es schmilzt bei 60 bis 62° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten eine feste, pulverisirbare, nichtkristallinische Masse darstellt. Das talgsaure Glycerioxyd löst sich nicht im Wasser, in 6—7 Theilen siedendem Alkohol, weniger leicht in wasserhaltigem. Bei dem Erkalten der alkoholischen Auflösung setzt sich beinahe alles Aufgelöste in weissen Flocken wieder ab. Siedender Aether löst die Verbindung in großer Menge, in der Kälte bleibt nur $\frac{1}{225}$ in Auflösung.

Für sich im leeren oder luftgefüllten Raume der Destillation unterworfen erhält man Zersetzungsprodukte des Glycerioxyds und im Destillate ein Gemenge von Margarinsäure mit Margaron.

Durch Salpetersäure erleidet das saure talgsaure Glycerioxyd eine ähnliche Zersetzung wie die Talgsäure und das Glycerioxyd für sich; mit concentrirter Schwefelsäure gemischt entsteht unter Färbung saures schwefelsaures Glycerioxyd unter Abscheidung der Talgsäure.

Das saure talgsaure Glycerioxyd besitzt schwach saure Eigenschaften, es zersetzt in der Kälte die löslichen kohlensauen Alkalien; eine Auflösung desselben in Aether, der man soviel Alkohol zusetzt bis sie anfängt sich zu trüben, wird sogleich klar, wenn eine weingeistige Auflösung von Kali damit gemischt wird; dampft man diese Flüssigkeit ab, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, in der sich feine nadelförmige Kristalle bilden. Zusatz von Säuren scheidet hieraus unverändertes saures talgsaures Glycerioxyd ab.

Mit kaustischen Alkalien bis zur Auflösung gekocht wird die Verbindung zersetzt, es entsteht talgsaures Alkali unter Abscheidung von Glycerioxydhydrat (Glycerin, Oelsüß). Aus 100 Theilen saurem talgsaurem Glycerioxyd, welches bei 44° schmolz, erhielt Chevreul 102,6 Talgsäurehydrat und Glycerioxydhydrat zusammen; das Gewicht des letzteren betrug 8 Theile. Die von Chevreul erhaltene Talgsäure schmolz bei 54° und enthielt alle noch eingemischte fremde Säuren. Wenn bei dieser Zersetzung 3 At. Wasser aufgenommen werden, wovon 2 At. von der

Hälfte der Talgssäure gebunden werden, und das dritte Atom sich mit Glyceryloxidhydrat vereinigt, so sollte man der Rechnung nach erhalten 102,3 an Gesamtgewicht aller Produkte und 7,9 Glyceryloxidhydrat.

Das aus Alkohol kristallisirte saure talgsaure Glyceryloxid hält auch nach langem Schmelzen Alkohol zurück (*Saussure*); es löst etwas Phosphor und Schwefel, reichlich die Benzoesäure auf; es ist in Holzgeist und Aceton und flüchtigen und fetten Oelen löslich.

Das talgsaure Glyceryloxid constituirt in Verbindung mit ölsaurem Glyceryloxid den festen Theil der Kakaobutter (*Pelouze & Boudet*).

Talgsaures Kali.

Saures. \bar{St}, KO, aq (*Chevreul*). *Darstellung*: Man vermischt die Lösung von 1 Theil neutralem talgsaurem Kali mit 1000 Theilen kaltem Wasser, wo sich saures talgsaures Kali niederschlägt, was nach dem Auswaschen und Trocknen durch Auflösung in siedendem Weingeist und Erkalten rein erhalten wird.

Eigenschaften: Weiße, perlgänzende, geruch- und geschmacklose, zart anzufühlende Blättchen, bei 100° weich werdend ohne zu schmelzen, sehr wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Weingeist und daraus ohne Veränderung kristallisirend. Seine Auflösung in Alkohol röthet nicht Lackmus und hat keine Wirkung auf Hämatin. Zusatz von wenig Wasser bewirkt bei ersterem eine saure, bei letzterem eine alkalische Reaction.

Die Einwirkung von heißem Wasser auf dieses Salz ist nicht minder bemerkenswerth; 1000 Th. siedendes Wasser bilden mit 1 Th. saurem talgsaurem Kali eine trübe, schleimige, milchähnliche Flüssigkeit, welche bei 75° durchscheinend und dünnflüssig, bei 67° durchscheinende Flocken und von $59 - 26^\circ$ perlmutterglänzende Blättchen fallen läßt. Nach dem völligen Erkalten besitzt die wässrige Flüssigkeit eine alkalische Reaction; hierbei zerlegen sich drei Atome saures Salz $3(\bar{St}, KO, aq)$ in 1 At. neutrales talgsaures Kali $\bar{St}, 2KO$, was sich löst, und in 1 At. doppelt talgsaures Kali $2\bar{St}, KO, 3aq$, was in der Lösung suspendirt bleibt. Beim Erkalten der Lösung des neutralen Salzes scheidet sich saures talgsaures Kali ab, indem die Hälfte seiner Basis im Wasser gelöst bleibt. Das nach dem Erkalten der Lösung des sauren talgsauren Kali's in siedendem Wasser erhaltene Gemenge von doppelt und saurem talgsaurem Kali enthält auf 100 Talgssäure 6,18 Kali, es schmilzt unter 100° und geseht bei 70 bis 71° zu einer durchscheinenden wachsähnlichen Masse, welche an siedendes Wasser durch weitere Zersetzung des beigemengten sauren talgsauren Kali's (\bar{St}, KO, aq) reines doppelt talgsaures Kali $2\bar{St}, KO, 3aq$ abgiebt, was auf 100 Säure 4,47 Kali enthält, in der Wärme zu einem farblosen Oele schmilzt, welches zu einer weißen mit Wasser aufschwellenden Masse erstarrt (*Chevreul*).

Siedender Aether entzieht dem sauren talgsauren Kali ein Drittel Talgssäure, neutrales Salz hinterlassend; seine Auflösung in Alkohol zerlegt sich durch Wasserzusatz ähnlich wie durch siedendes Wasser.

Neutrales. $\bar{St}, 2KO$ (*Chevreul*). *Darstellung*: Aus einer Auflösung von gleichen Theilen Talgssäure und Kalihydrat in 10 Th. heißem Wasser scheidet sich beim Erkalten neutrales talgsaures Kali in weißen undurchsichtigen Krümchen ab; durch Pressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in 18 Th. heißem Weingeist von $0,821$, Erkalten, Sammeln des Absatzes auf einem reinen Filter und Auswaschen mit kaltem Weingeist erhält man es rein.

Eigenschaften: Aus Weingeist kristallisirt stellt es glänzende, zart anzufühlende Nadeln, Schuppen und Blättchen dar, von schwach alkalischem Geschmack. Das trockne Salz absorbirt an feuchter Luft 10 p. c.

Wasser; es bildet mit 10 Theilen kaltem Wasser einen undurchsichtigen Schleim, der bei 99° schmilzt und beim Erkalten perlglänzend wird; löst sich in 25 Th. siedendem Wasser, leichter in alkalischem. Aus der siedend gesättigten alkalischen Lösung scheidet sich bei Zusatz von Chlorkalium alles neutrale talgsaure Kali in Gestalt eines undurchsichtigen Schleims ab, der zu einer festen Seife gesteht. Wird die alkalische heiss gesättigte Lösung mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt, so scheidet sich alle Talgssäure als neutrales talgsaures Natron in Gestalt einer nach dem Erkalten harten Seife ab.

Eine gesättigte Lösung des Salzes in 100 heissem Wasser wird beim Erkalten theilweise zersetzt, indem $\frac{1}{4}$ der Basis im Wasser gelöst bleibt und ein Gemenge von neutralem und saurem Salze auskristallisirt; bei mehr Wasser ist die Zersetzung des neutralen Salzes vollkommen, mit 1000 siedendem oder 5000 kaltem Wasser behandelt bleibt die Hälfte des Kali's in der Auflösung und alle Talgssäure als saures talgsaures Kali nach dem Erkalten ungelöst.

Das neutrale Salz löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist, nach dem Erkalten gallertartig erstarrend. Kochender Aether ist ohne Wirkung darauf (*Chevreul*).

Talgsaures Natron.

Saures. $\bar{\text{St}}$, NaO, aq (*Chevreul*). **Darstellung:** Eine Auflösung von 1 Th. neutralem talgsaurem Natron in 2000 Th. siedendem Wasser läßt man erkalten, sammelt und behandelt die gebildeten Kristalle wie bei der Darstellung des sauren talgsauren Kali's.

Eigenschaften wie die des sauren talgsauren Kali's.

Neutrales. Man verfährt mit 20 Th. Talgssäure, 13 Natron und 300 Wasser auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung des neutralen talgsauren Kali's.

Eigenschaften: Glänzende geruch- und geschmacklose Blättchen oder durchscheinende harte Seife, welche an feuchter Luft 7,5 p. c. Wasser anzieht; löst sich höchst wenig in kaltem Wasser und wird von heissem bei weitem weniger leicht zersetzt als das Kalisalz; giebt mit 10 Theilen Wasser eine dicke beinahe durchsichtige Lösung, die bei 62° zu einer weissen festen Masse gesteht; löst sich in 50 Th. heissem Wasser zu einer noch unter 100° filtrirbaren Flüssigkeit, welche mit 2000 Theilen Wasser versetzt saures talgsaures Natron in perlglänzenden Schuppen fallen läßt. Leicht und vollkommen in 20 Th. heissem Weingeist von 0,821 löslich, die gesättigte Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden, durch die Bildung glänzender Kristalle undurchsichtig werdenden Gallerte (Sternchen im Opöldok). Kochender Aether hat keine Wirkung auf das Salz (*Chevreul*).

Talgsauren Baryt $\bar{\text{St}}$, 2BaO, **talgsauren Strontian** $\bar{\text{St}}$, 2SrO, **talgsauren Kalk** $\bar{\text{St}}$, 2CaO, **talgsaures Bleioxid** $\bar{\text{St}}$, 2PbO erhält man als unlösliche, weisse, geschmacklose Niederschläge, durch Fällung von löslichen Kalk-, Baryt-, Strontian- und Blei-Salzen mit neutralem talgsaurem Kali oder Natron.

Basisch talgsaures Bleioxid, $\bar{\text{St}}$, 4PbO (*Chevreul*), entsteht durch Kochen von Talgssäure mit basisch essigsaurem Bleioxid oder bei Vermischung einer Auflösung von Talgssäure in Alkohol mit einer kochenden Lösung von basisch essigsaurem Bleioxid, und stellt eine bei 100° schmelzende, nach dem Erkalten durchsichtige Seife (Pflaster) dar.

Saures talgsaures Bleioxid bildet sich beim Zusammenschmelzen von 100 Talgssäure mit 21 Th. Bleioxid. Die Verbindung ist weiss, bei 100° schmelzbar, nach dem Erkalten durchscheinend, wird von siedendem Alkohol partiell in neutrales Salz, was zurückbleibt, und in freie Säure zersetzt.

Neutrales und saures talgsaures Bleioxid lösen sich beide in heißem Terpentinöl vollkommen auf, die Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

Ueber die Zusammensetzung der Margarin- und Talgsäure.

Nach den neuesten Untersuchungen der Margarin- und Talgsäure von *Varrentrapp*, *Redtenbacher*, *Bromeis* und *Stenhouse* ist die Zusammensetzung der ersteren:

			in 100 Theilen
68 At. Kohlenstoff	5197,58	—	75,92
136 — Wasserstoff	848,60	—	12,39
8 — Sauerstoff	800,00	—	11,69
<hr/>			
2 At. Margarinsäurehydrat	6846,18	—	100,00

Die Zusammensetzung der Talgsäure stimmt mit der folgenden aufs vollkommenste überein:

68 At. Kohlenstoff	5197,6	—	77,04
136 — Wasserstoff	848,6	—	12,58
7 — Sauerstoff	700,0	—	10,38
<hr/>			
1 At. Talgsäure	6746,2	—	100,00

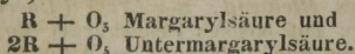
Die Margarinsäure verbindet sich mit Basen, indem von ihren Bestandtheilen sich die Elemente von 1 At. Wasser trennen, welches ersetzt wird durch 1 Aequivalent Basis; die Talgsäure vereinigt sich in ähnlicher Weise mit 2 Aeq. Basis.

Aus der Untersuchung der Silbersalze beider Säuren ergab sich für ihre Zusammensetzung im wasserfreien Zustande:

			Margarinsäure, wasserfrei.
68 At. Kohlenstoff	5197,6	—	78,50
132 — Wasserstoff	823,6	—	12,44
6 — Sauerstoff	600,0	—	9,06
<hr/>			
2 At. Margarinsäure	6621,2	—	100,00
			Talgsäure, wasserfrei.
68 At. Kohlenstoff	5197,6	—	79,70
132 — Wasserstoff	823,6	—	12,63
5 — Sauerstoff	500,0	—	7,67
<hr/>			
1 At. Talgsäure	6521,2	—	100,00

Vergleicht man den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt beider Säuren mit einander, so ergibt sich, daß sie einerlei Verhältniß beider Elemente enthalten, daß sie also nur insofern von einander abweichen, als ihr Sauerstoffgehalt ungleich ist. Als einbasische Säure betrachtet sind auf $34C + 66H$ in der Margarinsäure 3 Atome, auf $2(34C + 66H)$ sind in der Talgsäure 5 At. Sauerstoff enthalten.

Aus dieser Aehnlichkeit scheint sich ein sehr naher Zusammenhang zwischen beiden Säuren zu ergeben, sie lassen sich nemlich betrachten als Oxidationsstufen eines und desselben Radikals. Bezeichnen wir in der That die Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen $C_{34}H_{66}$ mit R und nennen wir dieses Radikal Margaryl, so ist



Diese Verhältnisse entsprechen den Oxidationsstufen des Schwefels, der Schwefelsäure und Unterschwefelsäure SO_3 und S_2O_3 .

Das Verhalten der Talgsäure gegen oxidirende Mittel, gegen Salpetersäure und Chromsäure, entfernen jeden Zweifel über diesen nahen Zusammenhang; es bedarf nur einer mehrere Minuten dauernden Einwirkung der Salpetersäure auf Talgsäure, um sie unter Entwicklung von Stickoxidgas in Margarinsäure überzuführen, dasselbe geschieht, wenn sie mit

einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali in concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird; es bedarf nur, wie obige Formeln ergeben, des Hinzutretens von 1 At. Sauerstoff, um die Talgsäure in Margarinsäure überzuführen. (Siehe Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. XXXV. S. 87.)

Das Verhalten der Talgsäure in der trocknen Destillation muß als ein neuer Beweis für die Richtigkeit der obigen Zusammensetzung angesehen werden.

Nach früheren Analysen von *Chevreul* ist die Zusammensetzung der beiden Säuren folgende:

Wasserfreie Margarinsäure.		Rechnung.	Versuch (<i>Chevreul</i>).
35 At. Kohlenstoff	2675,222	— 78,67	— 79,053
63 — Wasserstoff	405,583	— 12,26	— 12,010
3 — Sauerstoff	300,000	— 8,07	— 8,937
1 At. Margarinsäure	3380,805	— 100,00	— 100,000
Wasserfreie Talgsäure.		Rechnung.	Versuch (<i>Chevreul</i>).
70 At. Kohlenstoff	5350,444	— 79,963	— 80,145
134 — Wasserstoff	836,126	— 12,574	— 12,478
5 — Sauerstoff	500,000	— 7,630	— 7,377
1 At. Talgsäure	6686,570	— 100,000	— 100,000

In der Analyse des Stearins (talgsauren Glyceryloxids) sind von *Pelouze* und *J. L.* in 5 Analysen erhalten worden 75,981 bis 76,60 Kohlenstoff, ferner 12,24 bis 12,37 Wasserstoff. Diese Verhältnisse entsprechen einer Verbindung von 1 At. Untermargarylsäure ($C_{68}H_{132}O_3$), 1 At. Glyceryloxid (C_3H_4O) und 2 At. Wasser. Diese Formel giebt 76,43 Kohlenstoff, 12,30 Wasserstoff und 12,17 Sauerstoff. Das analysirte Stearin war übrigens nicht völlig rein, indem es bei seiner Verseifung Untermargarylsäure gab, die schon bei 64—65° schmolz.

