II. Säuren mit zusammengesetztem Radikal.

Seitdem wir den Unterschied zwischen den Erzeugnissen der organischen und unorganischen Natur und die verschiedene Weise, wie ihre entfernteren Bestandtheile unter einander vertheilt sind, näher kennen gelernt, haben wir gefunden, daſs dieser Unterschied eigentlich darin bestehe, daſs in der unorganischen Natur alle oxydirte Körper ein einfaches Radikal haben, dagegen organische Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radikal bestehen. Bei den *Pflanzenstoffen ist das Radikal im Allgemeinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bei den thierischen Stoffen aber* aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gebildet. *Eine* Säure mit zusammengesetztem Radikal will daher eben soviel sagen, als eine Säure organischen Ursprungs, sie mag übrigens aus dem Thier- oder Pflanzenreiche abstammen *).

Bei den Säuren organischen Ursprungs ist es, im Allgemeinen betrachtet, nicht der Fall, daſs dasselbe Radikal mehrere Oxydationsstufen hätte, welche den unvollkommenen und überoxydirten Säuren entsprächen; vielmehr finden die Verbindungen nur in Einem Verhältnisse statt, und wenn man demselben Sauerstoff zu entnehmen oder zuzusetzen *versucht, so wird zugleich das Verhältniſs zwischen den Bestandtheilen der Radikale selbst verändert und ein ganz neuer Körper hervorgebracht.*

Die Anzahl der Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist sehr groſs, und da man die Benennung Säure auch auf diejenigen Körper auszudehnen angefangen hat, welche die Eigenschaften einer Säure in schwächerem Grade besitzen, so läſst es sich voraussehen, daſs ihre Anzahl künftig noch weit an-

*) Hiervon macht aber die Kleesäure, wie wir weiter unten sehen werden, eine merkwürdige Ausnahme.

sehnlicher werden wird, wenn man nach näherer Untersuchung der unorganischen Natur die Bemühungen allgemeiner auf die organische richten wird. Da der vorliegende Theil des Lehrbuches sich eigentlich mit der unorganischen Chemie beschäftigen soll, so gehörten die Säuren mit zusammengesetztem Radikal wohl nicht hierher; weil indessen das Studium der unorganischen Chemie die Bekanntschaft mit mehreren derselben nothwendig macht, so werde ich die vorzüglichsten davon anführen.

Die Säuren organischen Ursprungs theilen sich in Ansehung ihrer Eigenschaften in 2 Klassen, nämlich in starke und schwache. Die starken Säuren haben im Allgemeinen eine einfachere Zusammensetzung, eine gröſsere Sättigungs-Capacität, und wo sie auch in der organischen Natur vorkommen, oder aus deren Produkten ausgezogen werden mögen, so machen sie doch immer eine und dieselbe chemische Substanz aus. Manche von ihnen wetteifern in den Verwandtschaftsgraden mit den stärkeren Mineralsäuren; allein es ist unmöglich, den Grund einzusehen, warum die eine stärker, als die andere ist. In der unorganischen Natur beruht die Verwandtschaft einer Säure vornämlich auf ihrem Radikale; hier hingegen sind die Radikale immer dieselben, nur in ihren Verhältnissen abwechselnd, und zwar auf solche Weise, daſs man deutlich sieht, daſs keiner von den Bestandtheilen irgend einen besonderen Antheil an dem Grade der Verwandtschaft hat, sondern daſs dieser auf der eigenthümlichen Modification beruht, welche das Radikal bei der Entstehung des oxydirten Körpers in der organischen Natur erlitt, und welche sich bei Vereinigung seiner Bestandtheile in anderen Verhältnissen verändert.

Die schwachen Säuren haben, ungeachtet die Anzahl ihrer Elemente dieselbe ist, eine verwickeltere Zusammensetzung; ihre Sättigungs-Capacität ist gering und jede unter ihnen wird von verschiedenen organischen Körpern mit kleinen Abweichungen in ihren Eigenschaften

hervorgebracht, so dafs sie, wie die organischen Körper selbst, Verschiedenheiten zeigen, wodurch sie zu Arten Eines Geschlechts werden. So gehört z. B. der sogenannte Gerbestoff zu dieser Klasse, dem zwar der deutlich saure Geschmack mangelt, der aber alle Merkmale der Säure besitzt, indem er das Lakmuspapier röthet, und mit Alkalien, Erden und Metalloxyden eigenthümliche Salze von mehreren Sättigungsgraden hervorbringt. Allein jede gerbestoffhaltige Pflanze erzeugt eine besondere Art des Gerbestoffs, so dafs der Gerbestoff der Eichenrinde, des Tormentills, der Bärentraube u. s. w. eben so viele verschiedene Arten einer gemeinschaftlichen Gattung bilden.

Ueberhaupt wird man, wenn die Bestimmung, ob ein Körper zur Klasse der Säuren gehöre, von dem Verhalten desselben zu den Alkalien, Erden und Metalloxyden abhängig gemacht wird, finden, dafs, mit Ausnahme einiger sogenannter vegetabilischer Salzbasen, es unter den Produkten des Gewächsreichs kaum ein Einziges giebt, welches nicht mit einigem Grunde zu den Säuren gerechnet werden, oder nicht mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden sich verbinden und in diesen Verbindungen die Rolle einer Säure spielen könnte.

Ich werde hier die meisten von denjenigen Säuren, welche überall in derselben Modification vorkommen, beschreiben und ihre Zusammensetzung nach Hunderttheilen angeben, in sofern diese bekannt ist; dagegen werde ich alle theoretischen Untersuchungen über die Fragen: wie dieselben als zusammengesetzt betrachtet werden können, und wie es komme, dafs Körper, die einander ihrer quantitativen Zusammensetzung nach ganz nahe kommen, in allen ihren übrigen Merkmalen so ganz von einander abweichen können, in der organischen Chemie abhandeln.

Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal kommen theils fertig gebildet in den organischen Körpern vor,

theils werden sie erst nach deren Absterben, oder aus den Produkten der organischen Körper erzeugt. So wird z. B. die Essigsäure durch Gährung, die Schleim- und Kleesäure durch Behandlung mit Salpetersäure, die Bernsteinsäure durch trockene Destillation u. s. w. hervorgebracht; es ist aber auch oft der Fall, dafs eine solche Säure, die wir gewöhnlich durch Hülfe der Kunst hervorbringen, auch im lebenden organischen Körper sich vorfinden kann.

1. Essigsäure.

Die Essigsäure wird nur von organischen Körpern gebildet, kann aber auf viele verschiedene Arten entstehen. In gröfster Menge erhält man sie durch eine Art der Gährung, welche die saure oder Essig-Gährung genannt wird. Sie bildet sich aufserdem durch trockene Destillation der Pflanzen- und Thierstoffe, oder durch Einwirkung der Mineralsäuren auf dieselben; ferner durch den Vegetationsprozefs, durch das Verwesen der Dammerde auf sumpfigen Stellen u. s. w. Ich werde auf alle diese Dinge an ihrem Orte wieder zu sprechen kommen und hier blofs von der Erzeugung der Essigsäure in ihrem vollkommen reinen Zustande sprechen.

Die gewöhnliche, unter dem Namen Essig vorkommende Säure, die durch Gährung gebildet wird, ist mit vielem Wasser verdünnt und von mehreren vegetabilischen Stoffen verunreiniget. Von diesen letztern wird sie durch Destilliren gereiniget; allein der destillirte Essig enthält immer noch sehr viel Wasser, von welchem er ebenfalls befreit werden mufs. Die Säure wird daher mit einem Alkali, einer Erdart oder einem Metalloxyde gesättiget, die Verbindung bis zur Trockenheit abgedampft und die Essigsäure sodann durch Schwefelsäure daraus vertrieben.