Die Atomgewichte der wasserfreien Säuren sind von *Chevreul* abgeleitet aus der Wassermenge, welche sie im Zustande des Hydrates verlieren, wenn sie mit Bleioxid zusammengeschmolzen werden, sowie aus der Zusammensetzung der sauren und neutralen Salze, die sie mit den alkalischen Basen bilden. *Chevreul* fand, daß 0,500 Grm. Margarylsäure mit Bleioxid erwärmt 0,017 Grm. und eine gleiche Menge Untermargarylsäure ebensoviel verlor; nach diesen Bestimmungen besäßen sie gleiches Atomgewicht. Wenn man nun erwägt, daß ein Fehler von $\frac{1}{2}$ Milligramm Wasser mehr oder weniger das Atomgewicht dieser Säuren um $\frac{1}{34}$ erhöht oder erniedrigt, und daß es in Folge dieses Fehlers um das Gewicht eines Atoms Sauerstoff größer oder kleiner wird, so läßt sich diesen Bestimmungen kein unbedingtes Zutrauen schenken.

Zersetzungsprodukte der Margarin- und Talgsäure durch trockne Destillation.

Wenn man Margarin- oder Talgsäure der trocknen Destillation in Gefäßen unterwirft, die bis zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllt sind, so erhält man als erste Hälfte des Destillats eine feste Masse von blendender Weiße, deren Schmelzpunkt kaum um einen Grad niedriger, als der der Säuren vor der Destillation ist; die letzte Hälfte ist gewöhnlich weicher, sie ist von brennbaren Gasen begleitet, der Rückstand färbt sich zuletzt schwarz und nimmt eine theerartige Beschaffenheit an. Die Menge dieser Produkte ändert sich mit der Temperatur und der Schnelligkeit der Destillation; je langsamer die Destillation vor sich geht, je länger also die Einwirkung des Feuers dauert, desto weicher ist das erhaltene Destillat.

Aus der geringen Abnahme des Schmelzpunktes der destillirten Säuren schien hervorzugehen, daß diese Säuren zum großen Theil ohne Veränderung destillirbar seien, wiewohl *Chevreul* schon beobachtete, daß die Produkte dieser Destillationen sich in alkalischen Laugen nicht mehr

vollkommen lösen, sondern dafs ein Rückstand bleibt, welcher schmelzbar bei gewöhnlicher Temperatur, fast weifs und perlmutterglänzend ist.

Die Veränderungen, welche beide Säuren bei der trocknen Destillation erfahren, sind neuerdings von *Redtenbacher* und *Varrentrapp* einer genauen Untersuchung unterworfen worden.

Reine Talgsäure liefert ein festes weisses Destillat, was bei 69° besteht. Die Talgsäure wird hierbei zersetzt und in ein Gemenge von reiner Margarinsäure, welche bei 60°, und von einem nicht sauren kristallinischen Produkt, was bei 77° schmilzt, verwandelt. In alkalischen Laugen lösen sich beide zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit. Wird diese mit einer Auflösung von Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag gewaschen und nach dem Trocknen mit Aether in der Kälte behandelt, so läßt dieser reinen margarinsauren Kalk zurück, und löst eine flüssige und eine feste Materie auf, welche letztere beim Verdampfen des Aethers kristallisirt. Das flüssige Produkt ist ein Kohlenwasserstoff, das feste besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des von *Bussy* beschriebenen Margarons, es schmilzt bei 77°.

Wird Talgsäure mit dem vierten Theil ihres Gewichtes gebranntem Kalk destillirt, so erhält man ein festes oder weiches Produkt, was zum grössten Theil aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff und einem festen kristallinischen Körper besteht, sehr ähnlich dem ebenerwähnten in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung, allein abweichend davon in seinem Schmelzpunkt. Von anhängender Säure wird dieses Produkt durch Behandlung mit Kallauge in der Wärme, und von dem anhängenden öligen Kohlenwasserstoff durch Kristallisation aus Aether gereinigt. Werden die Produkte der Destillation der Margarinsäure und Talgsäure mit Wasser ausgekocht, so löst dieses keine bemerkliche Quantität davon auf, namentlich enthält das Destillat keine Spur Fettsäure.

Margaron.

Entdeckt von *Bussy*.

Entsteht als Produkt der Destillation der Margarin- und Talgsäure für sich, oder mit Kalk; kann ebenfalls aus Hammelstalg und Ochsentalg erhalten werden.

Das Margaron ist weifs, perlmutterglänzend, leicht zu pulvern, wird beim Reiben sehr elektrisch, schmilzt und verflüchtigt sich auf einem Platinblech ohne Rückstand, in einer Retorte der Destillation unterworfen wird es zersetzt und hinterläßt Kohle, löst sich in 50 Weingeist von 36° B., in 6½ absolutem und kristallisirt daraus beim Erkalten. Aether löst in der Wärme mehr wie ½ seines Gewichts; es ist löslich in starker Essigsäure, Terpentinöl und fetten Oelen, und läßt sich mit Camphor in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Durch Alkalien wird es nicht verändert, beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat wird es unter Schwärzung zersetzt, wird durch Salpetersäure wenig angegriffen, und durch Chlorgas, was davon absorbirt wird, in eine farblose dickflüssige Materie verwandelt.

Aus reiner Margarinsäure und reiner Talgsäure durch Destillation ohne Kalk dargestellt ist sein Schmelzpunkt 77° (*Redtenbacher*, *Varrentrapp*); aus reiner Margarinsäure und aus gewöhnlicher Talgsäure durch Destillation mit ¼ ihres Gewichts Kalk erhalten, schmilzt es ebenfalls bei 77° (*Bussy*). Aus reiner Talgsäure mit Kalk erhielt es *Redtenbacher* von 82° Schmelzpunkt, welcher durch zahlreiche Kristallisationen nicht erhöht werden konnte; *Bussy* erhielt es aus Talgsäure unter denselben Umständen bei 86° schmelzend. Diese Verschiedenheit zeigt offenbar an, dafs man hierbei Körper von ungleicher Zusammensetzung erhält, wiewohl sie sich in ihren übrigen Eigenschaften nicht von einander unterscheiden lassen.

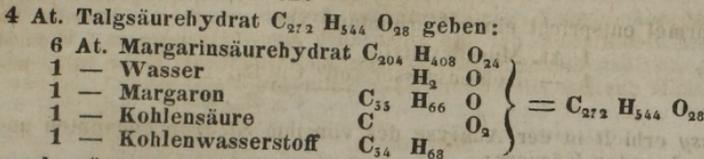
Das bei 77° schmelzende Margaron enthält nach *Bussy*, *Redtenbacher* und *Varrentrapp*:

	Bussy.	Redtenbacher.	Varrentrapp.
Kohlenstoff	83,34	— 83,18	— 82,98
Wasserstoff	13,51	— 13,82	— 13,78
Sauerstoff	3,15	— 3,00	— 3,24
	100,00	— 100,00	— 100,00

Auf diese Verhältnisse lassen sich zwei Formeln berechnen, welche die Bildungs- und Entstehungsweise dieser Körper gleich gut erklären. Nach der Formel $C_{53} H_{66} O$ entsteht das Margaron aus der wasserfreien Margarinsäure, von der sich die Elemente von 1 At. Kohlensäure trennen; sie giebt:

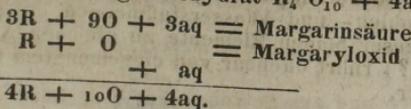
33 At. Kohlenstoff	2522,4	— 83,13
66 — Wasserstoff	411,8	— 13,57
1 — Sauerstoff	100,0	— 3,30
	3034,2	— 100,00

Es ist erwähnt worden, daß dieser Körper ebenfalls durch Destillation von reiner Talgsäure gebildet wird, indem diese in Margarinsäure übergeht. Während in einem Versuche *Chevreur's reine* Margarinsäure bei der Destillation nur $\frac{1}{2}$ p. c. einer in schwacher Kalilauge unlöslichen fetten Materie hinterließ, gab ihm eine Talgsäure-haltige Margarinsäure, welche bei $56,5^\circ$ schmolz, unter denselben Umständen 25 p. c. unreines Margaron. Die Bildung des Margarons nach obiger Formel läßt sich in folgender Weise versinnlichen:

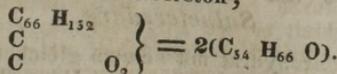


Hiernach würde man von 4 At. Talgsäurehydrat = 26984 erhalten müssen 3034 Margaron (nahe an $11\frac{1}{4}$ p. c.) und 276 Kohlensäure. Nach *Chevreur's* Versuchen erhält man aus 1000 Grm. Talgsäure bei der Destillation etwa 3 Grm. Kohlensäure, wonach 26984 Talgsäure liefern würden 81 Grm. Kohlensäure. Diefs ist nur $\frac{1}{5}$ der berechneten Quantität. *Chevreur* erhielt, wie erwähnt, 25 p. c. unreines Margaron, was aus nahe gleichen Gewichtstheilen reinem Margaron und Kohlenwasserstoff besteht.

Diese Erfahrung macht eine andere Bildungsweise und Constitution des Margarons nicht unzulässig; es ist denkbar, daß die Kohlensäure aus der Zersetzung des Margarons entsteht, in Folge welcher Kohle im Rückstande bleiben muß, und daß die Talgsäure bei ihrer Destillation in zwei Oxide des nemlichen Radikals, in Margarinsäure und in einen Körper $C_{54} H_{66} O$, den wir Margaryloxid nennen wollen, zerfällt. Bezeichnen wir $C_{54} H_{66}$ mit R, so werden 2 At. Talgsäurehydrat $R_4 O_{10} + 4aq$ zerfallen in

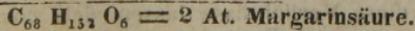
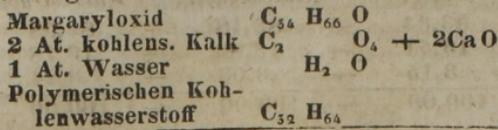


Zwei Atome Margaryloxid enthalten die Elemente von 1 At. Kohlensäure, 1 At. Kohle und Kohlenwasserstoff,



Die Zerlegung der Margarinsäure, mit oder ohne Kalk destillirt, erklärt sich hiernach eben so einfach.

2 At. Margarinsäure und 2 At. Kalk geben



Die Zusammensetzung des Margariloxids würde seyn:

34 At. Kohlenstoff	2598,8	—	83,55
66 — Wasserstoff	411,8	—	13,23
1 — Sauerstoff	100,0	—	3,22
	3110,6		100,00

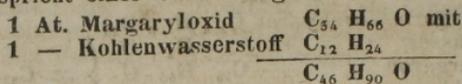
Die Zusammensetzung der von *Redtenbacher* aus reiner Talgsäure mit Kalk erhaltenen, bei 82° schmelzenden Materie wurde gefunden:

Kohlenstoff	83,77
Wasserstoff	13,81
Sauerstoff	2,42

entsprechend sehr nahe der Formel:

46 At. Kohlenstoff	3511,0	—	84,17
90 — Wasserstoff	561,6	—	13,44
1 — Sauerstoff	100,0	—	2,39
	4172,6		100,00

Diese Formel entspricht einer Verbindung von



Bussy erhielt in der Analyse des von ihm *Stearon* genannten und bei 86° schmelzenden Körpers:

Kohlenstoff	84,78
Wasserstoff	13,77
Sauerstoff	1,45

entsprechend der Formel:

			in 100 Th.
68 At. Kohlenstoff	5197,6	—	84,92
192 — Wasserstoff	823,6	—	13,45
1 — Sauerstoff	100,0	—	1,63
	6121,2		

Diese Verbindung ist durch die Formel $2R + O$ ($R = 34C + 66H$) ebenfalls ausdrückbar.

Der ölartige Körper, welcher in *Redtenbacher's* Versuchen bei dem Auskristallisiren des Margarons im Aether zurückblieb, gab bei der Analyse in 100 Theilen 85,15 Kohlenstoff, 14,08 bis 14,18 Wasserstoff (Verlust 0,77). Die Kohlen- und Wasserstoffmengen entsprechen sehr nahe einer Verbindung dieser beiden Elemente zu gleichen Aequivalenten. Der Verlust (Sauerstoff?) rührt offenbar von eingemengtem und nicht abcheidbarem Margaron her.

Zersetzungsprodukte der Talgsäure und Margarinsäure durch Salpetersäure.

Erhitzt man Talgsäurehydrat mit seinem gleichen Volum Salpetersäure von 32° B., so entstehen nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Produkte. Im Anfang bemerkt man, sobald die Mischung siedet, eine lebhafte Entwicklung von Stickoxidgas und salpetriger Säure. Läßt man die Mischung bei diesem Zeitpunkte erkalten, so scheint die Talgsäure keine

Veränderung erlitten zu haben, die Salpetersäure enthält keine bestimmte Menge einer fremden Substanz gelöst, und die darüber schwimmende erstarrte fette Säure ist fest und kristallinisch, allein ihr Schmelzpunkt ist bei weitem niedriger als wie der der Talgsäure. Wird diese fette Säure mit Wasser mehrmals umgeschmolzen, zwischen Papier nach dem Erstarren wohl ausgepresst und durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt, so zeigt sie alle Eigenschaften der Margarinsäure. Sie schmilzt bei 60° und besitzt in ihrem Hydrate, sowie in ihrem Silbersalze genau dieselbe Zusammensetzung wie die Margarinsäure.

Läfst man die Salpetersäure auf die aus Talgsäure erzeugte Margarinsäure, oder auf reine Margarinsäure lange einwirken, so löst sie sich nach und nach bei öfterer Erneuerung der Salpetersäure völlig auf. Die Auflösung enthält *Korksäure*, *Bernsteinsäure* und einen in Salpetersäure löslichen flüssigen ölarartigen Körper.

K o r k s ä u r e .

Formel der wasserfreien Säure: $C_8 H_{12} O_3$. Symb.: \overline{Su} .

Formel der kristallisirten Säure: $C_8 H_{12} O_3 + aq$. Symb.: $\overline{Su} + aq$ (*Bussy, Boussingault, Laurent, Bromeis*).

Entdeckt von *Brugnatelli* durch Behandlung des Korks mit Salpetersäure. Als Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure und Olivenöl, von *Laurent*, auf Talg- und Margarinsäure von *Bromeis*.

Darstellung. Dampft man die Auflösung der Talg- oder Margarinsäure in Salpetersäure bis zur Hälfte ab und läßt die Flüssigkeit ruhig erkalten, so erstarrt sie nach 24 Stunden zu einer beinahe festen Masse, die man auf einem Glasrichter durch Abspülen mit kaltem Wasser einer ersten Reinigung unterwirft. Durch Auspressen und Trocknen und mehrmaliges Umkristallisiren erhält man reines Korksäurehydrat.

Aus dem Kork und der Rinde (*le tissu de l'épiderme*) von Birken-, Kirschen- und Pflaumenbäumen erhält man die Korksäure auf gleiche Weise, wiewohl minder rein und gelblich gefärbt. Durch Behandlung mit Kohlenpulver oder einfacher durch Destillation der getrockneten Säure wird sie weiß erhalten.

Eigenschaften. Eine heifs gesättigte wässrige Auflösung von Korksäurehydrat gerinnt zu einem körnigen Brei von feinen körnigen Kristallen, welche nach dem Trocknen ein poröses, blendend weißes Pulver darstellen; aus verdünnter Salpetersäure kristallisirt sie in regelmässigen harten Körnern. In feuchtem, frisch aus Wasser kristallisirtem Zustande erhitzt, schmilzt sie bei 50 bis 54° (*Chevreul, Bromeis*), ihr Schmelzpunkt erhöht sich in dem Grade als das Wasser entfernt wird. An der Luft oder im luftleeren Raume getrocknet schmilzt sie zwischen 118 — 120°. Bei höheren Temperaturen destillirt sie ohne Veränderung in kleinen Tropfen zu einer Flüssigkeit über, welche beim Erkalten in langen eisartigen Nadeln erstarrt. Das Korksäurehydrat löst sich schwer in kaltem, in 1,87 siedendem Wasser, in 0,87 siedendem Alkohol, in 10 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Aether; es ist löslich in fetten und flüchtigen Oelen.

Korksäure Salze.

In den korksäuren Salzen ist das Hydratwasser der Säure ersetzt durch ein Aequivalent Metalloxyd.

Korksäures Aethyloxyd. \overline{Su} , AeO (*Laurent, Bromeis*.) Am einfachsten und reinsten erhält man diese Verbindung durch Sättigung einer Auflösung von Korksäure in warmem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas. Der Korksäureäther scheidet sich im Verlauf der Operation auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Durch Behandlung mit siedendem Wasser wird er von der freien Salzsäure und dem beigemengten Aethylchlorid, und durch Be-

rührung mit Chlorcalcium von dem anhängenden Wasser befreit (*Bromeis*). Man kann diese Verbindung ebenfalls durch Behandlung von Korksäure, Schwefelsäure und Alkohol darstellen (*Laurent*).