Der Gebrauch der Thermolampen, in welchen man anfänglich Brennholz verkohlt, lehrte uns auch den Essig anwenden, welcher durch Destillation der Pflanzenstoffe

gebildet wird. Man gewinnt jetzt, besonders in Frankreich, eine grofse Menge Essig beim Verkohlen des Holzes, welches dort in, in die Erde eingegrabenen, wohl verwahrten Meilern geschieht, aus welchen der Rauch, welcher Essig und brenzliches Oel enthält, in reihenweise aufgestellte Tonnen geleitet wird, worin er sich verdichtet *). Der dabei gewonnene Essig ist braun und brenzlich, und wird gereiniget, wenn man ihn mit basisch kohlensaurem Natron sättiget, zur Trockenheit abdampft, und das Salz, in eisernen Gefäfsen, unter stetem Umrühren bis zur angehenden Verkohlung erhitzt, wobei der brenzliche Stoff zerstört, der Essig aber gröfstentheils erhalten wird. — Die kohlige Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, die bis zu einer gewissen Concentration abgedampfte Lösung mit Schwefelsäure versetzt und in Kupferpfannen mit zinnerner Kühlgeräthschaft destillirt. Dadurch erhält man einen starken und farbenlosen Essig, der sehr wenig von dem brenzlichen Nebengeschmacke behalten hat, und nach der Verdünnung mit Wasser, wie anderer Essig, zum häuslichen Gebrauche benutzt werden kann. Um ihn völlig zu concentriren, mufs er noch mit einer Basis gesättiget, das Salz eingetrocknet und mit concentrirter Schwefelsäure destillirt werden.

Der geringeren Kosten halber wendet man zu Bereitung der Essigsäure am vortheilhaftesten völlig verwittertes essigsaures Bleioxyd (im Handel unter dem Namen des Bleizuckers bekannt) an, legt dasselbe in eine tubulirte Glasretorte, übergiefst es ungefähr mit $\frac{3}{10}$ seines Gewichts, oder noch etwas weniger concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., und rührt die Masse sodann mit einer Glasröhre gut um, damit das Bleisalz und die

*) In Sachsen wird, nach früher angestellten gelungenen Versuchen, seit mehreren Jahren der Holzessig aus offenen Meilern, durch eingelegte Röhren, auf allen Hütten-Kohlplätzen gewonnen, und zwar, wie es bis jetzt scheint, ohne allen Nachtheil für die erzeugten Kohlen, sobald nicht die Essiggewinnung durch Einlegung zu vieler Röhren übertrieben wird, wodurch die Kohlen leichter zu werden und weniger Hitze zu geben scheinen.

Säure auf allen Punkten unter einander gemengt werden. Die Retorte muſs vorher an eine trockene Vorlage angepaſst und die Fugen mit nasser Blase verbunden werden; diese auch ziemlich wieder trocken sein, ehe man Salz und Säure hineinbringt. Man stellt hierauf die Retorte in ein Sandbad und hält sie hier in einer so niedrigen Temperatur, daſs zwar die Säure überdestillirt, die Masse am Boden aber nicht brenzlich wird, und um die Destillation zu beschleunigen, thut man wohl, wenn man den aus dem Sandbade hervorstehenden Theil der Retortenkugel mit einem Hute von Pappe, der aber das Glas nicht berühren darf, bedeckt, damit die Retorte von der umgebenden Luft nicht abgekühlt wird. Dieſs führt den Vortheil mit sich, daſs das Gas gleich in den Retortenhals tritt und hier condensirt wird, und wenn die Bedeckung von Pappe gut eingerichtet ist, so geht die Destillation bei niedriger Wärme noch einmal so gut als sonst von statten. Wenn sich die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd verbindet, läſst sie ihr gebundenes Wasser fahren, welches von der Essigsäure aufgenommen, und mit welchem sie in Gestalt wasserhaltiger Essigsäure überdestillirt wird. Aller angewandten Vorsicht ungeachtet wird die übergegangene Essigsäure doch immer mit ein wenig schweflichter Säure verbunden, und nimmt davon einen stechenden Geruch an. Man kann sie davon reinigen, wenn man ihr einen ganz geringen Antheil braunes Bleisuperoxyd zusetzt, welches mit seinem überschüssigen Sauerstoffe die schweflichte Säure in wenigen Augenblicken in Schwefelsäure verwandelt, die sich dann mit dem Bleioxyde zu einem in Essigsäure unlöslichen Salze verbindet. Wenn der erste Zusatz, nachdem er aus dem Braunen ins Weiſse übergegangen ist, den Geruch noch nicht weggenommen hat, so setzt man noch einen zweiten Antheil zu, und schüttelt die Säure damit um. Sobald man bemerkt, daſs der Geruch nach schweflichter Säure verschwunden ist und der Geruch der Essigsäure rein und scharf hervortritt, so wird die letztere von dem Bleioxyde abgefüllt, weil bei längerem Zusammenbleiben

der Ueberschuſs des Bleisuperoxydes an Sauerstoff durch die Essigsäure ausgeschieden und das Bleioxyd aufgelöst wird. Will man völlig überzeugt sein, daſs die Säure kein Blei mehr enthalte, so muſs man sie noch einmal umdestilliren; wird sie aber bloſs als Riechmittel gebraucht, so ist dieſs unnöthig.

Soll diese Säure im höchsten Grade concentrirt dargestellt werden, so muſs das dazu anzuwendende Bleisalz gehörig fatiscirt sein. Dieſs läſst sich zwar in trockener Luft von + 30° bis 40° Wärme bewirken, erfordert aber eine lange Zeit, und versucht man es durch Wärme zu unterstützen, so schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser und fatiscirt alsdann noch schwieriger, abgerechnet, daſs es leicht brenzlich wird. Es ist daher das Beste, wenn man Gebrauch von einer Luftpumpe machen kann, das feingeriebene Bleisalz im luftleeren Raume fatisciren zu lassen, in welchem man zugleich in einem flachen Gefäſse concentrirte Schwefelsäure aufgestellt hat. Das Salz verliert da in 24 bis höchstens 36 Stunden sein Krystallwasser, und zerfällt zu einem feinen Mehle, auf dieselbe Weise, wie ich schon S. 56. angeführt habe. Sollte man glauben, die Fatiscirung sei nicht recht vollkommen von statten gegangen, so kann man sie noch dadurch vollenden, daſs man das herausgenommene Pulver noch eine Stunde lang bei 100° der freien Luft aussetzt, weil es nun nicht mehr schmilzt. Bei der Destillation ist es auch am räthlichsten, keine Schwefelsäure im Ueberschusse zuzusetzen, weil dieselbe gewöhnlich von der Essigsäure groſsentheils zu schweflichter Säure reducirt wird.

Es ist bis jetzt eben so wenig gelungen, die Essigsäure im wasserfreien Zustande darzustellen, wie die Salpetersäure, Salzsäure u. m. a., und der höchste Grad der Concentration, welchen wir dieser Säure geben können, ist der, worin sie nur soviel Wasser enthält, als dasjenige Wasser beträgt, welches (wie bei den vorher beschriebenen Säuren) die Stelle eines andern oxydirten Körpers vertritt, und welches bei der Essigsäure 14,8 Prozent be-

trägt. Die Vorschriften, welche man über die Herstellung der concentrirten Essigsäure im Allgemeinen gegeben hat, gehen oft darauf aus, auch den Zutritt dieses Wassers abzuhalten, ohne welches aber die Säure gar nicht zu erhalten ist; auch wird bei allen diesen Bereitungsarten ein Theil der Säure zerlegt, um das nöthige Wasser für einen anderen Theil derselben zu liefern, und was dabei von den Bestandtheilen der Säure übrig bleibt, bildet eine eigene brennbare, spirituöse Flüssigkeit, die man *Spiritus pyro-aceticus* nennt und wodurch die Essigsäure verdünnt wird.

Die gewöhnlichsten Vorschriften zur Bereitung der Essigsäure, die man in den Lehrbüchern findet, sind folgende:

1) Man bringt krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd in eine Glasretorte und treibt daraus durch Destillation die Säure aus. Diese Krystalle enthalten zwar diejenige Menge Wasser, welche die Säure bedarf; allein dieses Wasser geht schon bei einer Temperatur fort, wo die Säure noch nicht abgeschieden wird, und ist daher schon entwichen, wenn die Säure sich erst zu verflüchtigen anfängt, daher hierbei auf Kosten der Säure Wasser und *Spiritus pyro-aceticus* gebildet wird. In der Retorte bleibt ein Gemenge von Kohle, Kupferoxydul und metallischem Kupfer zurück; im Halse derselben sitzt gewöhnlich ein weiſses oder grünliches Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul, und die Säure ist oft von mit übergegangenem Kupfersalze grünlich.

2) Man mengt wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd mit fatiscirtem essigsauren Bleioxyd und destillirt das Gemenge. Die erhaltene Säure ist gewöhnlich brenzlich und enthält viel schweflichte Säure.

3) Man mengt 3 Theile fatiscirten essigsauren Natrons mit 8 Th. geglühten und dann fein geriebenen sauren schwefelsauren Kali's, worauf man das Gemenge destillirt. Das Destillat ist aber stark von schweflichter Säure verunreiniget.

Die concentrirte wasserhaltige Essigsäure, welche ge-

wöhnlich Westendorfischer Essig oder Radikalessig genannt wird, ist farbenlos und hat einen beifsenden, scharf sauren Geschmack, und einen eigenthümlichen, stechenden, sauren, angenehmen und erquickenden Geruch. Bei + 4° bis 5° erstarrt sie zu einer, aus breiten Blättern bestehenden krystallisirten Masse, und wenn man beim Destilliren derselben, nach der oben gegebenen Vorschrift, die Vorlage durch Einhüllen in Eis abkühlt, so krystallisirt sie gewöhnlich schon in der Vorlage und im Retortenhalse.

Das spec. Gewicht derselben ist = 1,063, wiewohl Richter behauptet, dafs wenn sie mit ihrem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure gemengt und destillirt wird, dasselbe bis 1,07 gehen soll, und wenn man bei der Destillation das zuletzt übergehende besonders auffängt, soll dieses 1,08 wiegen; allein dieses letzte Destillat ist brenzlich und mufs über gut fatiscirtes essigsaures Natron umdestillirt werden.

Während der literarischen Streitigkeit, welche vor einigen Jahren durch Fourcroy's Behauptung, dafs die Essigsäure und Ameisensäure einerlei Säuren wären, erregt wurde, und wo man das ganz ungleiche specifische Gewicht beider Säuren in concentrirtem Zustande als Gegenbeweis anführte, wurde die Entdeckung gemacht, dafs eine Essigsäure von gröfserem spec. Gewichte nicht selten eine geringere Menge Alkali zur Sättigung erfordere, als eine Säure von minderem Gewichte, und man erklärte dieses aus der verschiedenen Menge *Spiritus pyro-aceticus*, welche bei den verschiedenen Arten der Bereitung in ungleichen Verhältnissen gebildet werden kann. Durch Mollerat's Versuche ist jedoch diese Erscheinung dahin aufgeklärt worden, dafs sie ihren Grund in einem anderen Umstande hat. Die höchst concentrirte Essigsäure wird nämlich durch Zusatz einer gewissen Menge Wassers condensirt und gewinnt dadurch an spec. Gewicht; was aber dann darüber zugesetzt wird, vermindert das spec. Gewicht. Das Resultat von Mollerat's Versuchen ist folgendes: Eine möglichst concentrirte Essigsäure von

1,063 spec. Gewichte wurde fortschreitend mit Wasser gemengt und gewogen. Folgende Tabelle, in welcher 110 Theile Essigsäure auf den angegebenen Wassergehalt gerechnet sind, giebt die hierbei aufgefundenen Verhältnisse an:

Essigsäure.	Wasser.	Spec. Gewicht.
110	0,0	1,0630
—	10,0	1,0742
—	22,5	1,0770
—	32,5	1,0791
—	43,0	1,0763
—	55,0	1,0742
—	66,5	1,0728
—	97,5	1,0658
—	108,5	1,0637
—	118,2	1,0630

Wir ersehen daraus, daſs das Gewicht der Säure sich bis zu 1,0791 erhöht, und daſs bei diesem Gewichte 100 Theile Säure $\left(\frac{100 \cdot 32,5}{110} =\right)$ 29,6 Theile Wasser aufnehmen. Ich habe schon oben angeführt, daſs die concentrirte Säure von 1,063 spec. Gewichte 14,8 Prozent Wasser enthält, 29,6 macht aber genau das Doppelte dieser Menge aus, welche hier die Säure unter Wärmeentwickelung als chemisch gebundenes Wasser aufnimmt. Die erste Portion Wasser enthält genau $\frac{1}{3}$ soviel Sauerstoff als die Essigsäure, wie wir in der Folge sehen werden, und wenn dann noch doppelt soviel hinzukommt, so enthalten das Wasser und die Säure gleiche Mengen Sauerstoff. Was noch darüber zugesetzt wird, dient als Lösungsmittel bloſs zur Verdünnung der Säure und vermindert daher das spec. Gewicht derselben.

Die Essigsäure läſst sich leicht entzünden, wenn sie in offenen Gefäſsen bis zum Sieden erhitzt wird und brennt mit blauer Flamme, beinahe wie Alkohol. Sie muſs in gut verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt werden, weil sie sonst Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und ver-

dünnt wird. Die concentrirte Essigsäure wird bloſs als Riechmittel gegen ansteckende Seuchen und zur Wiederbelebung Ohnmächtiger benutzt. Sie kommt im Handel zuweilen unter dem Namen des sauren Riechsalzes *(Sel de vinaigre)* in kleinen Fläschchen vor. Gewöhnlich sind diese mit schwefelsaurem Kali gefüllt, in dessen Zwischenräume die Säure hineingegossen ist, wodurch sie das Ansehen eines Salzes bekommt.

Man glaubte eine Zeit lang, die Säure in dem gewöhnlichen Essig unterscheide sich von der concentrirten, und nannte daher jene: unvollkommene Essigsäure. — Die Essigsäure besteht aus 47,16 Theilen Kohlenstoff, 5,85 Theilen Wasserstoff und 46,99 Theilen Sauerstoff. Man hat geglaubt, daſs sie auch Stickstoff enthalte, weil man bei der trockenen Destillation von essigsauren Salzen bisweilen Ammoniak erhielt; allein man hat nachher gefunden, daſs dieſs von unreinen Salzen herrühre. Die Essigsäure wird nur zu einem geringen Theile zerstört, wenn sie destillirt, oder in Gasgestalt durch glühende Glasröhren geleitet wird. Wenn man sie hingegen durch ein glühendes eisernes Rohr leitet oder ein essigsaures Salz destillirt, so wird sie vollkommen zerlegt und in Wasser, Kohlensäure, Kohlen-Wasserstoffgas, und zum gröſsten Theile in eine eigene, brennbare, flüchtige, naphtaähnliche Flüssigkeit verwandelt, welche letztere schwerer als Alkohol, aber leichter als Wasser ist, und einen durchdringenden, nicht unangenehmen Geruch hat.

Die Essigsäure ist ein Lösungsmittel für mehrere organische Stoffe, z. B. Kampher, Pflanzenleim, Gummiharze, Harze, den Faserstoff des Blutes, Eiweiſs u. s. w. Die Sättigungs-Capacität derselben beträgt 15,665, und sie enthält 3mal soviel Sauerstoff, als das Oxyd, durch welches sie neutralisirt wird.

2. Kleesäure. Oxalsäure. Zuckersäure.

Diese Säure wurde von Scheele entdeckt. Sie wird theils von der Natur in manchen Pflanzen gebildet, theils

kann sie durch Kunst hervorgebracht werden, wenn man thierische oder vegetabilische Stoffe mit verdünnter Salpetersäure kocht. In der Natur kommt sie theils frei vor, wie in den Haaren der Kichererbse *(Cicer arietinum)*, aus welchen sie nach und nach heraus sickert, wenn die Spitzen derselben abgeschnitten worden sind; theils findet sie sich mit Kali zu einem sauren Salze verbunden, wie im Sauerklee *(Oxalis Acetosella)*. Dieses Salz schiefst nach und nach aus dem Safte des Sauerklees bei gehöriger Abdunstung an, und wird Sauerkleesalz, *Sal Acetosellae*, genannt. Die Säure wird auf die Weise daraus geschieden, dafs man das Salz in warmes Wasser auflöst und mit einer Lauge von kohlensaurem Kali so lange mischt, als noch ein Aufbrausen entsteht, d. h. bis dafs die freie Säure des Salzes genau gesättiget ist. Man mengt sie dann mit einer Auflösung von Bleizucker (essigsaurem Blei) in Wasser so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Essigsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Kleesalzes, die Kleesäure hingegen bildet mit dem Bleioxyde ein weifses, im Wasser unlösliches Salz, welches niederfällt. Das Gemenge wird dann filtrirt und das ungelöste Bleisalz auf dem Filtrirpapiere mit warmen Wasser gut abgespült, und darauf auf Löschpapier getrocknet. 100 Theile trockenes kleesaures Blei werden hierauf mit 33 Theilen Schwefelsäure und 1,85 specifischem Gewicht, die vorher mit 10mal soviel Wasser verdünnt worden sind, übergossen, und damit 24 Stunden, unter fleifsigem Umrühren, digerirt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde zu unlöslichem schwefelsauren Bleie, die Kleesäure aber wird im Wasser aufgelöst, aus welchem man sie nachher durch Abdunsten anschiefsen lassen kann. Sobald ein Theil der Säure krystallisirt ist, läfst man die rückständige Lösung zur ferneren Krystallisation abdampfen, und fährt damit fort, so lange noch etwas anschiefsen will. Auf diese Weise erhält man die Säure vollkommen rein. Doch mufs man sie immer auf Schwefelsäure prüfen, wovon sie leicht verunreiniget sein kann, wenn bei Zerlegung des Bleisalzes das Ver-

hältniſs der Schwefelsäure nicht ganz genau beobachtet worden ist. Man tropft in eine kleine Parthie Kleesäure einen Tropfen salzsauren Baryt; macht derselbe gar keinen Niederschlag, oder wird dieser durch Salpetersäure wieder aufgelöst; so war die Säure frei von Schwefelsäure. Im entgegengesetzten Falle muſs sie mit etwas mehr kleesaurem Bleie digerirt werden.