Das korksaure Aethyloxid ist farblos, sehr flüssig, ölarartig, von 1,003 spec. Gewicht, von schwachem Geruch und ranzigem unangenehmen Geschmack; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol, siedet bei 260° destillirt ohne Veränderung. Durch Salpetersäure, Schwefelsäure und weingeistige Kalilauge wird es zersetzt; die Korksäure bleibt hierbei unverändert. Chlor zerlegt das korksaure Aethyloxid, in der neuen Verbindung findet sich 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt durch 1 Aeq. Chlor (*Laurent*).

Korksaures Methyloxid. $\bar{S}u, MeO$ (*Laurent*). Darstellung und Eigenschaften wie die entsprechende Aethyloxidverbindung.

Die Salze der Korksäure mit alkalischen Basen sind in Wasser löslich.

Korksaures Ammoniak mit den Auflösungen von Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlormagnesium vermischt, giebt keinen Niederschlag; setzt man diesen Mischungen Alkohol zu, so entsteht ein Niederschlag von korksaurem Kalk, Baryt, Strontian, welcher frischgebildet durchscheinend ist (*Laurent, Bromeis*).

Aus den concentrirten Lösungen der löslichen korksauren Salze fallen Mineralsäuren Korksäurehydrat. *Korksaures Silberoxid*, $\bar{S}u, AgO$, ist ein weißes unauflösliches Pulver. Bleioxid bildet mit Korksäure ein neutrales und ein basisches Salz, $\bar{S}u, 3PbO$ (*Bromeis*).

Zersetzungsprodukte der korksauren Salze durch trockne Destillation.

Unterwirft man korksauren Kalk mit einem Ueberschuss von Kalk der trocknen Destillation, so erhält man unter andern Produkten mehrere flüssige ölarartige Körper, welche, bis zu 186° erwärmt, eine Flüssigkeit hinterlassen, die erst bei dieser Temperatur überdestillirt. Es ist in reinem Zustande farblos und flüssig bei $-12^{\circ} C.$, von stark aromatischem Geruch; es besitzt die merkwürdige Eigenschaft Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und zu einem weißen kristallinischen Körper zu erstarren, welcher Korksäurehydrat ist. Die nemliche Umwandlung erleidet es durch Salpetersäure. Nach *Boussingault*, seinem Entdecker, wird seine Zusammensetzung durch die Formel $C_8 H_{14} O$ ausgedrückt, welche mit dem spec. Gewicht seines Gases genau übereinstimmt. Korksäurehydrat und dieser flüssige Körper unterscheiden sich durch 3 Atome Sauerstoff von einander, welcher in dem ersteren mehr enthalten ist. Es ist bis jetzt nicht entschieden, ob dieser Körper als das Oxid oder die Wasserstoffverbindung eines besonderen Radikals zu betrachten ist. *Boussingault* vergleicht es mit dem Benzoylwasserstoff, seine Analyse gab übrigens anstatt 10,945 p. c. Wasserstoff, welche Quantität der Formel entspricht, nur 10,8 p. c., was es nicht unwahrscheinlich macht, daß diese Verbindung dem wasserfreien Acetyloxid entspricht.

Bernsteinsäure.

Formel der wasserfreien Säure: $C_4 H_4 O_3$. Symb.: \bar{S} .

Formel der sublimirten Säure: $2C_4 H_4 O_3 + aq.$ Symb.: $2\bar{S} + aq.$

Formel des Bernsteinsäurehydrats: $C_4 H_4 O_3 + aq.$ Symb.: $\bar{S} + aq.$

Synonyme: *Sal succini*, Bernsteinsalz.

Schon im 16ten Jahrhundert bekannt. In dem Bernstein fertig gebildet erhalten. Entsteht durch Oxidation von Talg- und Margarinsäure vermittelt Salpetersäure. In altem sehr sauer reagirendem *Ol. Cumini* erhielt

Chevalier (Journal de chim. med., Janv. 1828) durch Behandlung mit Bleioxid und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes eine in Wasser leicht lösliche, sublimirbare Säure, welche er für Bernsteinsäure hielt. Auch soll diese Säure nach *Unverdorben*, *Lecanu* und *Serbat* in dem Harze einiger Coniferen vorkommen.

§. 183. *Darstellung*: Die flüssigen Produkte der Destillation des Bernsteins werden mit den festen, die sich in den ersteren lösen, zusammengebracht und durch ein mit Wasser befeuchtetes Filtrum von dem beigemischtem brenzlichen Oele befreit, zur Kristallisation abgedampft. Die erhaltenen Kristalle (welche zum pharmaceutischen Gebrauche dienen) sind gelb gefärbt, sie werden zur weiteren Reinigung getrocknet und in einer zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllten Retorte einer raschen Destillation unterworfen. Im Anfange geht Wasser und ein bräunlich gefärbtes Oel über, später kommt farblose, kaum gelblich gefärbte Säure, zuletzt bleibt (von den beigemischten Unreinigkeiten) etwas Kohle. Die destillierte Säure wird zum zweitemale in Wasser umkristallisirt. (Man kann auch eine braun oder gelb gefärbte Säure durch Behandlung ihrer wässrigen Auflösung mit Kohle oder Chlorgas farblos und rein erhalten, oder man zerlegt ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoffsäure, in welchem Fall das Schwefelblei als Entfärbungsmittel dient.) Die bei der Darstellung der Korksäure aus Talg- oder Margarinsäure mit Salpetersäure erhaltene Mutterlauge enthält Bernsteinsäure, verunreinigt durch Korksäure. Sie wird mit dem erhaltenen Waschwasser der Korksäure bis zur Kristallisation abgedampft, die erhaltenen getrockneten Kristalle durch Behandlung mit kaltem Aether, welcher die Korksäure leicht, die Bernsteinsäure nur wenig löst, und durch Sublimation gereinigt.

§. 184. *Eigenschaften des Bernsteinsäurehydrats*: Es kristallisirt in geruch- und farblosen Blättern oder Tafeln, oder in dreiseitigen oder rechtwinklichen Prismen mit aufgesetzten Octaederflächen, von 1,55 spec. Gewicht. Es besitzt einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack und ist ohne Rückstand flüchtig. (Das gefärbte unreine Hydrat hinterläßt Kohle.) Unterwirft man es bei gelinder Wärme der Sublimation, so kristallisirt es in schneeweissen Nadeln, welche auf 2 Aeq. wasserfreie Säure nur 1 Aeq. Wasser enthalten. In einer Retorte wiederholt und zwar so lange destillirt, bis sich in dem Retortenhalse kein Wasser mehr verdichtet, erhält man es wasserfrei. Durch Kristallisation aus Wasser nimmt es das Wasser wieder auf. Das Hydrat löst sich in 2 Theilen kochendem und 5 Theilen kaltem Wasser, es ist löslich in Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 180° und verliert bei 140° (Temperatur, bei welcher es sublimirt) die Hälfte seines Wassergehalts, es siedet bei 235° (*D'Arcet*). Die sublimirte Säure schmilzt bei 160° und siedet bei 242° . Die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250° (*D'Arcet*). Die wasserfreie Säure löst sich leichter in Alkohol und Aether als das Hydrat. Durch Chlor und Salpetersäure erleidet das Bernsteinsäurehydrat keine bemerkliche Veränderung. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man Koh-

lensäure und Essigsäure (?). Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man Oxalsäure.

Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernstein-säurehydrat, so verbinden sich beide, es entsteht Schwefelsäurehydrat und eine neue Säure, deren Bleisalz nach der Formel $C_8 H_4 S_2 O_{10} + 4PbO$, das Barytsalz nach der Formel $C_8 H_4 S_2 O_{10} + \begin{matrix} 2BaO \\ aq \end{matrix}$ zusammengesetzt ist. Die Säure in diesen Salzen ist hiernach entstanden, indem bei der Vereinigung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Bernsteinsäure $C_8 H_6 O_5$ die Bestandtheile von einem Atom Wasser ersetzbar geworden sind durch Bleioxid.

Prüfung auf ihre Reinheit: Die officinelle Bernsteinsäure muß die angegebenen Eigenschaften besitzen; sie muß sich beim Erhitzen unter weissen reizenden Dämpfen, bis auf eine geringe Spur Kohliges (von Bernsteinöl herrührend), vollständig verflüchtigen, mit Kalk oder Kali zusammengerieben darf sie kein Ammoniak entwickeln. Die concentrirte wässerige Lösung darf, mit wenig Kali oder Chlorkalium versetzt, keinen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) bilden, mit Chlorcalcium darf sie ebenfalls keinen Niederschlag (klee- oder schwefelsauren Kalk) geben, noch den salpetersauren Baryt fällen. Zum medicinischen Gebrauch darf die Bernsteinsäure nicht völlig von Bernsteinöl befreit seyn, indem ihre Wirksamkeit mit von diesem abhängt; doch darf auch nicht zu viel damit vermengt seyn; sie muß den Gehalt desselben durch den Geruch zu erkennen geben, übrigens aber fast weifs oder nur gelb, nicht braun gefärbt seyn.

Anwendung: Die Bernsteinsäure wird innerlich in Pulverform und in Lösungen gegeben, sie darf, wenn sie als freie Säure wirken soll, nicht mit Basen in Verbindung kommen.

Succinamid.

Wenn man bernsteinsaures Aethyloxid in einem verschleissbaren Gefässe mit seinem doppelten Volum concentrirtem wässerigen Ammoniak übergießt und eine Zeitlang sich selbst überläßt, so verwandelt sich der Bernsteinäther in ein Haufwerk von blendendweissen körnigen Kristallen, welche mit Wasser gewaschen reines Succinamid darstellen. Das Succinamid ist schwer in kaltem Wasser löslich, leichter in heissem und krystallisirt aus letzterer Lösung in undurchsichtigen, weissen, harten Kristallen, die Auflösung ist ohne Wirkung auf Metallsalze. Aetzende Alkalien entwickeln daraus Ammoniak. Beim Erhitzen für sich schmilzt es, entwickelt Ammoniak und einen krystallinischen Körper, im Rückstand bleibt Kohle. Die Analyse dieses Körpers gab 41 p. c. Kohlenstoff, 24 p. c. Stickstoff, 7,84 Wasserstoff, 37,16 Sauerstoff, genau entsprechend der Formel $C_4 H_4 O_2 + N_2 H_4$ oder dem bernsteinsauren Ammoniumoxid minus 2 At. Wasser. Man hätte hiernach die Formel $C_4 H_4 O_2$ als das Radikal der Bernsteinsäure zu betrachten. Ob die in dem Folgenden als Bisuccinamid beschriebenen Verbindungen dieses Radikal noch enthalten, ist nicht entschieden.

Bisuccinamid.

Erwärmt man wasserfreie Bernsteinsäure in trockenem Ammoniakgas, so schmilzt sie unter Erhöhung der Temperatur, man beobachtet eine Abscheidung von Wasser, und die Bildung eines blendend weissen, in Rhomben sublimirenden Körpers, welchen D'Arcet, der ihn entdeckte, *Succinamid* nennt. Die Analyse desselben führte zu der Formel $C_8 H_6 O_4 + N_2 H_4$, welche zeigt, dafs sich von der als wasserfrei betrachteten Säure 1 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff, sowie 1 Aeq. Wasserstoff von dem Ammoniak getrennt haben. Das Bisuccinamid ist in Aether wenig löslich,

leichter in Alkohol, es kristallisirt aus diesen Auflösungen in regelmässigen Kristallen. Durch Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es schwierig Ammoniak.

Löst man diesen Körper in Wasser auf und läßt die Flüssigkeit an der Luft verdampfen, so erhält man daraus schöne farblose, durchsichtige rhomboedrische Kristalle, verschieden in ihrer Zusammensetzung von dem Succinamid durch zwei Atome Wasser, welche mehr darin vorhanden sind, $C_8 H_6 O_5 + N_2 H_3 O$ oder $C_8 H_{14} N_2 O_6$. Die Auflösung dieser Verbindung ist ohne Wirkung auf Metallsalze. Bleisalze werden namentlich nicht dadurch gefällt.

Bernsteinsaure Salze.

Ueber die Constitution der bernsteinsauren Salze herrscht einige Unsicherheit. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist in den Salzen der Bernsteinsäure das Hydratwasser derselben vertreten durch ein Aequivalent Metalloxyd, $\bar{S} + MO$; allein neuere Untersuchungen von *Fehling* scheinen zu beweisen, daß die Bernsteinsäure eine dreibasische Säure ist, zusammengesetzt nach der Formel $C_8 H_6 O_5 + 3aq$. Die Analyse des bei 220° getrockneten basisch bernsteinsauren Bleioxyds führte ihn nemlich zur Formel $C_8 H_6 O_5 + 3PbO$, in welcher also noch ein Atom der seither als wasserfrei angenommenen Säure vertreten ist durch 1 At. Bleioxyd. Nach *Fehling* ist die Constitution der Bernsteinsäureverbindungen folgende:

$C_8 H_6 O_5 + AdH_2 O$ (kristallisirtes Succinamid, ähnlich dem metaphosphorsäuren Ammoniak).

$C_8 H_6 O_5 + 3PbO$ basisches Bleisalz.

$C_8 H_6 O_5 + \frac{2PbO}{aq}$ } gewöhnliches Bleisalz.

$C_8 H_6 O_5 + \frac{2AdH_2 O}{aq}$ } Ammoniaksalz.

$C_8 H_6 O_5 + \frac{2AgO}{aq}$ } Silbersalz.

Durch trockne Destillation werden alle bernsteinsauren Salze mit metallischer Basis zersetzt.

Bernsteinsaures Ammoniak (*Ammoniacum succinicum*).

Synonyme: Bernsteinsäurehaltiger Hirschhorngeist (Spiritus seu Liquor cornu Cervi succinatus, Liquor Ammonii succinici, Liquor Succinatis ammonici, Succinas Ammoniae liquidus).

Diese Verbindung wurde bereits im 17ten Jahrhundert als Arzneimittel eingeführt.

§. 185. Das flüssige, zum medicinischen Gebrauche bestimmte, bernsteinsaure Ammoniak erhält man durch Neutralisiren der Bernsteinsäure mit Hirschhorngeist. Man erwärmt das Gemenge gelinde zur leichtern Entwicklung der Kohlensäure. Die Bernsteinsäure darf in keinem Fall vorherrschen. Zu diesem Mittel soll immer das durch trockne Destillation thierischer Theile erhaltene flüssige, brenzliche, kohlen-säure Ammoniak genommen werden; dieses durch sogenanntes künstliches zu ersetzen, ist unrecht. Die preussische Pharmacopöe läßt 1 Theil Bernsteinsäure in 8 Th. Wasser lösen und die Flüssigkeit mit trocknem Hirschhornsalz neutralisiren. Ist wohl auch ein anderes Produkt?

— Die *Eigenschaften* dieser Flüssigkeit sind: Sie ist hell weingelb, riecht nach Bernstein- oder Hirschhorn-Oel, schmeckt salzig und brenzlich. Reines bernsteinsaures Ammoniumoxyd erhält man durch Neutralisation der farblosen reinen Säure mit ätzen-

dem oder kohlenurem Ammoniak. Die neutrale Auflösung wird beim Abdampfen sauer und liefert luftbeständige, sublimirbare Kristalle. Neutrales bernsteinsäures Ammoniak dient in der Analyse zur Scheidung des Eisenoxids von Manganoxidul und andern Metalloxiden; Bedingung zur vollkommenen Scheidung ist, dafs das Fällungsmittel und die zu fällende Flüssigkeit keine freie Säure enthalten, weil man sonst als Niederschlag ein bernsteinsäures Eisenoxid erhält, was sich beim Auswaschen wieder löst. Salpetersaures Natron hindert die Fällung des bernsteinsäuren Eisenoxids.

Prüfung auf Reinheit und Güte: Das flüssige bernsteinsäure Ammoniak mufs klar, nicht zu stark gefärbt und neutral seyn. (Wenn Ammoniak sehr wenig vorherrscht, so ist dieses kein Fehler.) Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, darf es nicht den Geruch nach Essig- oder Salzsäure entwickeln. Weinsäure darf damit keinen Weinstein bilden; eben so wenig darf Kali, wenn die Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt ist, Weinstein bilden; salzsaures Eisenoxid mufs einen braunrothen Niederschlag bilden, essigsaures Bleioxid einen weissen, der auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwinden mufs; *Tuchen.* Beim Abdampfen mufs sich alles bis auf eine Spur Kohle verflüchtigen.