Am gewöhnlichsten bereitet man die Kleesäure aus Zucker, welcher durch Salpetersäure zerlegt wird. Man löst 4 Theile Zucker in 24 Theilen Salpetersäure von 1,120 specifischem Gewicht auf, erhitzt die Lösung in einer Retorte, bis die Salpetersäure sich zu zerlegen anfängt, und erhält sie in dieser Temperatur, so lange noch Gas entwickelt wird. Der Zucker verliert dabei einen Antheil Kohlenstoff, der von der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt wird, die mit dem, aus der Salpetersäure zugleich entwickelten Stickstoffoxydgas entweicht. Die übrigen Bestandtheile des Zuckers werden auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und bilden ein Gemisch von zwei Pflanzensäuren, der Apfelsäure und Kleesäure, das von der Flüssigkeit aufgelöst erhalten wird. Sobald das Gemenge in der Retorte kein Gas mehr entwickelt, nimmt man es vom Feuer und läſst es erkalten, wobei die Kleesäure allmählig krystallisirt, die Apfelsäure aber in der Lösung zurückbleibt. Wenn die Krystalle herausgenommen sind, läſst man die Lösung von neuem zur Krystallisation abdampfen, so lange noch etwas daraus anschieſst. Die dicke Mutterlauge, welche zuletzt zurückbleibt, hält man allgemein für Apfelsäure, die jedoch von vieler Salpetersäure und etwas weniger Kleesäure verunreiniget ist. Setzt man derselben noch 6 Loth Salpetersäure zu, so kann noch ein groſser Theil der Apfelsäure durch nochmalige Digestion in Kleesäure verwandelt werden. Die krystallisirte Säure ist jedoch nicht rein, sondern von der Mutterlauge gelb gefärbt und enthält Salpetersäure; man läſst sie daher auf einer lauwarmen Stelle fatisciren, wobei der gröſste Theil Salpetersäure mit dem Krystallwasser entweicht. Dann löst man sie aufs neue in Wasser

auf und läſst sie krystallisiren. Dieſs muſs noch ein oder ein Paar Male wiederholt werden, wenn man über die Reinheit der Säure völlig sicher sein will. Geschieht dieſs nicht, so wird der Kork des Gefäſses, worin man die Säure aufbewahrt, nach und nach angegriffen und wird gelb, wie von der Salpetersäure. Vier Loth Zucker geben ungefähr $\frac{3}{4}$ Loth Kleesäure. Holz, Leim, Seide, Haare und mehrere andere Pflanzen- und Thierstoffe geben noch mehr, aber unreinere Säure.

Die Krystalle der Kleesäure verlieren in trockener Luft ihr Krystallwasser, zerfallen zu Mehl und wiegen nachher 0,23 weniger als vorher. Die fatiscirte Säure enthält jedoch noch viel Wasser, und wenn sie mit ihrem 5fachen Gewichte fein geriebenen, frisch geglühten Bleioxyd gemengt und mit Wasser angerührt wird, so verbindet sich die Säure mit dem Bleioxyd und läſst ihr Wasser fahren, welches beim Eintrocknen der Masse verfliegt.

Man findet auf diese Weise, daſs von 100 Theilen dazu angewandter Kleesäure nicht ganz 58 Theile mit dem Bleioxyde sich verbinden, so daſs etwas über 42 Theile derselben Wasser gewesen sind. Davon waren $\frac{2}{3}$ oder 28 Theile Krystallwasser und konnten ohne Zutritt eines fremden Oxyds davon entfernt werden; die übrigen 14 Theile hingegen lieſsen sich nicht davon trennen, ohne sie mit einem anderen oxydirten Körper auszuwechseln, zu welchem die Säure eine stärkere Verwandtschaft hatte. Diese 14 Theile Wasser enthalten $\frac{1}{3}$ soviel Sauerstoff, als 58 Theile Kleesäure, und es enthalten demnach 42 Theile Wasser genau soviel Sauerstoff, als die 58 Theile Säure, so daſs wir also hier dasselbe Verhältniſs wiederfinden, welches wir so eben bei den Verbindungen der Essigsäure mit Wasser bemerkt haben.

Wir kennen deshalb eben so wenig eine wasserfreie Kleesäure, wie eine wasserfreie Salzsäure oder Salpetersäure, und die fatiscirte Säure ist eine wasserhaltige Kleesäure, welche 20 Prozent Wasser enthält. Sie hat einen scharf sauren Geschmack und greift die Zähne an; 1 Gran

davon in $\frac{1}{2}$ Quart Wasser aufgelöst, röthet die Lackmustinktur bedeutend. Für sich selbst ist die Kleesäure nicht flüchtig; wenn man sie aber in offenen Gefäſsen stark erhitzt, so bedeckt sich ihre äuſserste Oberfläche mit einer dünnen Lage von feinen Krystallen, die aus sublimirter Kleesäure, wahrscheinlich ohne Krystallwasser, bestehen. Durch Destillation wird sie zerlegt und giebt ein saures Wasser, welches nicht krystallisirt, aber kein Oel, und ein kleiner Theil davon sublimirt unverändert. $11\frac{1}{2}$ Theile Kleesäure erfordern 100 Theile Wasser von $+ 15°$ zu ihrer Lösung, und diese hat ein specifisches Gewicht von 1,045. Während des Auflösens zerspringen die Krystalle mit Knistern. Ist die Kleesäure von Salpetersäure verunreiniget, so löst sie sich in ihrem doppelten Gewichte Wasser. Eine gesättigte Lösung von Kleesäure in Wasser äuſsert giftige Wirkungen, wenn sie innerlich genommen wird. Sie ist auch löslich in Alkohol.

Die Kleesäure hat mit den übrigen vegetabilischen Säuren eine so groſse Uebereinstimmung in allen ihren Eigenschaften, daſs man sie, danach zu urtheilen, wohl für eine Säure mit zusammengesetztem Radikal halten möchte. Dieses ist aber nicht der Fall, sie enthält nur Sauerstoff und Kohlenstoff, wenn man aber zu ihrer Analogie mit den Kohlen-Wasserstoffsäuren auch ihren organischen Ursprung legt, so kann sie nur in einer Klasse mit diesen Säuren beschrieben werden.

Bei einer Analyse der Kleesäure, die ich mit groſser Sorgfalt anstellte, fand ich in ihr 33,222 Theile Kohlenstoff, 66,534 Theile Sauerstoff und nur 0,244 Theile, d. h. $\frac{1}{4}$ Prozent, Wasserstoff. Und da es sich fand, daſs der Kohlenstoff in dieser Säure übrigens mit $\frac{3}{4}$ mal soviel Sauerstoff wie in der Kohlensäure verbunden war, so schien es mir, daſs die Eigenschaften der Kleesäure, als eine die Kohlensäure an Verwandtschaft sehr übertreffende Säure, nur von einem zusammengesetzten Radikal zu erklären sei, wenn auch der Wasserstoffgehalt noch so geringe wäre.

Dulong, der diesen Gegenstand auch untersuchte, hatte davon eine ganz andere Ansicht. Die fatiscirte

Säure, die wir als wasserhaltige Kleesäure betrachtet haben, sieht er als die wahre Kleesäure an, in welcher Wasserstoff und Kohlensäure zu einer Art von Wasserstoffsäure verbunden sind. Die Kohlensäure stellt darin die Stelle des Chlors oder des Schwefels, in der Chlor-Wasserstoffsäure oder in der Hydrothionsäure vor. Diese Wasserstoffsäure wird von einigen Basen unzersetzt, z. B. von der Kalkerde, aufgenommen, und was wir für kleesaure Kalkerde mit Krystallwasser ansehen, wäre nach dieser Ansicht die wasserfreie Verbindung der Kalkerde mit dieser Wasserstoffsäure. Andere Basen (welche kleesaure Salze ohne Krystallwasser bilden) werden von der Säure zerlegt, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Sauerstoffe der *Basis* zu Wasser und es entsteht eine Verbindung von Kohlensäure mit dem metallischen Radikal, welche gar kein Wasserstoff enthält. Ich werde bei den Salzen mehr von diesen Ansichten Dulong's anführen.

Wenn man nun dieses nach unserer gewöhnlichen Ansicht erklärt, so geht daraus hervor, daſs was wir als die nicht darstellbare wasserfreie Kleesäure betrachtet haben, eine Verbindung von Kohlenstoff mit $\frac{3}{4}$ soviel Sauerstoff wie in der Kohlensäure, und ohne allen Wasserstoff, sein muſs. Da es selten möglich ist, zu einer Analyse so absolut wasserfreie Materialien anzuwenden, daſs nicht eine dem unbedeutenden Wasserstoffgehalt der Kleesäure entsprechende Menge Wasser zum Vorschein kommen könnte, so suchte ich mich auf eine andere Weise davon zu belehren. Van Mons hat entdeckt, daſs wenn man Kleesäure zu einer Goldauflösung setzt und die Mischung erwärmt, kohlensaures Gas entbunden und Gold niedergeschlagen wird. Wenn ein bestimmtes Gewicht von Kleesäure auf diese Weise von einer Goldauflösung zersetzt wird, so muſs der Wasserstoffgehalt derselben auch eine Portion Gold reduciren, und daraus folgt, durch Rechnung, daſs die Kleesäure, falls sie $\frac{1}{4}$ eines Prozents an Wasserstoff enthalten sollte, $\frac{1}{13}$ mehr Gold reduziren muſs, als wenn sie nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Bei diesen Versuchen fand sich nun, daſs die Menge von

von hergestelltem Gold genau mit dem Verhalten übereinstimmte, dafs die Kleesäure keinen Wasserstoff enthält. Die Kleesäure besteht daher aus 66,57 Theilen Sauerstoff und 33,40 Theilen Kohlenstoff ohne Wasserstoff.

Warum die Kleesäure die sauerstoffreichere Kohlensäure so bedeutend an Verwandtschaft übertrifft, können wir nicht erklären; wir sehen aber, dafs es von den nämlichen Ursachen abhängen mufs, welche unter den Produkten der unorganischen Natur Verbindungen der nämlichen Elemente, oft in unbedeutend abweichenden Verhältnissen, aber mit sehr verschiedenen Verwandtschaften begabt, hervorbringen. Ich werde bei der organischen Chemie ausführlicher davon sprechen.

Döbereiner hat vorgeschlagen, die Benennung Kleesäure mit der von kohlichter Säure zu vertauschen. Es ist aber einleuchtend, dafs die Kohlensäure ihren chemischen Eigenschaften zufolge, in einem ganz anderen Verhältnisse zur Kleesäure steht, als z. B. die Schwefelsäure oder die Phosphorsäure zu der schweflichten oder phosphorichten Säure. Ich kann daher dieser Umwechselung der Benennung nicht beipflichten.

Wenn man Verbindungen der Kleesäure mit solchen Metalloxyden, welche den Sauerstoff nur lose gebunden enthalten, einer höheren Temperatur aussetzt, wird kohlensaures Gas entbunden, und das Metall bleibt reducirt zurück. Andere kleesaure Salze geben ein Gemenge von kohlensaurem Gase und Kohlenoxydgas, und die Basis bleibt entweder völlig oxydirt, im reinen oder kohlensauren Zustande, oder auch auf eine niedrigere Oxydationsstufe reducirt, zurück.

Die Oxalate werden gewöhnlich auf dem Punkte, wo ihre Zerlegung beginnt, für einen Augenblick grau oder braun, und diefs beweist, dafs es selten möglich ist, Salze von beigemengten organischen Stoffen, ohne Beihülfe des Feuers, zu befreien, und dafs es einer ganz unbedeutenden Spur davon bedarf, um jene Wirkung hervorzubringen.

Uebergiefst man kleesaure Salze mit concentrirter

(am besten mit nordhäuser oder rauchender) Schwefelsäure, so werden sie nach Döbereiner zerlegt, und bei Erwärmung des Gemenges wird kohlensaures Gas und Kohlenoxydgas mit Brausen entwickelt. Digerirt man die Kleesäure mit einem metallischen Superoxyd, so wird kohlensaures Gas entwickelt und ein kleesaures Metallsalz gebildet. Setzt man irgend eine Säure hinzu, so wird alle Kleesäuse zerlegt.

In der Chemie ist die Kleesäure, wegen ihrer starken Verwandtschaft zur Kalkerde merkwürdig, mit welcher sie ein schwerlösliches Salz bildet. Sie wird daher sowohl als Reagens auf Kalkerde, als auch zu deren Ausscheidung bei Analysen gebraucht.

Ihre Sättigungs-Capacität ist 22,19 und sie enthält 3mal soviel Sauerstoff, als das Oxyd, durch welches sie neutralisirt wird; d. h. der Sauerstoff der Basis ist gerade hinreichend, um mit der Kleesäure Kohlensäure hervorzubringen.

3. Weinsteinsäure. Weinsäure.

Die Bereitung dieser Säure wurde zuerst von Scheele angegeben. Man erhält sie aus dem Weinsteine, einem sauren, aus Weinsteinsäure und Kali bestehendem Salze, welches sich vom gährenden Weine absetzt. Man bereitet sie am besten auf folgende Weise:

Gereinigter Weinstein *(Cremor tartari)* wird mit Wasser gemengt und bis zum Kochen erhitzt, dann fein geriebene Kreide zugesetzt, so lange noch ein Aufbrausen statt findet. Die Säure, welche der Weinstein im Ueberschusse enthält, verbindet sich mit der Kalkerde zu weinsteinsaurem Kalke und wird in Gestalt eines weifsen Pulvers gefällt. Die rückständige Flüssigkeit enthält nun ein neutrales weinsteinsaures Kali, welche, wenn dieses für die Apotheke bestimmt ist, zur Trockenheit abgedampft und gebraucht werden kann. Um die Säure vom Kalke durch Schwefelsäure zu reinigen, verfährt man auf folgende Weise. Man wiegt, um zuerst die Menge der anzuwen-

denden Schwefelsäure zu bestimmen, eine etwas gröſsere Menge kohlensauren Kalk ab, als zur Sättigung erfordert wird, und setzt davon dem Gemische des sauren weinsteinsauren Kali's mit Wasser bis zur Neutralisirung zu. Das, was davon übrig bleibt, wird gewogen und zeigt an, wieviel davon aufgegangen ist. Auf 100 Theile angewendeten kohlensauren Kalk nimmt man 97½ Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 10 bis 16 mal soviel Wasser verdünnt wird. Nach 24stündiger Digestion wird das Gemenge durch Papier filtrirt, der abgesetzte schwefelsaure Kalk mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Durchfiltrirte auf einem flachen Glas- oder Porzellangefäſse, bei ganz gelinder Wärme, bis zur Syrupsdicke abgedampft. Der Gyps, welcher sich unterdessen allmählig abgesondert, wird abfiltrirt, und die klare Lösung auf einer lauwarmen Stelle der weiteren allmähligen Abdunstung überlassen, wobei die Säure in regelmäſsigen, klaren Krystallen anschieſst. Diese werden herausgenommen, in etwas kaltem Wasser abgespült und auf Löschpapier getrocknet. Die zurückgebliebene Flüssigkeit dunstet man von neuem ab und überläſst sie dem langsamen Krystallisiren, so lange noch etwas krystallisiren will. Die Krystalle, welche gewöhnlich gelb sind, werden von neuem in reinem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt.