Medicinische Anwendung: Als Tropfen oder in Mixturen. Wird durch die meisten Säuren und Basen, sowie durch viele Salze zersetzt, soll daher mit diesen Substanzen nicht vermischt gegeben werden.

Bernsteinsäures Aethyloxid, S, AeO (D'Arcet). Bei der Sättigung einer Auflösung von Bernsteinsäurehydrat mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bei Zusatz von Wasser reines bernsteinsäures Aethyloxid ab, was man durch Waschen mit Wasser etc. reinigt. Es stellt eine farblose, ölarlige, leichtflüssige Flüssigkeit dar von 1,036 spec. Gewicht in flüssigem und 6,06 im Gaszustande, sie besitzt einen scharfen brennenden Geschmack und einen schwachen aromatischen Geruch, sie siedet bei 214° (*D'Arcet*). Durch Chlor und flüssiges Ammoniak wird dieser Aether zersetzt; mit letzterem soll sich nach *D'Arcet* eine weisse, dem Oxamethan ähnliche kristallinische Materie bilden.

Die bernsteinsäuren fixen Alkalien sind leicht löslich, kristallisirbar, die Verbindungen der Säure mit alkalischen Erden sind schwerer löslich. Mit Bleioxid bildet die Bernsteinsäure ein (sog.) neutrales S, PbO und ein basisches Salz, beide unlöslich in neutralen Flüssigkeiten; mit Silberoxid ein weisses kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, S, AgO. Zinksalze werden durch bernsteinsäures Ammoniak gefällt; in Mangan-, Kupfer-, Kobaltoxidul-, Nickelsalzen bringen bernsteinsäure Alkalien keinen Niederschlag hervor.

Die mit Ammoniak neutralisirte wasserfreie Säure *D'Arcet's* fällt nicht die Bleisalze.

Succinon.

Unterwirft man bernsteinsäuren Kalk oder ein Gemenge von Bernsteinsäure mit Kalk der trocknen Destillation, so erhält man ein braungefärbtes Liquidum, welches bei wiederholten Destillationen seinen empyreumatischen Geruch verliert und farblos wird. Man erhält als Ausbeute etwa $\frac{2}{1000}$ von dem Gewicht des Kalksalzes von diesem Körper. In einer Analyse erhielt *D'Arcet* 79,31 Kohlenstoff, 8,27 Wasserstoff, 12,42 Sauerstoff, in einer andern 80,41 Kohlenstoff, 9,53 Wasserstoff, 10,06 Sauerstoff, Resultate, die im Wasserstoffgehalte nicht vereinbar sind.

Anhang zu Bernsteinsäure.

Bernstein.

Syn.: Agtstein, Succinum, Ambra flava, Electrum.

Ueber den Ursprung dieses merkwürdigen, schon im höchsten Alterthum bekannten Körpers hat man nur Vermuthungen. Gewöhnlich hält man den Bernstein für einen ursprünglich flüssigen, später verhärteten Balsam. Die Entstehung der Bernsteinsäure aus fetten Säuren macht es nicht unwahrscheinlich, daß er ein durch einen langen Verwesungsprocess verändertes Wachs oder ein ursprünglich den Fetten ähnlicher Körper ist.

Man findet ihn vorzüglich im eigentlichen Preußen an den Küsten der Ostsee, theils im aufgeschwemmten Lande, theils im Meere. Er wird aus ersterem durch Bergbau gewonnen, oder aus dem Meere mit Netzen gefischt. Nach Stürmen im Spätherbste wird er an dem Ufer des Meeres aufgesucht, wo er sich in Seepflanzen (Seetangen) eingewickelt findet. Beim bergmännischen Betriebe findet man gewöhnlich unter einer Sandschicht ein Lehmlager, die beide keinen Bernstein führen, unter dem Lehm stößt man auf Schichten fossilen Holzes, in deren Nähe der Bernstein vorkommt, begleitet von Schwefelkies und Alaunerzen.

Man hält den Bernstein für ein von gewissen Coniferen abstammendes Baumharz, welche den Früchten und Zapfen nach, die man aufgefunden hat, nicht mehr existiren. In dem Bernstein finden sich verschiedene Insectenarten, namentlich mehrere Gattungen von Spinnen (*Archaea paradoxa*), von denen keine Species mehr lebend angetroffen wird. Nur ein einziges, den jetzt lebenden ähnliches Insect ist bis jetzt im Bernstein entdeckt worden (*Lepisma saccharinum*), welches aus Amerika stammt. Von den andern untergegangenen Gattungen von Insecten finden sich ähnliche in Neuhoiland und Brasilien.

Außer an der Küste der Ostsee hat man Bernstein in der Nähe von London in Kieslagern, in einem Thonlager bei Paris (*Becquerel*), an der seeländischen Küste, im Schieferthon in Frankreich, begleitet von bituminösem Holze, in Steinkohlen, ferner im Hennegau, Schweden, Polen, Italien, Sicilien, Spanien, in Sibirien und in Nordamerika angetroffen.

§. 186. Der Bernstein ist hart, spröde, von muschligem Bruch und glänzend glatter Oberfläche, die Stücke sind von sehr ungleicher Gröfse, farblos, gelb, gelbbraun, milchweiß, halbdurchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig, von 1,065—1,070 spec. Gewicht, er ist geschmacklos, geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur, verbreitet beim Schmelzen einen ganz eigenthümlichen angenehmen aromatischen Geruch. Durch Reiben mit Wollenzeug wird er negativ elektrisch, eine Eigenschaft, die schon den Griechen bekannt war; der griechische Name *ηλεκτρον* wurde ihm von seiner Farbe gegeben. Der Bernstein wird bei 280—290° vollkommen flüßig, wobei er eine Zersetzung und eine Aenderung in seinen Eigenschaften erleidet.

In Wasser ist der Bernstein unlöslich, Alkohol damit in Berührung färbt sich gelb und zieht etwas Bernsteinsäure und ein gelbes weiches Harz aus. Durch Salpetersäure wird er zuerst in ein gelbes Harz verwandelt, was sich bei längerer Behandlung darin auflöst. Flüchtige und fette Oele lösen davon in gewöhnlichem Zustande nur wenig auf. In

kochendem Leinöl wird er weich und biegsam; trüber und wolkiger Bernstein wird hierbei häufig durchscheinend oder halbdurchsichtig.

Nach *Berzelius* enthält der Bernstein ein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze und seiner Hauptmasse nach einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen eigenthümlichen bituminösen Stoff. Durch die erwähnten Lösungsmittel verliert der Bernstein 10—12 p. c. von seinem Gewichte, der Rückstand (*Bernsteinbitumen*) schmilzt an der Luft erhitzt mit dem Geruch nach verbranntem Fett, in verschlossenen Gefäßen fließt er zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, welche durchsichtig wie Colophonium, leicht pulverisirbar und beim Reiben höchst elektrisch ist. Bei diesem Schmelzen geht ein gelbes flüchtiges Oel über, das anfänglich nach Wachsöl, zuletzt nach Bernsteinöl riecht. Von dem geschmolzenen Bernsteinbitumen löst sich ein sehr kleiner Theil in Alkohol, eine größere Menge in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Wenn es nicht hinreichend geschmolzen ist, bleibt bei Anwendung der letzteren eine weiche elastische Masse zurück. Bernsteinpulver löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure nach *Unverdorben* mit brauner Farbe, die Auflösung wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag enthält chemisch gebundene Schwefelsäure. *Hünefeldt* (*Schweigg. Jahrb. f. Chem. u. Phys. IX.*) fand, daß Chlorwasserstoffsäure aus Bernstein neben Bernsteinsäure eine der Honigsteinsäure sehr ähnliche Säure auszog.

Beim Schmelzen des Bernsteinbitumens mit Kalihydrat erhält man unter Verflüchtigung eines brenzlichen Oels eine feste Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Die alkalische Lösung enthält nur dann Bernsteinsäure, wenn die vorhergegangene Behandlung mit Aether und Alkohol unvollständig war; sie giebt mit Säuren vermischt einen schleimigen Niederschlag, der beim Schmelzen Wasser abgiebt und zu einem harten, durchscheinenden, dunkelgelben Harze zusammenschmilzt, was wenig in Alkohol, in größerer Menge in Aether, vollkommen in flüchtigen Oelen löslich ist.

Trockne Destillation des Bernsteins.

Man füllt eine Retorte, kupferne oder eiserne Blase mit gläsernem Helm versehen, bis $\frac{3}{4}$ mit Bernstein an, lutirt eine, mit pneumatischer Röhre versehene Vorlage an, oder legt eine gewöhnliche unlutirt vor, und giebt nach und nach verstärktes Feuer, bis zum Schmelzen des Inhalts, erhält dasselbe mächtig stark, bis der Bernstein nicht mehr schäumt, sondern mit einer spiegelnden Fläche fließt, läßt dann erkalten. Auch dient zweckmäßig ein kupferner Cylinder, der einen durchlöchernten Boden hat, und unter welchem ein sich in eine lange weite Röhre endigender Trichter befestigt ist. Man setzt den mit Bernstein gefüllten Cylinder in einen Windofen, dessen Rost und Boden eine Oeffnung haben, durch welche die Röhre geht, die in ein Gefäß mit Wasser taucht, setzt einen Helm auf mit einer unlutirten Vorlage, und umgiebt den Cylinder mit Kohlen. Der Bernstein schmilzt, geht durch die Oeffnungen des Bodens und die Röhre in das untergesetzte Gefäß. Bernsteinsäure und Oel sublimiren und destilliren größtentheils über. Der geschmolzene und erkaltete Rückstand (*Colophonium succini*) dient zur Darstellung des Bernsteinfirnisses, den man durch Auflösung desselben in Terpentinöl unter Zusatz von $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Bernsteins Leinölfirnis erhält. Gewöhnlich wird der Bernsteinfirnis auf die Weise bereitet, daß man von dem Destillirgefäß, worin der Bernstein geschmolzen worden ist, den Helm abnimmt, den flüssigen Bernstein etwas abkühlen läßt, sodann das vorher zum Sieden erhitzte Leinöl und zuletzt in kleinen Portionen das Terpentinöl unter beständigem Umrühren der flüssigen Masse zusetzt. Bei diesem Verfahren bleibt kein Rückstand.

Bei der Destillation des Bernsteins geht mit der Bernsteinsäure ein flüchtiges Oel und, wenn keine Säure mehr kommt, ein gelber wachs-

ähnlicher Körper über, welcher, von der anhängenden Säure und dem Oele gereinigt, gelbe glimmerartige Blättchen bildet, die weder in Wasser, noch in Alkohol, sehr wenig in Aether löslich sind, sie schmelzen bei 80 bis 100° und hinterlassen beim starken Erhitzen Kohle (*Vogel's* Bernsteinamphor).

Bernsteinöl (*Ol. Succini*), wird bei der Bereitung der Bernsteinsäure erhalten. Im rohen Zustande dunkelbraun, ins Grünliche, von starkem unangenehmem Geruch. — Durch vorsichtige Rectification desselben mit frischgeglühter Holzkohle wird es gereinigt. Das rectificirte ist blafs gelb, fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und scharfem brenzlich ätherischem Geschmack; reagirt sauer, wird an der Luft braun und dickflüssig. Ist wahrscheinlich stark kreosothaltig. — Wird innerlich als Oelzucker, oder in Weingeist und Aether gelöst gegeben. Ist Bestandtheil der *Aqua Luciae* (*Eau de Luce*). Ein milchiges Gemenge aus 1 Theil reinem Bernsteinöl in 24 Th. Alkohol gelöst, und 96 Th. Salmiakgeist. — Dient als belebendes Mittel zum Riechen, bei Ohnmachten u. s. w. — Mit Salpetersäure bildet es ein orangefarbenes Harz, *künstlichen Bisam* (*Moschus artificialis*). Er wird bereitet, indem 1 Theil reines rectificirtes Bernsteinöl mit 3 Theilen mäfsig concentrirter Salpetersäure in einer geräumigen, gläsernen oder steinzeugenen Reibschale gemischt werden. Es entsteht Erhitzung und Aufblähen, und es bildet sich ein orangegelbes, weiches, zähes Harz (vergl. auch die Wirkung der Salpetersäure auf Kreosot, welches mit Wasser wohl ausgewaschen wird. Dieses hat einen eigenthümlichen bisamartigen Geruch. — Ein Theil hievon in 8 Theilen Alkohol gelöst, liefert die *künstliche Bisamtinktur* (*Tinct. Moschi artificialis*). — Beide sind officinell.

O e l s ä u r e .

Formel: s. S. 368.

In vorwaltender Menge in den flüssigen, fetten, nicht trocknenden Oelen, in geringerer in den Schmalz- und Talgarten, in der Gallé des Menschen (*L. Gmelin*), im alten Käse und in den Kockelskörnern. In den fetten, an der Luft sich verharzenden Oelen ist nach *Pelouze* und *Boudet* eine besondere in ihren Eigenschaften abweichende Oelsäure enthalten.

§. 187. *Darstellung aus Mandelöl*: Die aus Mandelölseife durch Zersetzung mit einer Säure erhaltene fette Säure wird mit ihrem halben Gewichte feingeriebenem Bleioxid mehrere Stunden lang im Wasserbade digerirt, das Gemenge mit seinem doppelten Volum Aether gemischt und in der Kälte 24 Stunden lang stehen gelassen. Es entsteht hierbei unlösliches margarinsaures Bleioxid und saures ölsaures Bleioxid, was sich im Aether löst. Die letztere Auflösung wird nun mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, die sich mit dem Aether als klare ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Der Aether wird durch Verdampfen entfernt, die erhaltene Säure mit Alkali zu einer Seife vereinigt, der erhaltene Seifenleim,

unter Zusatz von etwas kohlenurem Natron, mit Kochsalz vermischt, wo sich auf der Oberfläche ölsäures Natron abscheidet, was man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen von allen im Wasser löslichen färbenden Substanzen reinigt. Zuletzt wird die reine farblose Natronseife durch Weinsäure zerlegt, wo sich kaum gefärbtes Oelsäurehydrat abscheidet, welches man durch Waschen mit siedendem Wasser von anhängender Säure, und durch Erwärmung im Wasserbade von anhängendem Wasser befreit. Ganz auf gleiche Weise verfährt man bei der Darstellung der Oelsäure aus der rohen Oelsäure, welche bei der Fabrikation der Stearinsäurekerzen abfällt, sowie mit der Oelsäure, welche in dem Alkohol gelöst bleibt, in welchem man die aus Olivenöl-, Menschenfett- etc. Seifen durch eine Säure abgeschiedenen fetten Säuren bei Siedhitze gelöst und dem Erkalten überlassen hat.

§. 188. *Eigenschaften*: Farbloses oder gelblichgefärbtes, Lackmus stark röthendes Oel von schwachem Geruch und scharfem Geschmack, leichter als Wasser, bei einigen Graden unter 0° zu einer aus Nadeln bestehenden Masse bestehend. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Weingeist von 0,822, mit Talg- und Margarinsäure, fetten und flüchtigen Oelen in allen Verhältnissen.

Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich das Oelsäurehydrat mit Schwefelsäure nicht ohne Färbung mischen, welche beim Erwärmen zunimmt. Giebt durch Salpetersäure Korksäure und eine Reihe von andern Zersetzungsprodukten, *keine Kleesäure*.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure in Berührung verwandelt sich die Oelsäure in Elaidinsäure; s. diesen Körper.

Oelsäure Salze.

§. 189. Die Oelsäure zersetzt die kohlenurenen Alkalien und theilweise viele andere Salze, mit deren Basen sie unlösliche Verbindungen eingeht. Die ölsäuren Salze sind weich oder mäsig fest, schwierig in der Wärme zu einem Oele schmelzbar, seifenartig, in Alkohol leichter als in Wasser löslich.

Oelsäures Ammoniumoxid. Mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht bildet die Oelsäure eine gallertartige, in kaltem Wasser lösliche Masse. (*Chevreul*.)

Oelsäures Aethyloxid. *Darstellung*: 2 Theile Oelsäure, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol werden mehrere Stunden lang der Siedhitze nahe erhalten, der Rückstand in der Retorte wird alsdann mit siedendem Wasser bis zur Entfernung aller freien Schwefelsäure und sodann mit schwacher Kalilauge behandelt; durch letztere wird die freie Oelsäure hinweggenommen. Durch Stehenlassen über Chlorcalcium befreit man das neutrale ölsäure Aethyloxid von anhängendem Wasser.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose, ölarartige Flüssigkeit von 0,871 spec. Gewicht bei 18°, siedet und destillirt bei einer hohen Temperatur

ohne Veränderung, unzersetzbar durch wässerige Alkalien, leicht und schnell durch eine alkoholische Auflösung von Kalihydrat, wobei sich ölsaures Kali und Alkohol bildet.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul in Berührung verwandelt sich das ölsaure Aethyloxid in elaidinsaures Aethyloxid. (*Laurent.*)

Oelsaures Methylloxid. Flüssigkeit von derselben Beschaffenheit und ähnlichem Verhalten wie die vorhergehende Verbindung; spec. Gewicht bei 18° 0,879. (*Laurent.*)

Oelsaures Glyceryloxid.

Synon.: Olein. Formel und Zusammensetzung im reinsten Zustande unbekannt.

Bestandtheil der fetten Oele und der meisten in der organischen Natur vorkommenden Fettarten.

Darstellung: Die meisten fetten Oele sind Gemenge von talg- oder margarinsaurem Glyceryloxid mit ölsaurem Glyceryloxid, bei starker Kälte scheiden sich die beiden ersteren in festem Zustande ab, beim Pressen in niedriger Temperatur fließt ölsaures Glyceryloxid aus, aber in diesem Zustande ist es niemals rein.

Bei Schmalz- und Talgarten ist es besser sie mit kochendem Alkohol zu behandeln, aus dem sich beim Erkalten fast alle kristallisirbare Materie absetzt, während die ölsaure Verbindung gelöst bleibt. Wenn diese Auflösung abdestillirt, mit Wasser gemischt und eine Zeitlang im Sieden erhalten wird, so nimmt dieses riechende und färbende Substanzen auf und das sich abscheidende Oel kann als rein betrachtet werden, wenn es bei starken Kältegraden keine feste Substanz mehr absetzt. Nach *Kerwyk* erhält man aus Olivenöl das reinste ölsaure Glyceryloxid, wenn man 2 Theile reines Olivenöl mit einem Theil einer mächtig starken Natronlauge vermischt und unter öfterem Umschütteln des Gemisches 24 Stunden in Berührung läßt. Zur Scheidung der gebildeten festen Seife von dem unverseiften Oel setzt man schwachen Weingeist hinzu und erhitzt; indem sie sich auflöst scheidet sich das Olein auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nach dem Abgießen unterwirft man es einer zweiten Behandlung mit Weingeist und läßt es eine Zeitlang mit groben Stücken Chlorcalcium in Berührung. Nach *Pelouze & Boudet* besteht der flüssige Theil der Fette und Talgarteo aus zwei von einander verschiedenen Materien, der flüssige Theil der fetten nicht trocknenden Oele und Talgarten unterscheidet sich von dem flüssigen Theil der trocknenden Oele durch seine ungleiche Löslichkeit in Lösungsmitteln, und vorzüglich dadurch, daß der erstere durch salpetrige Säure in *Elaidin* und *Elaidinsäure* verwandelt wird und damit eine feste Consistenz annimmt, während das Olein der trocknenden Oele durch diese Säure keine in die Augen fallende Veränderung erleidet.

Eigenschaften: Da man bis jetzt kein ölsaures Glyceryloxid absolut rein darzustellen im Stande war, so sind die Eigenschaften, die man von ihm kennt, je nach dem Zustande der Reinheit, in dem es von verschiedenen Beobachtern erhalten wurde, höchst verschieden angegeben. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos, von 0,90 bis 0,92 spec. Gewicht; es erstarrt bei sehr hohen Kältegraden, um so früher, je mehr Stearin oder Margarin beigemischt ist. Durch Alkalien und andere Metalloxide wird es zerlegt in Glyceryloxidhydrat (Oelsüß) und ölsaure Salze. Mit Hyperoxiden erhält man ölsaure Salze und Zersetzungsprodukte des Glyceryloxids, nemlich Ameisensäure und Kohlensäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure in Berührung verwandelt es sich in elaidinsaures Glyceryloxid und einen gelben Körper. Durch Behandlung mit starker Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung liefert es *Korksäure* und eine Reihe anderer von *Laurent* entdeckter Zersetzungsprodukte. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Schwärzung zersetzt, hierbei entsteht schwefelsaures Glyceryloxid und freie Oelsäure, durch

concentrirte Salzsäure erleidet es keine bemerkliche Veränderung. Bei der Destillation wird es zerlegt und liefert Oelsäure und Zersetzungsprodukte derselben, so wie Zersetzungsprodukte des Glyceryloxids.

Durch die Einwirkung der Luft nimmt es unter Sauerstoffabsorbition und Kohlensäurebildung eine dickliche Beschaffenheit an; mit Aether, fetten und flüchtigen Oelen mischt es sich in allen Verhältnissen. Einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Alkohol entzieht damit geschütteltes ölsaures Glyceryloxid den Aether, indem der Alkohol beinahe rein abgeschieden wird; es löst Benzoessäure und die meisten sublimirbaren organischen Säuren auf.

Oelsaures und talgsaures Glyceryloxid.

Diese Doppelverbindung ist in dem festen Theil der Kakaobutter von *Pelouze* und *Boudet* entdeckt worden; sie ist weiß, ziemlich hart und schmilzt bei 39°. Durch Behandlung mit Alkalien zerfällt sie in talg- und ölsaures Alkali und Glyceryloxidhydrat.

Oelsaures Kali.

Saures. Beim Erhitzen von 400 Theilen Wasser, welches 9,21 Th. Kaliumoxid gelöst enthält, mit 103,5 Th. Oelsäurehydrat erhält man eine gallertartige Masse, welche mit 1000 Th. Wasser verdünnt sich nicht auflöst. Durch Filtration, welche schwierig vor sich geht, scheidet man das Wasser von dem Salz. Das saure ölsaure Kali ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in kaltem und warmem Alkohol.

Neutrales. Durch Erhitzen von gleichen Theilen Oelsäurehydrat und Kalihydrat mit 5 Theilen Wasser erhält man ölsaures Kali in Gestalt einer weichen Masse, die sich von der wässrigen alkalischen Flüssigkeit trennt und fester wird. Zur völligen Reinigung löst man es in Weingeist von 0,821, trennt das ungelöste kohlen saure Kali und dampft die weingeistige Lösung zur Trockne ab. In trockenem Zustande stellt es eine weißse, geruchlose, zerreibliche Masse dar von bitterem alkalischem Geschmack.

Nimmt man zur Darstellung dieses Salzes die doppelte Menge Oelsäurehydrat, so erhält man bei Digestion in der Wärme eine gleichförmige, durchscheinende, fadenziehende Gallerte, welche bei Zusatz von starker Kalilauge und Erhitzen von der wässrigen Flüssigkeit sich vollkommen scheidet. Wird ihre Auflösung in heißem Weingeist an der Luft verdampfen gelassen, so bleibt eine durchsichtige Gallerte.

Man kann sich ölsaures Kali zur Darstellung von Oelsäure verschaffen, wenn durch Kali verseifte fette Oele oder Talgarten in heißem Wasser gelöst und diese Auflösungen mit vielem Wasser verdünnt werden, wo sich saures talg- und margarinsaures Kali abscheidet; durch vorsichtige Neutralisation mit einer verdünnten Säure und weiteres Verdünnen wird ein neuer Niederschlag von diesen Salzen erhalten. Man wiederholt dies so lange als noch Trübung erfolgt, wo in der Flüssigkeit ölsaures Kali gelöst bleibt, aus dem man durch überschüssige Säuren die (etwas Margarin- und Talgsäure enthaltende) Oelsäure abscheidet.

Das trockne Salz schwillt in 2 Th. Wasser zu einer durchsichtigen Gallerte auf und ist in 4 Th. Wasser vollkommen zu einem fadenziehenden Syrup löslich; bei größerem Ueberschuss von Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung von saurem ölsaurem Kali.

In einem mit Feuchtigkeit gesättigten Raum zerfließt das ölsaure Kali. Es löst sich in seinem gleichen Gewichte Alkohol von 0,821 bei 50°, bei dem Erkalten wird die Auflösung fasrig, bei Zusatz einer gleichen Menge Alkohol löst sich Alles wieder auf, ohne beim Erkalten bis 13° sich zu trüben; bei 10° setzt sich alles ölsaure Kali ab. 100 Theile Aether lösen

3,45 ölsaures Kali. Das Salz ist unlöslich in einer Auflösung von Chlorkalium und Kalihydrat und wird durch beide aus der wässerigen Auflösung geschieden.

Alle Säuren, selbst Kohlensäure, zerlegen das ölsaure Kali und scheiden Oelsäure oder saures ölsaures Kali ab. Mit Baryt-, Kalk- und Strontian-Salzen giebt seine Auflösung Niederschläge von ölsaurem Baryt, Strontian, Kalk. Eben so verhält sich seine Lösung gegen die übrigen Metalloxydsalze.

Oelsaures Natron. Man verfährt mit 3 Theilen Oelsäurehydrat, 2 Th. Natronhydrat und 15 Th. Wasser wie bei der Darstellung des ölsauren Kali's.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose feste Masse von bitterem alkalischem Geschmack. Eine alkoholische Auflösung an der Luft verdampft hinterläßt das Salz in Gestalt einer halbdurchsichtigen, festen, brüchigen, dem äusseren Ansehen nach vollkommen trocknen Masse; in der Wärme getrocknet zieht sie Feuchtigkeit aus der Luft an ohne zu zerfließen, löst sich in 10 Th. kaltem Wasser bei 32°, in 10 Theilen Weingeist von 0,821 spec. Gewicht. 100 Theile Weingeist lösen in der Kälte 4,84. In Aether sehr wenig löslich.

Wird durch dieselben Substanzen zersetzt wie das ölsaure Kali.

Oelsaurer Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Chromoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kupferoxid sind in Wasser unlösliche, in der Wärme schmelzbare, in Weingeist leichtlösliche Verbindungen.

Oelsaures Bleioxid. *Darstellung:* Menschenfett-, Olivenöl- oder Mandelölseife wird durch Behandlung mit einer Auflösung von Weinsäure zerlegt, das abgeschiedene Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure mit Bleioxid in gelinder Wärme digerirt, man setzt nach einiger Zeit ein gleiches Volum reinen Aether hinzu und erwärmt, wo sich margarinsäurefreies saures ölsaures Bleioxid auflöst, was man durch Verdampfen des Aethers gewinnt. Oder man löst die genannten Seifen in siedendem Wasser und fällt diese Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxid. Der Niederschlag ist ein Gemenge von margarinsäurem mit ölsaurem Bleioxid. Man trocknet ihn nach dem Auswaschen und behandelt ihn mit Aether in der Kälte, wo sich das neutrale ölsaure Bleioxid löst, während das margarinsäure Bleioxid zurückbleibt.

Die ätherische Auflösung dampft man ab und wäscht den Rückstand mit Wasser.

Das neutrale ölsaure Bleioxid stellt eine graue durchscheinende Masse dar, welche in der Wärme der Hand sich erweicht und bei 60 — 65° schmilzt; es löst sich in Alkohol, Terpentinöl und Petroleum leicht auf; es ist ferner in Aether löslich, leichter in siedendem als in kaltem. Das Bleioxid bildet mit Oelsäure noch ein saures und basisches Salz.

Ueber die Zusammensetzung der Oelsäure.

Nach den Untersuchungen von *Chevreul* und *Varrentrapp* wird es höchst wahrscheinlich, daß die flüssigen, nicht flüchtigen Säuren in den verschiedenen Oelen eine ungleiche Zusammensetzung besitzen. *Chevreul*, welcher die Oelsäure aus dem Hammeltalg einer Analyse unterwarf, stellte sie nach dem beim ölsauren Kali angegebenen verschiedenen Verfahren dar. Er versetzte eine Auflösung von Hammeltalgseife in 6 Theilen warmem Wasser mit weiteren 45 Th. Wasser, und liefs das Gemisch bei 12° so lange stehen, als sich noch kristallinische Niederschläge bildeten (saures talg- und margarinsäures Alkali); die klar abgeglichene Flüssigkeit wurde concentrirt, das freie Kali durch Weinsäure neutralisirt und wieder mit vielem Wasser verdünnt, und auf diese Weise fortgefahren, bis er eine Flüssigkeit erhielt, die keinen Niederschlag mehr absetzte. Sie

wurde nun abgedampft, mit überschüssiger Weinsäure die Oelsäure abgetrennt, durch Waschen mit Wasser, Auflösung in Alkohol und Fällung mit Wasser gereinigt und einer immer niedrigeren Temperatur ausgesetzt, so daß sie theilweise kristallisirte. Der flüssig bleibende Theil wurde alsdann von den entstandenen Kristallen (Oelsäure und beigemengte Margarine) abfiltrirt. Dieses Oelsäurehydrat besafs bei 19° ein spec. Gewicht von 0,898 und gab in der Analyse in 100 Theilen 77,866 Kohlenstoff, 11,350 Wasserstoff und 10,784 Sauerstoff. Beim Zusammenbringen mit Bleioxid verlor dieses Hydrat 3,8 p. c. Wasser; der Sauerstoff der Basis in den ölsauren Salzen verhielt sich zu dem der damit verbundenen Säure sehr nahe wie 2 : 5. Nach *Chevreul* ist die Formel der wasserfreien Säure hiernach $C_{70} H_{117} O_5$; das Hydrat enthält zwei Atome Wasser mehr, von denen in den sauren Salzen das eine Atom, in den neutralen beide Atome vertreten werden durch ihr Aequivalent Basis. Das Gewicht von 2 Aeq. = 1 At. der wasserfreien Säure aus dem Hammelfett beträgt hiernach 6587.

Nach *Laurent's* Analyse eines nach *Chevreul's* Methode aus Schweineschmalz dargestellten Oelsäurehydrats enthielt dieses 77,19 — 77,35 Kohlenstoff, 12,20 — 12,31 Wasserstoff und 10,61 — 10,34 Sauerstoff. Hieraus berechnet *Laurent* die Formel $C_{70} H_{128} O_5 + 2aq$, Atomgewicht 6675; allein die analysirte Oelsäure war von ihm im leeren Raum destillirt worden, was ohne Zersetzung nicht geschehen kann, so daß diese Analyse keine Bürgschaft für die Zusammensetzung der nicht destillirten Säure sein kann.

In der neuesten Zeit unternahm *Varrentrapp* eine Untersuchung der Oelsäuren in dem Oel der süßen Mandeln und des Ochsenfetts, beide waren frei von jeder Spur von eingemengter Margarin- oder Talgsäure. In 10 Analysen wurden im Maximo 77,18, im Minimo 76,35 Kohlenstoff — 12,18 — 11,74 Wasserstoff gefunden. Aus den Analysen der in den Barytsalzen enthaltenen Säure ergaben sich für ihr Atomgewicht und ihre Zusammensetzung folgende Verhältnisse:

44 At. Kohlenstoff	3363,14	—	79,13
78 — Wasserstoff	486,70	—	11,45
4 — Sauerstoff	400,00	—	9,42
1 At. wasserfreie Oelsäure	4249,84	—	100,00

Das von *Chevreul* analysirte ölsaure Barytsalz enthielt 22,97 p. c., das von *Varrentrapp* untersuchte 18,38 p. c. Baryt. Für 100 Th. wasserfreier Säure verhalten sich beide = 4 : 3.

Das Oelsäurehydrat enthält hiernach 1 At. Wasser, welches in den neutralen Salzen vertreten ist durch ein Aeq. Metalloxid, und in 100 Theilen 77,10 Kohlenstoff und 11,44 Wasserstoff.

Das ölsaure Aethyloxid enthält nach dieser Formel 77,76 Kohlenstoff und 11,64 Wasserstoff, es wurden von *Varrentrapp* in 4 Analysen 77,80 — 77,95 Kohlenstoff und 11,81 — 12,09 Wasserstoff erhalten.

Das Natronsalz der von *Varrentrapp* untersuchten Säuren kristallisirt aus seiner heifs gesättigten Auflösung in Alkohol in weissen Rinden und rundlichen Körnern; die Baryt- und Silbersalze sind weifs, unlöslich in Wasser. Das letztere wird beim Trocknen schwarz, es schrumpft unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer pflasterähnlichen Masse zusammen, die ihren weichen Zustand nicht verliert, beim gelindesten Erwärmen schmilzt das Silbersalz, es läßt sich in diesem Zustand auf Glas und Porcellan verbreiten und hinterläßt nach dem Glühen einen spiegelnden Ueberzug von 26 — 27 p. c. metallischem Silber.