Bei diesem Verfahren kann die Säure auf zweierlei Weise verunreiniget werden, nämlich entweder durch zu viele Schwefelsäure, oder durch noch unzerlegten weinsteinsauren Kalk. Im erstern Falle wird die Säure beim Abdampfen leicht braun; auch läſst sich die Schwefelsäure durch Barytsalze oder Bleiessig entdecken, wenn der Niederschlag, welchen sie darin bilden, durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Ein Ueberschuſs von unzerlegt gebliebenem weinsteinsauren Kalke, benimmt der Säure ihre Krystallisirbarkeit, und man erhält damit einen dicken Syrup, aus welchem nichts anschieſst; durch ein wenig Schwefelsäure läſst sich diesem aber abhelfen.

Es ergiebt sich daraus, daſs immer ein geringer Ueberschuſs von Schwefelsäure erforderlich ist, wenn man durch dieses Verfahren krystallisirte Weinsteinsäure erhalten will. Wenn die Säure während des Abdunstens braun wird, so kann man durch einen Tropfen oxydirtsalzsaures Kali oder durch Kochen mit gut durchgebrannter Holzkohle nachhelfen. Im letztern Falle soll man jedoch, wie behauptet wird, eine reine Säure erhalten, deren Krystalle in der Luft feucht werden; die Richtigkeit dieser Angabe ist indessen noch nicht untersucht.

Man kann den weinsteinsauren Kalk auch durch Zerlegung des *Cremor tartari* mit Aetzkalk bereiten. Man erhält sie dadurch in gröſserer Menge, als durch die Zerlegung mit Kreide; sie enthält aber sehr oft einen Ueberschuſs von Kalkerde und kohlensaurem Kalk, weshalb sich die zur Austreibung der Weinsteinsäure erforderliche Menge Schwefelsäure nicht bestimmen läſst. Das zurückbleibende, durch den Kalk von seiner Weinsteinsäure befreite, Kali enthält einen Antheil von weinsteinsaurem Kalk aufgelöst, durch welchen es die Eigenschaft erhält, daſs es, bis zu einem gewissen Grade, eingekocht, in der Wärme zu einer undurchsichtigen Gallerte gerinnt, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird.

Man hat auch den Vorschlag gemacht, den rohen Weinstein in kochend heiſsem Wasser zu lösen, durch Zusatz von Bleizucker weinsteinsaures Blei darin niederzuschlagen und dieses dann durch Schwefelsäure zu zerlegen. Dieſs giebt aber eine unreine Säure, die überdieſs leicht bleihaltig werden kann und daher für ärztlichen Gebrauch nicht angewandt werden darf.

Die Krystalle der Weinsteinsäure sind in der Luft unveränderlich und verlieren ihren Wassergehalt nicht, selbst wenn sie bis zum Zersetzen erhitzt werden. Das Wasser kann nur durch Zusatz eines Körpers daraus entfernt werden, zu welchem die Säure eine gröſsere Verwandtschaft hat. Die Weinsteinsäure ist daher im wasserfreien und isolirten Zustande noch unbekannt. Die krystallisirte enthält 11,94 Prozent Wasser, aber kein Krystallwasser.

Die Weinsteinsäure wird durch Destillation leicht zerlegt und giebt dabei Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel, kohlensaures Gas, gekohltes Wasserstoffgas, und, nach Rose's Versuchen, eine eigene krystallisirbare Säure, die sich in ihrem Verhalten von der Weinsteinsäure unterscheidet. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Der Essig, welchen man dabei erhält, riecht und schmeckt nach dem brenzlichen Oele und wurde früherhin brenzliche Weinsteinsäure genannt.

Die Weinsteinsäure ist im Wasser leichtlöslich; 1 Theil kochendheifses Wasser löst 2 Theile krystallisirte Weinsteinsäure auf. Eine verdünnte Auflösung davon wird in der Luft nach und nach zerlegt, schimmelt und verwandelt sich zum Theil in Essig. Sie läfst sich auch in Alkohol auflösen. Durch Salpetersäure wird sie in Kleesäure und durch Schwefelsäure in Essig umgewandelt. Sie besteht aus 36,19 Theilen Kohlenstoff, 3,74 Theilen Wasserstoff und 60,07 Theilen Sauerstoff. Sie wird in der Heilkunst und zu Limonadenpulver gebraucht, in der Chemie zur Entdeckung von Kalisalzen, aus welchen sie, nach gehöriger Concentration, saures weinsteinsaures Kali *(Cremor tartari)*, in kleinen, körnigen, schwerlöslichen Krystallen, niederschlägt. Ihre Sättigungs-Capacität ist 12,01 und sie enthält 5mal soviel Sauerstoff, als wie das neutralisirende Oxyd.

Brenzliche Weinsteinsäure. Rose's Versuche über die eigenthümliche Säure, welche beim Destilliren der Weinsteinsäure erzeugt wird, sind von Fourcroy und Vauquelin wiederholt worden. Sie fanden, dafs diese Säure keine Eigenschaften von der Weinsteinsäure besitze. Man reiniget sie auf die Weise, dafs man sie mit Kali sättiget, und das Salz sodann mit Schwefelsäure destillirt, wobei die Säure sublimirt wird und ein brenzliches säuerliches Wasser übergeht. Die sublimirte Säure ist scharf sauer, schmilzt in erhöhter Temperatur, sublimirt sich ohne Rückstand, und fällt weder die Bleinoch die Silbersalze, wohl aber die Quecksilbersalze. Aus einem Gemische derselben mit Bleisolutionen setzen sich

nach einiger Zeit kleine, nadelförmige, übereinander gehäufte Krystalle ab. Die Säure löst sich leicht in heifsem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten. Mit Kali giebt sie ein neutrales, aber kein saures Salz. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol löslich und zerfliefst leicht. Es fällt weder Baryt- noch Kalksalze, wohl aber die neutralen Bleisalze.

4. Citronensäure.

Auch diese Säure wurde durch den unvergefslichen Scheele entdeckt. Sie findet sich in verschiedenen Pflanzensäften, z. B. in den Citronen, Tamarinden, unreifen Weinbeeren, Moosbeeren, Preisselbeeren, Hahnbutten u. m. a. In gröfster Menge erhält man sie aus dem Citronensaft, wenn derselbe in zinnernen oder gläsernen Gefäfsen erhitzt und mit fein geriebener Kreide gemengt wird, so lange noch ein Aufschäumen statt findet. Die im Citronensafte enthaltene Citronensäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu citronensaurem Kalke, welcher sich niederschlägt. Man bringt ihn auf Filtrirpapier, und süfst ihn so lange aus, als das durchgehende Wasser noch eine Farbe besitzt, worauf man ihn trocknet. Die Citronensäure wird daraus durch Schwefelsäure abgeschieden, eben so wie die Weinsteinsäure aus dem weinsteinsauren Kalk. Die erhaltene Säure wird mit derselben Vorsicht zur Krystallisation gebracht, die ich oben angegeben habe. Ein Ueberschufs von citronensaurem Kalke hindert das Krystallisiren der Säure. Die Schwefelsäure läfst sich durch salzsauren Baryt darin entdecken, nicht aber durch Bleiessig, weil das citronensaure Blei in Salpetersäure schwerlöslich ist, und daher vom schwefelsauren nicht unterschieden werden kann. Man nimmt an, dafs 5 Quart guter Citronensaft 8 bis $8\frac{1}{2}$ Unze krystallisirte Citronensäure liefern. — Die gelbe Farbe der Citronensäure kann durch Digeriren mit ein wenig Salpetersäure, ohne Veränderung der Säure, zerstört werden.

In England, wo die Citronensäure für den Bedarf

der Kattundruckereien im Grofsen bereitet wird, nimmt man auf 10 Pfund mit Citronensaft gesättigter Kreide 9 Pfund Schwefelsäure, von 1,845 specifischem Gewichte, welche mit 56 Pfund Wasser verdünnt wird; der citronensaure Kalk wird mit der Säure ohne Beihülfe äufserer Wärme macerirt. Nach der Zerlegung wird die saure Flüssigkeit abfiltrirt und der Gyps mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das durchfiltrirte saure Liquidum wird über freiem Feuer in einem Bleikessel bis zu 1,13 specifischem Gewichte eingekocht, dann in kleine und flache Kessel ausgegossen, und im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft. Dabei mufs man genau auf den Augenblick Acht haben, wo sich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche zu zeigen anfängt, und den Kessel sogleich aus dem Wasser nehmen und zum Abkühlen hinstellen. Nach viermal 24 Stunden ist die Krystallisation vor sich gegangen. Versäumt man, den Kessel beim Entstehen des Salzhäutchens sogleich herauszunehmen, so ist es leicht der Fall, dafs die Säure in weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit zu einer kohlschwarzen Masse zusammenbäckt. Die erhaltenen Krystalle sind gelb und müssen 3 bis 4 mal umkrystallisirt werden, um farbenlos zu werden. Die Mutterlauge, aus welcher sie sich ansetzen, ist schwarz. Um die Citronensäure zu benutzen, die noch in ihr vorhanden ist, wird sie mit Wasser verdünnt und wie der Citronensaft mit Kreide behandelt.