Verhalten der Oelsäure bei der trocknen Destillation.

Oelsäurehydrat in einer zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllten Retorte erhitzt, kommt erst in einer hohen Temperatur zum Sieden, bei der Destillation erhält

man gasförmige und flüssige und feste Produkte, im Rückstande bleibt eine beträchtliche Menge Kohle. Das Gas, was sich entwickelt, ist durch Kali zum Theil absorbirbar, das darin nicht lösliche ist entzündlich und brennt mit hell leuchtender Flamme, wie ölbildendes Gas.

Wenn man das flüssige Produkt der Destillation der Oelsäure zu ungleichen Zeiten auffängt, so bemerkt man, daß das zuerst übergehende zum großen Theil beim Erkalten erstarrt, das zuletztkommende bleibt flüssig. Im Ganzen ist das flüssige Produkt wenig gefärbt und setzt in der Kälte eine Menge kristallinischer Flocken und Nadeln ab. Der feste kristallinische Theil des Destillats ist vollständig in heißem Wasser löslich, der flüssige Theil löst sich zum Theil in Alkalien, der größte Theil davon ist darin nicht löslich und besteht aus mehreren Kohlenwasserstoffverbindungen von ungleichem Siedpunkt. Durch anhaltende Destillation mit Wasser gehen diese Kohlenwasserstoffverbindungen mit den Wasserdämpfen über, es bleibt das nicht flüchtige Oelsäurehydrat in dem Destillirapparat zurück. Der flüssige Kohlenwasserstoff ist sehr flüssig, das Licht stark brechend, für sich der Destillation unterworfen fängt er an bei 160° zu sieden, die Temperatur erhöht sich zuletzt auf 280°, wo alles ohne Rückstand überdestillirt.

Die in Wasser lösliche kristallisirbare Säure, welche in der Destillation der reinen Oelsäure als das *einzig* feste Produkt auftritt, ist *Fettsäure*. Alle Oelsäuren, die aus Menschenfett, Hammelfett, Ochsenfett, Olivenöl und den trocknenden Oelen, verhalten sich bei der trocknen Destillation vollkommen gleich, eben so alle Fette, Talge etc., welche eine flüssige Säure enthalten, sie liefern bei der trocknen Destillation Fettsäure, erkennbar an ihrer Löslichkeit in Wasser und an der Eigenschaft ihrer wässerigen Auflösung, in Bleisalzen einen weißen Niederschlag zu bewirken.

Fettsäure (*acidum sebacicum*).

Formel der wasserfreien Säure $C_{10}H_{16}O_2$; des Hydrats $C_{10}H_{16}O_2 + aq.$ (*Dumas, Redtenbacher.*) Symb.: $Se + aq.$

Entdeckt von *Thenard*.

Zur Darstellung der Fettsäure werden die flüssigen und festen Produkte der Destillation der Oelsäure, oder von allen fetten Körpern, welche Oelsäure enthalten, mit Wasser wiederholt so lange ausgekocht, als dieses beim Erkalten noch Kristalle absetzt. Die erhaltenen Kristalle sind Fettsäurehydrat, sie werden auf einem Trichter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, wiederholt in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und erkalten lassen, bis die sich absetzenden Kristalle farblos sind und allen brenzlichen Geruch verloren haben.

Das Fettsäurehydrat erhält man auf diese Weise in weissen perlmutterglänzenden, nadelförmigen und schmalblättrigen, äußerst lockern Kristallen, dem Benzoessäurehydrat sehr ähnlich. Es schmeckt und reagirt schwach sauer, verliert bei 100° nichts am Gewicht, schmilzt bei 127° zu einem farblosen Oel, was beim Erkalten zu einer kristallinischen Masse erstarrt; bei höherer Temperatur sublimirt es ohne Veränderung; sein Dampf verursacht Kratzen im Schlunde, und besitzt den Geruch von verdampfendem Fett. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem leicht löslich, sowie in Alkohol und Aether.

Fettsaure Salze.

Die kalte wässerige Auflösung der Fettsäure bringt in Blei- und Silber-salzen weisse Niederschläge hervor. In ihren Salzen ist das Hydratwasser der Säure vertreten durch 1 Aeq. Metalloxid. Fettsaures Kali

(Se, KO) ist in Wasser sehr leichtlöslich, kristallisirbar in kleinen körnigen nicht zerfließlichen Kristallen, welche sehr wenig in Alkohol löslich sind. Das Natron- und Ammoniaksalz sind beide sehr löslich; die löslichen fettsauren Salze bringen in Kalksalzen einen schwerlöslichen Niederschlag hervor (Se, CaO [Redtenbacher]).

Fettsaures Silberoxid. Se, AgO, ist ein weißer, käsiger, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag, welcher trocken erhitzt 51,64 p. c. Metall hinterläßt und ein weißes kristallinisches, der Fettsäure ähnliches Sublimat giebt.

Fettsaures Aethyloxid. Se, AeO (Redtenbacher). Beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas in eine alkoholische Lösung von Fettsäurehydrat scheidet sich fettsaures Aethyloxid ab. Auf gewöhnliche Weise von Wasser und anhängender Säure gereinigt stellt es eine öartige, farblose, sehr flüssige Flüssigkeit dar, von sehr angenehmem Melonengeruch, sie ist leichter als Wasser, wird bei -9° fest und kristallinisch, siedet über 100° und destillirt ohne Veränderung über.

Das Vorhandenseyn der Fettsäure in dem Destillationsprodukt irgend eines fetten Körpers kann als Beweis von der Gegenwart einer, den bekannten Oelsäuren ähnlichen Säure in letzterem angesehen werden. Es ist dieß die bestimmteste chemische Verschiedenheit der bei gewöhnlicher Temperatur festen Säuren, welche keine Spur Fettsäure erzeugen, von den flüssigen Oelsäuren, durch deren Zersetzung in höherer Temperatur sie ausschließlicly gebildet wird.

Verhalten der Oelsäure gegen salpetrige Säure und Salpetersäure.

Elaidinsäure.

Ueber die Entdeckung der Elaidinsäure und des Elaidins siehe das Verhalten der fetten Oele zu salpetriger Säure.

Bildung der Elaidinsäure. Beim Zusammenbringen von fetten, nicht trocknenden Oelen mit kalt bereitetem salpetersaurem Quecksilberoxidul oder salpetriger Säure verlieren sie ihre flüssige Beschaffenheit und werden fest und hart. Die Aenderung in ihrer Beschaffenheit, welche sie hierbei erleiden, ist abhängig von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die in den Oelen enthaltene Oelsäure, welche dadurch in eine feste kristallinische Säure, in Elaidinsäure verwandelt wird. Die fetten Oele enthalten ölsaures Glyceryloxid, gemengt oder verbunden mit margarini-, oder talgsaurem Glyceryloxid. Das ölsaure Glyceryloxid geht durch Berührung mit salpetriger Säure in elaidinsaures Glyceryloxid über, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest und kristallinisch ist; aus Olivenöl und andern Oelen dargestellt ist das elaidinsäure Glyceryloxid nicht rein, sondern mehr oder weniger gemengt mit margarinsaurem Glyceryloxid. Durch Kochen mit kaustischen Alkalien wird es wie alle festen Fette verseift, die alkalische Lösung enthält ein Gemenge von Elaidinsäure mit Margarinsäure. Man kennt keine zuverlässige Methode, um beide von einander zu trennen.

Darstellung der Elaidinsäure. Man leitet durch reines margarinsäurefreies Oelsäurehydrat, welches in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäße enthalten ist, vier bis fünf Minuten lang einen Strom von salpetriger Säure, die man aus einem Gemisch von Kartoffelstärke mit Salpetersäure entwickelt. Nach einiger Zeit gerinnt die Oelsäure zu einer in großen Blättern kristallisirten Masse, welche mit kochendem Wasser von anhängender Salpetersäure getrennt, sodann in ihrem gleichen Volum Alkohol gelöst, der Ruhe überlassen wird. Gewöhnlich erstarrt diese Auflösung nach 24 Stunden zu einer aus perlmutterglänzenden tafelförmigen

Kristallen bestehenden Masse, die man durch Filtration von der eingemengten gelbgefärbten Mutterlauge trennt, zwischen Fliesspapier auspresst, und durch wiederholte Kristallisation aus Alkohol reinigt. (Meyer.)

Reine Elaidinsäure stellt silberglänzende, weiche, der sublimirten Benzoessäure ähnliche Kristallblätter dar, sie schmilzt bei 44—45° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Sie ist in Alkohol außerordentlich löslich, bei ihrem Schmelzpunkt in jeder Quantität damit mischbar; Weingeist von 60 p. c. löst bei gewöhnlicher Temperatur das fünffache seines Gewichts an Elaidinsäure (Boulet); ihre alkoholische Auflösung besitzt auf Lackmuspapier eine stark saure Reaction; in Aether ist sie weit weniger als in Alkohol löslich, sie ist unlöslich in Wasser. Die kristallisirte Elaidinsäure ist Elaidinsäurehydrat, welches beim Schmelzen mit Bleioxid 2,56 p. c. Wasser verliert. Der trocknen Destillation unterworfen geht sie, dem Anschein nach, zum großen Theil unzersetzt über. Das Destillat der reinen Säure giebt beim Auskochen mit Wasser eine Flüssigkeit, welche Blei- und Quecksilbersalze trübt, ohne beim Erkalten Kristalle von Fettsäure abzusetzen. (Meyer.)

Elaidinsäure Salze.

Das Elaidinsäurehydrat zersetzt die kohlen-sauren Alkalien und bildet mit ihren Basen Salze, die sich in 6—8 Th. Wasser zu einem wasserhellen, sehr dicken Seifenleime lösen. Wird die Auflösung des elaidinsäuren Natrons im Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mit heissem Alkohol behandelt, so löst sich reines neutrales elaidinsäures Natron auf, was beim Erkalten der Flüssigkeit in großen breiten, sehr glänzenden Blättern, dem kristallisirten Elaidinsäurehydrat sehr ähnlich, herauskristallisirt. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser trübt sich beim Vermischen mit vielem Wasser und setzt ein saures kristallinisches Salz ab.

Elaidinsäures Silberoxid erhält man in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlags beim Vermischen des neutralen elaidinsäuren Natrons mit einem löslichen Silbersalze. Frisch gefällt ist dieser Niederschlag in geringer Menge löslich in Wasser, Alkohol und Aether, er löst sich in Aetzammoniak mit bräunlicher Farbe, und scheidet sich daraus in der Kälte in kleinen säulenförmigen Kristallen wieder ab. (Meyer.)

Elaidinsäures Bleioxid und *Baryt* erhält man auf ähnliche Weise, sie stellen beide unlösliche weisse Niederschläge dar.

Elaidinsäures Aethyloxid. Zuerst dargestellt von *Laurent*. Nach *Meyer* erhält man es am besten beim Sättigen einer Auflösung von Elaidinsäurehydrat in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas, wo es sich in Gestalt eines farblosen Oels abscheidet. Das elaidinsäure Aethyloxid ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, leichter wie Wasser, mit Aether und Alkohol mischbar, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist von 60 p. c., mit welchem man es von der beigemischten Elaidinsäure reinigen kann. Wird durch Destillation und wässrige Alkalien zersetzt. (Meyer.) Nach *Laurent*, welcher diesen Aether durch Erwärmen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat, Alkohol und Elaidinsäurehydrat darstellte, ist dieser Aether öllähnlich und gelb, sein spec. Gewicht ist bei 18° 0,868, er siedet bei 370°, wobei er unverändert überdestillirt, nicht zersetzbar durch wässrige Alkalien und löslich in concentrirter Schwefelsäure.

Elaidinsäures Methyloxid ist von *Laurent* dargestellt und in allen Eigenschaften ähnlich der vorherbeschriebenen Verbindung.

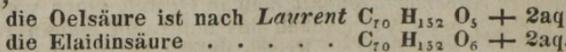
Elaidinsäures Glyceryloxid, *Elaidin*. Ueber seine Darstellung und Eigenschaften siehe Seite 400 u. s. f.

Ueber die Zusammensetzung der Elaidinsäure.

Die Erzeugung der Elaidinsäure aus Oelsäure vermittelt salpetriger Säure ist bis jetzt unerklärt. Die Elaidinsäure ist nemlich nicht das einzige Produkt, was hierbei auftritt, sondern ihre Bildung ist stets begleitet von einem gelben öartigen Körper, dessen Zusammensetzung unbekannt ist.

Die bei der Darstellung der Elaidinsäure erhaltenen Mutterlaugen liefern abgedampft nach fortgesetzter Trennung der sich bildenden Kristalle zuletzt ein dunkelrothes dickflüssiges Oel, was sich wenig in Wasser mit gelber, leicht in Alkalien mit blutrother Farbe löst, in letzteren ohne einen Seifenleim zu bilden. Aus dieser Auflösung wird diese Substanz durch Säuren, dem Ansehen nach unzersetzt, wieder abgeschieden. (*Meyer.*)

Laurent machte die Beobachtung, dafs ölsaures Aethyloxid bei Berührung mit einer kalt bereiteten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxidul, ohne seine äußere Beschaffenheit zu ändern, in elaidinsaures Aethyloxid übergehe, und er erklärte die Verwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure durch eine einfache Aufnahme von Sauerstoff aus der salpetrigen Säure. Oelsäure und Elaidinsäure sind nach ihm Oxidationsstufen eines und desselben Radikals. Nach seiner Analyse eines Elaidinsäurehydrats, welches aus Elaidin dargestellt war und bei 42° schmolz, enthält diese Säure 76,40 Kohlenstoff, 12,27 Wasserstoff und 11,33 Sauerstoff, Verhältnisse, welche mit der Formel $C_{70}H_{156}O_8$ sehr nahe übereinstimmen. Das elaidinsaure Aethyloxid gab ihm 77,18 Kohlenstoff, 12,36 Wasserstoff und 10,46 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{78}H_{153}O_8 = C_{70}H_{152}O_6 + 2C_4H_{10}O$ entwickeln läßt. Die Formel $C_{70}H_{152}O_6$ fand eine weitere Stütze in seiner Analyse des Natronsalzes. Vergleicht man die Formel der Elaidinsäure, zu welcher *Laurent* gelangt ist, mit derjenigen, welche er für die Oelsäure annimmt (siehe S. 368), so ergiebt sich in der That eine sehr bestimmte Beziehung zwischen beiden; denn die wasserfreie Oelsäure enthält darnach 1 At. Sauerstoff weniger als die wasserfreie Elaidinsäure;



So einfach der Schlüssel zur Erklärung der Verwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure sich auch hiernach darstellt, so stehen seiner Wahrheit dennoch eine Menge Thatsachen entgegen. Die analysirte Elaidinsäure und Oelsäure waren nemlich beide nicht rein (die reine Elaidinsäure schmilzt bei 44—45°, nicht bei 42°) und die Oelsäure war destillirt worden, durch welche Operation sie zersetzt wird; zuletzt spricht gegen diese Entwicklung die Analyse der Oelsäure von *Varrentrapp* und die der Elaidinsäure von *Meyer*.

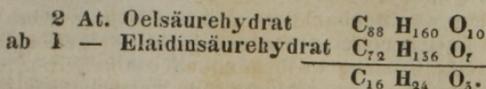
Aus Elaidinsäurehydrat, welches aus reiner margarinsäurefreier Oelsäure bereitet worden war und was bei 44—45° schmolz, erhielt *Meyer* in der Analyse 77,5 — 77,6 Kohlenstoff, 12,12 — 12,2 Wasserstoff und 10,2 Sauerstoff. In seiner Analyse des elaidinsauren Silberoxids erhielt er für das Aequivalent der wasserfreien Säure die Zahlen 3405,8 — 3436,0 — 3407,8 — 3428,4, welche sehr nahe mit einer Analyse des nemlichen Salzes von *Boudet*, 3406, dessen Säure den nemlichen Schmelzpunkt befaßt, übereinstimmen. In dem Silbersalze fand *Meyer* ferner auf 29,772 Silberoxid im Mittel 55,5 Kohlenstoff und 8,5 — 8,6 Wasserstoff, was auf 2 Atome Silberoxid 72 At. Kohlenstoff und 132 At. Wasserstoff ausmacht. Hieraus entwickelt *Meyer* folgende Formeln:

Für die wasserfreie Säure	in 100 Th.	Wasserhaltige Elaidinsäure	in 100 Th.
72 At. Kohlenstoff	5503,32	— 78,040;	72 At. Kohlenstoff 5503,32
136 — Wasserstoff	848,60	— 12,034;	132 — Wasserstoff 823,64
7 — Sauerstoff	700,00	— 9,926;	5 — Sauerstoff 500,00
	7051,92	100,000	6826,96
			100,000

Die Zusammensetzung des elaidinsauren Aethyloxids stimmte in *Meyer's* Versuchen sehr genau mit der hier angenommenen Formel.

Meyer beobachtete ferner, dafs die Verwandlung des ölsäuren Aethyl-oxids in elaidinsäures von einer ähnlichen gelben Materie begleitet ist, wie die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäurehydrat; es gelang ihm nicht, aus *Elaidin* (siehe diesen Körper) eine Säure zu erhalten, deren Schmelzpunkt höher als 42° war, und diese letztere Säure gab ihm ein Silbersalz, welches 28,2—28,3 anstatt 27,7 bis 27,8 p. c. metallisches Silber hinterliefs, deren Atomgewicht demgemäfs nur 3327 oder 3316 betrug.

Wenn man von 2 At. Oelsäurehydrat nach *Varrentrapp's* Analyse die Elemente von 1 At. Elaidinsäurehydrat abzieht, so bleibt ein Körper, welcher Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältnisse wie in dem Acetyl enthält.



Beim Hinzutreten von Sauerstoff aus der salpetersäuren Säure zu den Elementen des Oelsäurehydrats kann sich mithin Elaidinsäure und Essigsäure bilden. Die Entstehung der Essigsäure ist bei dieser Verwandlung nicht nachgewiesen; wie oben erwähnt bildet sich hierbei ein gelber oder rother öllartiger Körper, welcher Stickoxid oder eine ähnliche Stickstoffverbindung zu enthalten scheint, da er mit Kali neutralisirt und mit Eisenvitriol versetzt schwarzbraun gefärbt wird. Die gleichzeitige Entstehung dieses gelben Oels scheint eine Bedingung zur Bildung der Elaidinsäure zu seyn, da durch keinen anderen Oxidationsprocefs (Behandlung der Oelsäure z. B. mit übermangansäuren Salzen und Schwefelsäure, oder schwefelsaurer Chromsäure) die Verwandlung der Oelsäure bewirkt wird.

Oxidationsprodukte der Oelsäure.

Das Verhalten der Oelsäure gegen Salpetersäure ist von *Laurent* beschrieben worden, seine Untersuchung führte ihn zur Entdeckung einer Anzahl von neuen Säuren, von denen bis zu ihm nur eine einzige, nemlich die Korksäure, bekannt war. Seine Versuche sind von *Bromeis* wiederholt und in ihren Hauptresultaten vollkommen bestätigt worden. Die Oelsäure, welche *Laurent* in seinen Versuchen anwandte, war aus Olivenöl ohne weitere Reinigung dargestellt, sie enthielt eine nicht unbedeutende Menge Margarinsäure, so dafs der Ursprung der gleich zu beschreibenden Verbindungen aus der Oelsäure allein nicht abgeleitet werden kann. *Bromeis* bediente sich der rohen talgsäurehaltigen Oelsäure, so wie sie bei der Stearinsäurefabrikation erhalten wird. Bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure von 1,42 mufs die letztere mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt werden; im concentrirten Zustande wirkt sie so heftig ein, dafs durch die entstehende Gasentwicklung ein grosser Theil der Masse aus den Gefäfsen ausgeschleudert wird. Die Verdünnung der Salpetersäure über das angegebene Verhältnifs hinaus hat keinen nachtheiligen Einflufs, nur wird dadurch die Einwirkung verlangsamt. Nach der ersten jedesmal heftigen Einwirkung der Salpetersäure wird der Gang der Operation ruhig und gleichförmig. *Laurent* beobachtete bei Anwendung von concentrirter Säure eine Verdickung der Oelsäure zu einer harzigen Masse, was *Bromeis* nicht bemerkte; die Oelsäure wird bei fortgesetzter Digestion mit Salpetersäure immer dünnflüssiger, wobei ihr Volumen nach und nach abnimmt, und zuletzt verschwindet sie bei gehöriger Erneuerung der Salpetersäure völlig.

Die bei dieser Operation überdestillirende Salpetersäure besitzt einen eignen, die Respirationswerkzeuge heftig angreifenden Geruch, welcher durch Neutralisation der Säure mit einer Basis nicht verschwindet. Wird das mit kohlensaurem Natron gesättigte Destillat einer neuen Destillation unterworfen, so geht mit dem Wasser ein flüchtiges, auf dem Wasser schwimmendes, sehr dünnflüssiges Oel in geringer Menge über, dem dieser Geruch angehört.

Läfst man nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf die talgsäurehaltige Oelsäure die Mischung über Nacht ruhig an einem kalten Orte stehen, so findet man die Oelsäure zu einer halbfesten kristallinischen Masse erstarrt, welche durch Pressen zwischen trockenem Papier und Reinigung durch häufige Kristallisation aus Alkohol etc. bei 60° schmilzt und genau die Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung der Margarinsäure zeigt. (*Bromeis*). In einem andern Versuche erhielt *Bromeis* aus ganz reiner Oelsäure durch die nemliche Behandlung eine sehr geringe Menge einer weissen festen Masse, die erst bei 80° schmolz und bei 70° erstarrte, in Kali sich mit rother Farbe löste. Bei Zusatz einer Säure zu dieser alkalischen Lösung schied sich eine sehr kleine Menge eines dicken braunen Oels ab, was bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieb.

Laurent erhielt aus margarinsäurehaltiger Oelsäure, nach der ersten Einwirkung der Salpetersäure, eine feste kristallinische Säure, welche er für Elaidinsäure erklärt. Schmelzpunkt und Zusammensetzung dieses Produkts sind von ihm übrigens nicht untersucht worden.

Die salpetersaure Auflösung der Oelsäure enthält *Korksäure*, *Azelainsäure* (?), *Pimelinsäure*, *Adipinsäure*, *Lipinsäure* und ein in Salpetersäure lösliches Oel; Korksäure ist, der Menge nach, das Hauptprodukt.

Bei der Darstellung der Oxidationsprodukte der Oelsäure verfährt man am besten auf die Weise, dafs man die Oelsäure mit ihrem doppelten Volumen Salpetersäure im Anfang zum Sieden erhitzt und nach erfolgter heftiger Einwirkung die Mischung auf einem Sandbade in gelinder Wärme digerirt, so lange man noch Gasentwicklung bemerkt; die salpetersaure Auflösung wird alsdann von der obenaufschwimmenden öligen Flüssigkeit getrennt und mit stets erneuerten Portionen Salpetersäure auf die nemliche Weise behandelt, bis dafs die Oelsäure ganz oder beinahe gänzlich verschwunden ist.

Die in diesen auf einander folgenden Operationen erhaltenen salpetersauren Auflösungen werden auf die Hälfte abgedampft und sich selbst überlassen, oder geradezu einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, wo sie zu einer gelblichweissen kristallinischen Masse erstarren. Man bringt den Brei auf einen grossen Glasrichter, in dessen Spitze man etwas Asbest einlegt, läfst die Mutterlauge abfliessen und verdrängt sie völlig durch fortgesetztes Aufgiefsen von kleinen Quantitäten kalten Wassers.

Die auf dem Trichter bleibende Korksäure vereinigt man sodann durch wiederholte Auflösung in siedendem Wasser; gewöhnlich scheidet sich bei der ersten und zweiten Auflösung im Wasser eine geringe Menge eines im Wasser zu Boden sinkenden unlöslichen, in Salpetersäure löslichen fettartigen Körpers ab, welcher bei 30° kristallinisch erstarrt und sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst. Aus Alkohol kristallisirt besitzt derselbe die Eigenschaften einer weissen sehr schmelzbaren fetten Säure.

Nach den Versuchen von *Bromeis* ist die auf dem angegebenen Wege dargestellte Korksäure völlig rein und von constanter Zusammensetzung (siehe S. 355). Nach *Laurent* hingegen ist sie gemengt mit *Azelainsäure*, die sich von der Korksäure durch ihre gröfsere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Die kristallisirte *Azelainsäure* ist nach der Analyse von *Laurent* der procentischen Zusammensetzung nach identisch mit dem Korksäurehydrat, sie ist aber nach ihm schmelzbarer wie Korksäure und zeigt nach dem Erkalten nicht die deutlich kristallinische Beschaffenheit derselben; ihr Aequivalent ist nach *Laurent* 1202,..., demnach um das Gewicht eines Atoms Wasser höher als das Atomgewicht der kristallisirten Korksäure (1098,83). *Laurent* berechnet hiernach für die kristallisirte *Azelainsäure* die Formel $C_{10}H_{16}O_4 + aq$. *Azelainsäures* Ammoniak giebt beim Zusatz von Chlor-Barium, -Strontium und -Magnesium bei Zusatz von Alkohol keine Niederschläge, was sie von der Korksäure ebenfalls unterscheiden soll (*Laurent*). Diese Reactionen können nicht als zuverlässig angesehen werden, da *Laurent* selbst bemerkt, dafs die von ihm dargestellte *Azelainsäure* sehr viel Korksäure enthielt, da die Korksäure nicht unlöslich im Aether ist.

*Pimelinsäure.*Formel $C_7 H_{10} O_2 + aq.$ (*Laurent, Bromeis.*)Entdeckt von *Laurent*.

Zur Darstellung dieser Säure werden die sauren Mutterlaugen, aus denen sich die Korksäure abgesetzt hat, abgedampft und von Zeit zu Zeit erkalten lassen. Die ersten Kristallisationen bestehen grosentheils aus Korksäure, später erhält man Pimelinsäure, leicht unterscheidbar von der Korksäure, insofern diese in fettartigen weichen Nadeln oder Blättchen anschiesst, während die Pimelinsäure kristallinische harte Körner bildet, deren Härte durch Reiben mit einem Glasstabe leicht bemerkbar ist. Man mufs, um alle Pimelinsäure zu erhalten, die Flüssigkeit, aus der sie sich abgesetzt hat, mehrere Tage ruhig stehen lassen; durch Concentriren und Abdampfen würde man sie gemengt mit Adipinsäure erhalten.

Zur Reinigung der erhaltenen Kristalle der Pimelinsäure von der Korksäure werden sie zuerst mit Wasser, sodann mit Alkohol rasch abgespült, in welchen Flüssigkeiten sich die Korksäure bei weitem schneller löst als die körnigen Kristalle der Pimelinsäure. Man reinigt die letztern alsdann vollkommen durch wiederholte Kristallisationen aus heifsem Wasser.

Die reine Pimelinsäure stellt weifse, harte Körner dar, welche unter dem Vergrößerungsglase eine strahlige Beschaffenheit zeigen; sie ist geruchlos, schmeckt stärker sauer als Korksäure, unveränderlich an der Luft und bei 100°. Sie schmilzt bei 134° (*Bromeis*), bei 114° (*Laurent*) und sublimirt ohne Rückstand in schönen weifsen, federförmigen, seiden-glänzenden Blättchen. Sie löst sich bei 18° in 35 Th. Wasser, leichter in heifsem, und ist löslich in Alkohol, Aether und ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure.

Pimelinsaures Ammoniak bringt in Auflösungen von Baryt-, Strontian-, Kalk- und Kupfersalzen keinen Niederschlag hervor. *Pimelinsaures Silberoxid*, $C_7 H_{10} O_2 + AgO$ (*Bromeis, Laurent*), ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Adipinsäure und Lipinsäure.

Die Mutterlaugen, aus denen sich die beschriebenen Verbindungen abgesetzt haben, enthalten noch andere in Wasser lösliche kristallisirbare Säuren; man erhält sie durch vorsichtige Entfernung der Salpetersäure, in der sie gelöst sind; diefs mufs bei sehr gelinder Wärme geschehen, indem sonst der Fall eintritt, dafs sich die Masse plötzlich zersetzt und schwarz wird. Man mufs deshalb nach zeitweiliger Verdampfung die Flüssigkeit zwei bis drei Tage zum Kristallisiren hinstellen, die abgesetzten Kristalle von der Mutterlauge trennen, abwaschen und die Flüssigkeiten weiter verdampfen, bis sie aufhören Kristalle zu geben. (*Laurent*.)

Man vereinigt alle erhaltenen Kristalle und reinigt sie durch neue Kristallisationen; bei der ersten Auflösung in reinem Wasser scheidet sich stets eine geringe Menge eines in Salpetersäure löslichen öligen Körpers ab, den man von den Flüssigkeiten sorgfältig trennt. Die Mutterlaugen, welche übrig bleiben, enthalten eine im Wasser sehr lösliche Säure, welche nicht untersucht ist (*Laurent*). Die Kristalle bestehen aus *Adipin-* und *Lipinsäure*, sie sind braun gefärbt, wodurch sie sich von der Pimelinsäure unterscheiden. Zur Trennung beider Säuren löst man sie in Aether und läfst die filtrirte Auflösung verdunsten. Die Kristalle, welche sich abgesetzt haben, wenn die Hälfte des Aethers sich verflüchtigt hat, trennt man von der überstehenden Flüssigkeit und läfst sie weiter verdampfen; man behandelt die zwei erhaltenen Kristallisationen, eine jede für sich, mit kochendem Alkohol und erhält einerseits eine in abgerundeten Körnern kristallisirte Säure, die *Adipinsäure*, und eine andere, welche in schönen verlängerten Lamellen kristallisirt, die letztere ist *Lipinsäure*. Durch weitere Kristallisationen erhält man beide vollkommen rein.

Adipinsäure.

Die Adipinsäure kristallisirt in rundlichen, zuweilen halbkugelförmigen strahligen Massen; sie ist meistens bräunlich gefärbt, sehr löslich in siedendem Wasser, von weniger saurem Geschmack als die Pimelinsäure; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Bei 130° schmelzen die Kristalle, in höherer Temperatur destilliren sie ohne Veränderung; die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu einer Masse ziemlich langer abgeplatteter Nadeln.

Das adipinsaure Ammoniak kristallisirt in Nadeln; Chlorbarium, -Strontium, -Calcium, schwefelsaure Bitterde, -Manganoxidul, -Nickeloxid, -Cadmiumoxid, salpetersaures Blei- und Kupferoxid werden von seiner Auflösung nicht gefällt. Durch die Nichtfällung der Blei- und Kupfersalze unterscheidet sich die Adipinsäure von der Pimelinsäure.

Ein Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxid bringt in adipinsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag hervor.

Eisenchlorid wird davon mit schwach ziegelrother Farbe gefällt.

Nach der Analyse des adipinsauren Baryts ist das Aequivalent der wasserfreien Säure 806,... (*Laurent*).

100 Theile enthalten (*Laurent*):

Kohlenstoff	50,10	—	49,77
Wasserstoff	6,97	—	6,88
Sauerstoff	42,93	—	43,35

Hieraus entwickelt *Laurent* die Formel $C_6 H_8 O_5$ für die wasserfreie und $C_6 H_{10} O_4 = C_6 H_8 O_5 + 2aq$ für die kristallisirte Säure. Sie besitzt im kristallisirten Zustande die nemliche Zusammensetzung wie der Oxaläther. (*Laurent*.)

Auf diesem von *Laurent* angegebenen Wege erhielt *Bromeis* eine im Aeußern der eben beschriebenen ganz ähnliche Säure, doch von abweichender Zusammensetzung. Sie schmilzt nicht wie diese bei 130° C. (*Laurent*), sondern erst bei 145° C.

Nach 2 Analysen ihres Silbersalzes ist das Aequivalent der wasserfreien Säure nach *Bromeis* 1886, nach dem Barytsalz 1800.

100 Theile der wasserhaltigen Säure enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,25	— 50,79
Wasserstoff	7,06	— 6,50
Sauerstoff	42,69	— 42,71
	100,00	100,00

Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung dieser Säure folgende Formel: $C_{14} H_{18} O_7 + 2aq$, und verglichen mit der Pimelinsäure entsteht sie aus dieser, indem in zwei Atomen derselben 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt wird durch 1 Aeq. Sauerstoff. (*Bromeis*.)

Lipinsäure.

Die Lipinsäure kristallisirt in verlängerten, stumpf zugespitzten Blättchen, sie sind gewöhnlich in Gruppen vereinigt, unter welchen man einzelne dickere, unregelmäßige, abgerundete Kristalle findet, die man von den andern trennt.