Fourcroy that den Vorschlag, den citronsauren Kalk im Vaterlande der Citronen zu verfertigen und ihn von da in andere Länder zu versenden. Ein Engländer versuchte diesen Vorschlag in Sicilien auszuführen und bereitete im Jahre 1809 und 1810 ungefähr 500,000 Pf. citronensauren Kalk. Indessen machte die Untauglichkeit der Einwohner zur Arbeit den Gewinn davon unbedeutend. Die Jahreszeit erschwerte das Trockenen des citronensauren Kalks, und da er nicht ganz trocken geworden war, erhitzte er sich nach dem Einpacken. Die Fabrikanten mufsten die Kreide und die Fässer, die in Sicilien nicht gemacht werden konnten, von England

kommen lassen, und wahrscheinlich hat die ganze Einrichtung keinen Bestand gehabt.

Man hat vorgeschlagen, den Citronensaft mit einem Alkali zu sättigen und sodann mit Bleiessig zu fällen; allein der Citronensaft enthält, aufser der Citronensäure, auch Apfelsäure, Gummi und Extraktivstoff, welche sämmtlich vom Bleizucker niedergeschlagen werden, so dafs man auf diese Weise keine reine Säure erhalten kann.

Die Krystalle der Citronensäure sind in der Luft unveränderlich und haben einen scharfen, fast beifsend sauren Geschmack. Beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und fangen bei einer noch höheren Temperatur an zerlegt zu werden, wobei sie gelb oder braun werden, und ein syrupdickes, ganz saures Liquidum bilden, welches nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden kann. Die krystallisirte Citronensäure kann also ihres ganzen Wassergehalts ohne Zersetzung nicht beraubt werden, und ist daher in wasserfreiem Zustande unbekannt. Sie enthält 18 Prozent Wasser, wovon die Hälfte bei niedrigen Hitzgraden, d. h. etwa bei + 28° bis 35°, in trockener Luft ausgetrieben werden kann, wobei die Säure zu einem Mehle zerfällt. — Die Citronensäure weicht in ihrem Wassergehalte von der Analogie mit anderen Säuren ab, bei welchen das Wasser eben soviel Sauerstoff enthält, als irgend eine Basis, durch welche die Säure neutralisirt wird. Bei der Citronensäure tritt nämlich der Fall ein, dafs die mit ihr sich verbindenden übrigen Oxyde nur $\frac{1}{4}$ soviel Sauerstoff als diese Säure enthalten, wogegen das Wasser in der krystallisirten Säure $\frac{1}{3}$ und in der fatiscirten nur $\frac{1}{6}$ soviel Sauerstoff, als die Säure enthält.

Bei der Destillation geht die Citronensäure zum Theil unverändert über, das meiste aber wird in Wasser, brenzliches Oel, Essig, Kohlensäure und Kohlen-Wasserstoffgas verwandelt. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Durch Schwefelsäure wird sie in Essig, durch Salpetersäure aber, wenn diese in grofser Menge zugesetzt wird, beim Ko-

chen ganz langsam in Kleesäure umgewandelt; in geringerer Menge greift die Salpetersäure sie nicht an.

100 Theile Citronensäure erfordern 75 Theile kaltes und 50 Theile kochendes Wasser zur völligen Auflösung. Mit vielem Wasser verdünnt hat diese Auflösung einen angenehm sauren Geschmack, kann aber nicht lange aufbewahrt werden, sondern fängt bald an sich zu zersetzen. Die Citronensäure wird, in Ermangelung frischer Citronen, zur Bereitung von Limonade gebraucht. 2 bis 4 Theile Citronensäure, mit etwas Zucker und Citronenöl versetzt, geben 900 Theilen Wasser einen angenehmen, erfrischenden Geschmack.

Die Citronensäure besteht aus 41,49 Theilen Kohlenstoff, 3,43 Theilen Wasserstoff und 55,08 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität ist 13,77.

5. Die Apfelsäure

wurde zugleich mit der Citronensäure von Scheele, bei seinen Untersuchungen der sauren Pflanzensäfte entdeckt. Sie findet sich am häufigsten im Safte unreifer saurer Aepfel, in den Berberisbeeren, Schlehen, Vogelbeeren und Fliederbeeren, mit sehr wenig Citronensäure verbunden. Zu gleichen Theilen mit Citronensäure ist sie enthalten in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, der Frucht des Weifsdorns, in den Kirschen, Moltbeeren, *Erdbeeren und Himbeeren. In Verbindung mit Ameisensäure findet sie sich in den Ameisen, und mit Kalk in den meisten Pflanzensäften.*

Um die Apfelsäure zu gewinnen, sättiget man Aepfelsaft mit kohlensaurem Kali, filtrirt das gesättigte Salz und fällt es mit Bleizucker, wobei das Blei sich mit der Apfelsäure vereiniget und sich mit ihr niederschlägt. Das apfelsaure Blei wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei die Apfelsäure sich abscheidet und dann durch Abdampfung concentrirt werden kann. Auch kann man sie erhalten, wenn man den Saft des Hauslauchs *(Sempervivum tectorum)*, welcher sehr viel apfelsauren Kalk ent-

hält, mit Bleizucker niederschlägt und den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt. Die beste Art die Apfelsäure rein und in hinlänglicher Menge zu erhalten, wurde vor einigen Jahren von Donovan erfunden. Man sammelt gefrorene Vogelbeeren ein, preſst den Saft aus ihnen aus, kocht diesen wie gewöhnlich auf, klärt ihn mit etwas Hausenblase, und digerirt ihn dann mit kohlensaurem Blei, welches in kleinen Gaben zugesetzt wird, so lange, als noch ein Aufschäumen entsteht. Dabei bildet sich apfelsaures Blei, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, und zum gröſsten Theile ungelöst bleibt, und wovon das wenige Aufgelöste beim Erkalten sich wieder absetzt. Dieses erhaltene apfelsaure Bleioxyd wird einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, um den etwa noch zurückgebliebenen Vogelbeersaft davon zu entfernen. Man kocht es hierauf mit destillirtem Wasser und filtrirt die Lösung, sobald sie gesättiget ist, noch kochend heiſs, woraus nachher beim Erkalten das Bleisalz in weiſsen, silberglänzenden Schuppen anschieſst. Das Ungelöste kocht man mit einer neuen Portion Wasser und läſst es erkalten. Die erste Solution, aus welcher sich die Krystalle bereits abgesetzt haben, ist gewöhnlich etwas gelblich und wird daher weggethan; die andere hingegen ist farbenlos und wird zu Auflösung neuer Gaben des noch nicht aufgelösten Salzes benutzt, um das Salz nicht verloren gehen zu lassen, welches nach jedem Anschieſsen in der Mutterlauge zurückbleibt.

Um die erzeugten Krystalle recht vollkommen rein zu erhalten, müssen sie noch einmal umkrystallisirt und deſshalb in kochend heiſsem Wasser aufgelöst werden, wobei man wohl in Acht nehmen muſs, daſs man nicht zuviel Salz auf einmal in das kochende Wasser bringt, weil das Ungelöste sonst auf dem Boden des Gefäſses schmilzt, sich an das Glas fest ansetzt und bei verstärkter Hitze leicht braun werden kann.

Das erhaltene Bleisalz wird nachher zu einem feinen Pulver gerieben, und mit Wasser vermengt, in welches

man einen Strom von Schwefel-Wasserstoffgas hineinleitet. Man erhält dadurch Schwefelblei, die Apfelsäure aber wird im Wasser gelöst und kann durch Abdampfen bei gelinder Wärme daraus gewonnen werden. Zuletzt bildet sich ein gelblicher Syrup, welcher krystallisirt. Die krystallisirte Apfelsäure läſst sich sublimiren und giebt dabei weiſse Nadeln, wird aber doch dabei zum Theil zerlegt. Sie ist in diesem Zustande noch wenig untersucht worden, und man hat sie erst durch diese Bereitungsweise rein erhalten können.