Die Lipinsäure ist in Wasser löslicher als die beschriebenen andern Säuren, sie löst sich in Aether und Alkohol, und kristallisirt aus letzterem in besonderer Schönheit. Beim Erhitzen schmilzt und verflüchtigt sich die Lipinsäure und erstarrt nach dem Erkalten zu einer faserigen Masse. Während dem Erkalten setzen sich auf den festgewordenen Theilen schöne rechtwinkliche Nadeln an. In einer Retorte erhitzt, destillirt sie unver-

ändert über, in dem oberen Theile des Gefäßes sublimirt sie in langen Nadeln.

Wird die kristallisirte Säure allmählig erhitzt, so verliert sie Wasser und schmilzt bei 140—145°. Der Dampf, den sie verbreitet, ist erstickend und reizt zum Husten.

Das lipinsäure Ammoniak kristallisirt in Nadeln; Chlorbarium, -Strontium und -Calcium werden durch seine Auflösung anfänglich nicht gefällt, nach einiger Zeit bilden sich aber in den Mischungen Kristalle. Es giebt mit Mangan- und Bittererdesalzen keine Niederschläge. Eisen-, Kupfer- und Silbersalze werden davon gefällt. 100 Theile Lipinsäure enthalten

	im kristallisirten Zustande	sublimirt
Kohlenstoff	41,15	— 46,59
Wasserstoff	5,50	— 4,39
Sauerstoff	53,35	— 49,12

Für die Zusammensetzung der ersteren entwickelt hieraus *Laurent* die Formel $C_5 H_8 O_5$, für die der sublimirten die Formel $C_5 H_6 O_4$.

Sie ist ganz auf demselben Wege von derselben Form erhalten, doch nicht näher untersucht und besitzt in ihrem Aeußern die größte Aehnlichkeit mit der Oxalsäure, von welcher sich bei diesem ganzen Proceß übrigens keine Spur bildet. (*Bromeis.*)

Azoleinsäure.

Die ölige Flüssigkeit, welche auf der Salpetersäure bei der Behandlung des Olivenöls mit Salpetersäure schwimmend zurückbleibt, zeigt bei der Destillation für sich eine Zersetzung unter Schwärzung; gegen das Ende hin sublimirt eine weißse, wenig schmelzbare pulverige Substanz. Wird der ölige Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht, so erhält man eine Aethyloxidverbindung der Azoleinsäure. Durch Zersetzung derselben mittelst einer weingeistigen Auflösung von Kali und Zusatz von Salzsäure scheidet sich Azoleinsäure ab; sie ist flüssig und ölarzig, unlöslich in Wasser, löslich in kochender Salpetersäure und daraus fällbar durch Wasser, durch sehr langes Kochen damit wird sie in eine lösliche kristallisirbare Säure verwandelt.

Obwohl kein Grund vorhanden ist, diese Säure für rein anzusehen, so hat *Laurent* nichtsdestoweniger ihre Zusammensetzung bestimmt. Sie enthielt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,68
Wasserstoff	10,71
Sauerstoff	25,61
	<hr/>
	100,00

Hieraus entwickelt *Laurent* die Formel $C_{15} H_{26} O_4$.

Das auf der Salpetersäure zurückbleibende Oel ist nach dem Waschen mit Wasser ganz klar, ziemlich dünnflüssig und von äußerst intensiv bitterm Geschmack. Es besteht aus mehreren fetten Säuren, wovon sich eine nur, mit Alkohol gelinde erwärmt und längere Zeit stehen gelassen, sehr leicht ätherificirt, welches schneller vor sich geht bei Zusatz von wenig Schwefelsäure. Das Destillat dieser alkoholischen Flüssigkeit trübt sich bei Zusatz von Wasser und scheidet eine geringe Menge eines entschieden nach buttersaurem Aethyloxid riechenden sehr flüchtigen ätherartigen Körpers aus, der bei Zusatz von mehr Schwefelsäure durch gewöhnlichen Schwefeläther verunreinigt ist. Er zeigt destillirt und über geschmolzenes Chlorcalcium gestellt eine constante Zusammensetzung, die sich jedoch mit der von *Laurent* in der Azoleinsäure angegebenen bis jetzt nicht vereinigen läßt. Hat man bei der Destillation der alkoholischen Auflösung ein wenig einer unorganischen Säure zugesetzt, so schwärzt sich der Rückstand in der Retorte. Hat man Schwefelsäure zugesetzt, so bekommt man zuletzt deutlich Schwefeläther, Aetherin und schwefelige Säure. (*Bromeis.*)

Bei Digestion gleicher Gewichtstheile Oelsäure und Salpetersäure entsteht nach *Laurent* unter andern Produkten *Oenanthsäure*. Wird nach 2—3 Stunden die Salpetersäure von dem ungelösten Theil der fetten Säuren abgossen, die letzteren mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, der Auflösung ihr halbes Gewicht Alkohol zugesetzt und eine Zeitlang in einer Retorte im Sieden erhalten, so verwandeln sich die fetten Säuren in Aethyloxydverbindungen. Der hierbei überdestillirende Alkohol trübt sich bei Wasserzusatz, es scheidet sich ein ölartiger Körper aus, welcher den Geruch und die Eigenschaften des önanthsauren Aethyloxyds besitzt, für was ihn *Laurent* auch hält. Allein die Zusammensetzung dieser Materie weicht von der des önanthsauren Aethyloxyds ab, und da der Buttersäure-Aether, so wie die Aetherarten, welche die Säuren in dem Ricinusöl bilden, den Geruch und die Eigenschaften des Oenanthäthers ebenfalls besitzen, so bleibt die Entstehung der Oenanthsäure auf diesem Wege zweifelhaft. (*Bromeis*). Buttersäure und Pimelinsäure unterscheiden sich von einander durch 1 Aeq. Wasserstoff, was die erstere mehr enthält.

Verhalten der Oel- und Elaidinsäure bei Berührung mit Alkalien in hohen Temperaturen.

Wenn man Oelsäure- oder Elaidinsäurehydrat mit dem dreifachen Volum einer starken Lauge von Aetzkalk unter beständigem Umrühren in einer Silberschale bis zu dem Zeitpunkte erhitzt, wo das Wasser entfernt ist und das Kalihydrat zu schmelzen beginnt, so bemerkt man ein starkes Aufblähen, verursacht durch eine Entwicklung von reinem Wasserstoffgas. Das Freiwerden von Wasserstoffgas beweist auf eine evidente Weise, daß in dieser Operation Wasser zersetzt wird, dessen Sauerstoff zu den Bestandtheilen der Oelsäure tritt. Unterbricht man bei diesem Zeitpunkte die Operation, so hat man eine braungelbe Masse, welche eine neue aus der Oelsäure entstandene fette Säure und eine beträchtliche Menge Essigsäure enthält. Uebergießt man die Masse mit wenig kaltem Wasser, so löst sich das freie Kali, so wie das essigsäure Kali auf, und die Verbindung der neuen Säure mit Kali begiebt sich auf die Oberfläche der alkalischen Lauge, in der sie nur bei einem gewissen Grade der Verdünnung mit Wasser löslich ist. Man kann auf diese Weise den größten Theil des Alkali's von der entstandenen Seife entfernen. Diese Lauge giebt, mit etwas Schwefelsäure im Ueberschuß versetzt und destillirt, eine reichliche Quantität von Essigsäure. Die obenaufschwimmende Seife wird alsdann in reinem Wasser gelöst und zur weiteren Reinigung wiederholt durch Zusatz von Kochsalz zu dieser Auflösung abgeschieden.

Durch verdünnte Salz- oder Weinsäure scheidet man zuletzt die fette Säure vom Kali, und reinigt sie durch wiederholte Kristallisationen aus Alkohol. Sie kristallisirt aus Alkohol in feinen glänzendweißen Nadeln, welche bei 62° schmelzen und nach dem Erkalten grobblättrig kristallinisch erstarren; sie fühlt sich trocken wie Talgsäure an, und läßt sich in einem Mörser zu Pulver zerreiben.

Die Elaidinsäure liefert, auf die nemliche Weise behandelt, eine in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung identische Materie.

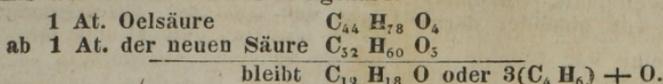
Varrentrapp, welcher diese Säure entdeckte und einer Untersuchung unterwarf, erhielt bei der Analyse 75,3 bis 75,5 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff. Das Silbersalz dieser Säure enthielt 31,3 — 31,63 Silberoxid, woraus sich für ihr Atomgewicht die Zahl 3162 berechnet. Hieraus entwickelt sich folgende Formel für die Zusammensetzung des Hydrates dieser Säure:

32 At. Kohlenstoff	2445	—	75,69
62 — Wasserstoff	386	—	11,97
4 — Sauerstoff	400	—	12,34
	<hr/>		
	3231		100,00

Die wasserfreie Säure ist hiernach $C_{32}H_{60}O_3$, das Silbersalz $C_{32}H_{60}O_3 + AgO$. Der Formel nach unterscheidet sich diese Säure von der von *Fremy* und *Stenhouse* entdeckten Palmitinsäure durch 2 At. Wasserstoff, den die letztere mehr enthält.

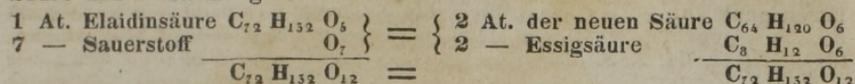
Das *Natronsalt* dieser Säure stellt, aus Alkohol kristallisirt, ein seidenglänzendes sehr feinschuppiges Pulver dar, in 6 Th. Wasser gelöst bildet es einen zähen durchsichtigen Seifenleim. Das Silbersalz ist blendend weiß, sehr locker und etwas gallertartig, wenn es aus kalten Lösungen gefällt ist; aus heißen Flüssigkeiten scheidet es sich körnig kristallinisch ab.

Wenn man von der Formel der Oelsäure, so wie sie von *Varrentrapp* festgestellt worden ist, die Formel der eben beschriebenen neuen Säure abzieht, so bleibt Kohlenstoff und Wasserstoff in dem nemlichen Verhältniß wie im Radikal der Essigsäure.



Beim Hinzutreten von 8 Atomen Sauerstoff aus 8 Atomen Wasser müssen hierbei 3 Atome Essigsäure $3(C_4H_6) + 90$ gebildet und 8 Aeq. Wasserstoffgas abgeschieden werden.

Die Entwicklung der Entstehung dieser Säure aus Elaidinsäure stellt sich in einer nicht minder einfachen Form dar. Ein Atom Elaidinsäure und 7 At. Sauerstoff enthalten die Elemente von 2 Atomen der neuen Säure und 2 At. Essigsäure.



Ricinsäuren.

Durch Zersetzung von Ricinusölseife mit Mineralsäuren oder Weinsäure erhält man ein Gemenge von zwei fetten Säuren, von denen die eine fest und kristallisirbar ist, während die andere eine ölartige Beschaffenheit besitzt. Dieses Gemenge ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, von rothgelber Farbe, geruchlos, von sehr scharfem Geschmack. Sich selbst überlassen trübt es sich und es scheidet sich daraus eine kristallinische Materie in geringer Menge aus, welche, zwischen Papier gepresst und durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen darstellt, welche in ihrem Ansehen der Fettsäure ähnlich sind. Diese Substanz, welche *Bussy* und *Lecanu* mit *Margaritinsäure* bezeichnen, schmilzt erst bei 130° , kommt bei einer höheren Temperatur ins Sieden, wobei sie zersetzt wird. Sie verbindet sich mit den Alkalien zu seifenartigen Salzen, und mit Magnesia zu einer in Alkohol unlöslichen Verbindung. Sie enthält in 100 Th. 70,50 Kohlenstoff, 10,81 — 11,00 — 10 Wasserstoff und 18,69 — 18,50 — 18,60 Sauerstoff (*Bussy & Lecanu*), welches Verhältniß *Laurent* durch die Formel $C_{35}H_{62}O_6$ ausdrückt. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist unbekannt.

Die ölartige fette Säure, von welcher man die Margaritinsäure getrennt hat, wird bei -6° fest; es ist eine eigenthümliche Säure, fähig mit Basen Salze zu bilden, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol auszeichnen; ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Verhalten sind unbekannt.

Destillationsprodukte des Ricinusöls siehe Verhalten der fetten Oele bei der Destillation.

Palminsäure, Palmin, siehe Verhalten der fetten Oele gegen salpetrige Säure.

Anhang zu Ricinussäure.

Ricinusöl (*Ol. Ricini, Palmae Christi, de Kerva*). Aus den Samen von *Ricinus communis* L. durch Auspressen zu erhalten. Blafsgelbes, fast weisses (oft im Handel braun vorkommendes), zähes, dickflüssiges Oel. Geruchlos und von mildem Geschmack. Spec. Gewicht 0,954. In der Kälte erstarrt es langsam. Besteht aus leicht schmelzbarem Stearin (Margarin) und Elain, von anderer Zusammensetzung als die der übrigen fetten Oele. Das ganze Oel besteht nach *Saussure* aus 74,18 Kohlenstoff, 11,03 Wasserstoff und 14,79 Sauerstoff. Ist also eins der sauerstoffreichsten Fette. Wird bald rancid und nimmt dann einen äusserst scharfen, kratzenden Geschmack an, der im Schlunde lange anhält. Hierbei und bei der Verseifung, so wie bei der trocknen Destillation (wobei sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt) bilden sich die S. 379 erwähnten eigenthümlichen Säuren. Trocknet langsam an der Luft aus. Mit salpetriger Säure und kaltbereiteter Quecksilbersolution wird es, obwohl sehr langsam, fest und in eine von Elaidin verschiedene Substanz verwandelt. — Das Ricinusöl ist mit absolutem Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Mit gebrannter Magnesia läfst sich ihm die Schärfe nehmen. — Seine Verfälschung mit einem andern fetten Oel läfst sich leicht entdecken, wenn man es mit gleichen Theilen absolutem Weingeist schüttelt, wo sich nichts ausscheiden darf. Soll auch zuweilen mit Crotonöl verfälscht vorkommen. Der äusserst scharfe Geschmack, und wenn es hellgelb ist, auch der scharfe Dunst, den es beim Erwärmen entwickelt, so wie seine heftige purgirende Eigenschaft und die geringere Löslichkeit in Alkohol, zeigen diese Verunreinigung an. — Wird innerlich, als Laxirmittel, gegen den Bandwurm u. s. w., gegeben. — Ueber sogenanntes *künstliches Ricinusöl* s. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 59.

A n h a n g.

In der Natur vorkommende Fettarten.

Unter fetten Körpern begreift man im Allgemeinen eine Klasse von Verbindungen, welche organische Säuren enthalten in Verbindung mit Glyceryloxid. Sie stellen eine eigenthümliche Art von Salzen dar, welche künstlich noch nicht hervorgebracht werden konnten. In den animalischen Körpern finden sie sich vorzüglich häufig in dem Zellgewebe; im Pflanzenreich in dem Samen, Samenlappen und in dem den Samen umgebenden Fleische (Oliven); sehr selten in der Wurzel (*Cyperus esculentus*). Im flüssigen oder geschmolzenen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen es durchscheinend. Diese Flecken verschwinden nicht durch Liegen an der Luft. Sie werden durch Säuren, Alkalien und Metalloxide zerlegt; durch erstere, insofern sie sich des Glyceryloxids bemächtigen oder dasselbe zerstören; durch die Alkalien, indem diese sich mit den organischen Säuren verbinden und Glyceryloxid abscheiden, was sich in dem Moment des Freiwerdens mit Wasser zu Glyceryloxidhydrat verbindet.

Die letztere Zersetzungsweise hat man früher für einen eigenthümlichen Zersetzungsprocess gehalten und *Verseifung*, *Verseifungsprocess* genannt, bis *Chevreul* durch eine Reihe bewundernswürdiger Untersuchungen den wahren Vorgang aufklärte und seine Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen Zersetzungsweisen der Salze nachwies.

Die am häufigsten vorkommenden Fettarten sind Verbindungen des Glyceryloxids mit Talgsäure, Margarin- und Oelsäure; sie finden sich stets gemengt mit einander in den mannigfaltigsten Verhältnissen. Bis jetzt hat man keine einzelne dieser Verbindungen, ohne von einer andern begleitet zu seyn, in der organischen Natur angetroffen.