Man hat vermuthet, daſs die Apfelsäure auch durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker gebildet werde, wenn man nämlich Zucker mit einem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, welche vorher mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt worden, übergieſst und die Masse so lange digerirt, bis sie eine gelbliche Farbe annimmt. Sie wird hierauf mit Kalkerde gesättiget und die gesättigte Flüssigkeit sodann mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd versetzt, welches apfelsaures Bleioxyd niederschlägt, welches nach dem Auswaschen, auf die oben angegebene Weise, durch Schwefel-Wasserstoffgas zerlegt werden kann. Allein weder die auf diese Weise gewonnene Apfelsäure, noch das Bleisalz, haben mit dem vorher beschriebenen gleiche Eigenschaften, so daſs es wohl möglich ist, daſs beide nicht einerlei Säuren sind. Die aus Zucker bereitete kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zu einer Art von Firniſs zusammen, der beim Erhitzen zerlegt wird, sich aufbläht, einen stickenden Rauch, wie gebrannter Zucker, von sich giebt, und eine Menge von einer blättrigen Kohle zurückläſst. Wenn man sie in Wasser auflöst und sich selbst überläſst, wird sie zerstört und geht sowohl in die geistige als in die Essiggährung über. Behandelt man sie mit Salpetersäure, so giebt sie Kleesäure, und wenn durch neuen Zusatz von Salpetersäure keine Kleesäure mehr erhalten werden kann, bleibt eine starke, mit Salpetersäure gemengte Säure zurück, die beim Abdam-

pfen einen dicken Syrup bildet, welcher keine Krystalle giebt. Diese Säure ist keine Apfelsäure und ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Bouillon-la-Grange glaubte bewiesen zu haben, dafs die Apfelsäure nichts anderes als eine Verbindung der Essigsäure mit einem extraktartigen Stoffe sei; diefs ist jedoch durch neuere Versuche widerlegt worden. Donovan, welcher den Unterschied zwischen dem aus Vogelbeersafte bereiteten und dem aus Zucker mit Salpetersäure gewonnenen apfelsauren Bleie auffand, glaubte eine neue Säure entdeckt zu haben, die er *Acidum sorbicum* — Vogelbeersäure — nannte; allein Braconnot zeigte, dafs diese Säure *Apfelsäure sei*, und Vogel fand, dafs die *aus Zucker bereitete* Säure mit der Apfelsäure *nicht einerlei sei*. Die aus Zucker gezogene Säure verdient daher eine neue Untersuchung.

Man hat sie für eine Abänderung der Citronensäure ansehen wollen, von welcher *sie sich gleichwohl* durch ihre Unkrystallisirbarkeit, *sowie durch ihr Verhalten* zur Kalkerde unterscheidet. Sie giebt damit ein im Wasser lösliches Salz, welches mit einem kleinen Ueberschusse von Säure sich leicht auflöst, und vom Alkohol niedergeschlagen wird, wodurch sie sich zugleich von allen anderen vegetabilischen Säuren unterscheidet.

6. Benzoësäure.

Diese Säure hat ihren *Namen vom Benzoëharz*, aus *welchem man sie am vortheilhaftesten erhält*. Sie wurde schon 1608 von Blaise de Vigenere unter dem Namen der Benzoëblumen beschrieben; sie findet sich in verschiedenen Pflanzenstoffen, z. B. im peruanischen und Tolu-Balsam, im Styrax, in der Vanille, dem Zimmet, Kalmus, der Birkenrinde, so wie im Urine der Pferde, Kameele, des Rindviehes und anderer Thierarten.

Man gewinnt sie aus dem Benzoëharze auf die Weise, dafs man z. B. 10 Loth ausgesuchtes Benzoëharz ganz fein pulvert und mit 1 Loth völlig kohlensaurem

Kali in $\frac{1}{2}$ Nöſsel Wasser kocht. Da das Harz allmählig schmilzt und zusammenbäckt, dadurch aber die Einwirkung der Lauge auf das Innere des Harzkuchens verhindert wird; so muſs man es dann erkalten lassen, das Harz herausnehmen und von neuem pulvern, darauf wieder gelind in der Lauge kochen, bis es wiederum zusammenbäckt, und dieses Verfahren von neuem 2 bis 3 mal wiederholen. Die Lauge, welche anfangs bräunlichgelb und trübe ist, wird zuletzt klar und beinahe farbenlos. Sie enthält nunmehr benzoësaures Kali, aus welchem die Benzoësäure mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden wird, die man tropfenweise so lange zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist die Benzoësäure; sie wird auf das Filtrum gebracht und mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen; 10 Loth Benzoësäure geben $1\frac{1}{4}$ Loth Säure.

Wenn man zu diesem Versuche mehr Alkali nimmt, als zur Sättigung der Säure gerade erforderlich ist, so löst das überschüssige Alkali eine Menge Harz auf, welches sich mit der Säure niederschlägt, und ihr eine gelbe oder bräunliche Farbe giebt.

Man kann auch die Benzoësäure durch Kochen des Harzes im Wasser erhalten; oder wenn man das Harz in einen hohen Tiegel legt, über welchen man eine Papiertüte steckt, während man ein schwaches Kohlenfeuer um den Tiegel herum macht. Die Säure sublimirt sich dabei, und legt sich in glänzenden Nadeln an das Papier an. Allein keine von den beiden Verfahrungsarten belohnt die Mühe.

Die gewonnene Säure ist übrigens noch nicht rein, sondern enthält noch einen flüchtigen Stoff von angenehmen, vanilleähnlichem Geruche, und einen kleinen Antheil von Harz. Von dem letztern wird sie durch Sublimation in einem Glaskolben bei gelinder Wärme befreit. Man stellt den Kolben etwas schief, weil die sublimirte Säure sonst leicht wieder niederfällt, und wenn das Glas mit einem Schnee von glänzenden Krystallblättchen und Nadeln erfüllt ist, läſst man es abkühlen, nimmt das

Sublimat heraus und erhitzt dann die auf dem Boden erstarrte Masse von neuem. Es ist dazu so wenig Hitze erforderlich, dafs grofse Portionen Säure über einem Feuer von 3 bis 4 kleinen Kohlen sublimirt werden können.

Der riechende Stoff hängt der sublimirten Säure sehr hartnäckig an; allein diese Verunreinigung ist von keiner Bedeutung. Man kann ihn indessen gänzlich entfernen, wenn man die Säure mit Alkali sättiget, das Salz im Wasser auflöst und die Benzoësäure wieder mit Schwefelsäure fällt. Bisweilen mufs diefs einigemal wiederholt werden.

Aus abgedampftem Urin vom Rindvieh oder aus Düngerjauche kann die Benzoësäure *durch Salzsäure niedergeschlagen werden. Sie hat* dann einen unangenehmen *Geruch,* von welchem sie aber durch Kochen mit Kohlenpulver grofsentheils befreit werden kann. Wenn Talg oder Fett destillirt wird, bekommt man ein schmieriges, brenzliches Oel, welches beim Kochen mit grob gepulverter Kreide oder Marmor benzoësauren Kalk *giebt,* aus welchem man die Säure durch Salzsäure niederschlagen kann; allein sie enthält einen brenzlichen Stoff, wovon sie schwerlich zu reinigen ist, und welcher macht, dafs sie die Silber- Blei- und Quecksilbersalze niederschlägt. Sättiget man die Säure mit Alkali und löst dann das eingetrocknete Salz in wasserfreiem Alkohol auf, so erhält man ein, einigermafsen reines benzoësaures Kali. Man hielt diese Säure früherhin für eine eigene Säure, und nannte sie Fettsäure. *Sie wird durch die zerstörende Einwirkung des Wärmestoffs auf das Fett gebildet.*

Die natürliche Farbe der Benzoësäure ist die weifse, und wenn sie ins Gelbe oder Braune fällt, so ist diefs ein Merkmal von einer bedeutenden Beimengung von Harz. Sie krystallisirt in nadelförmigen oder schuppigen, elastischen Krystallen, und ist in der Luft völlig unveränderlich; sie hat einen schwach säuerlichen Geschmack, der aber im Halse ein eigenes scharfes und brennendes Nachgefühl erregt. Die Benzoësäure vereiniget sich nicht mit dem Wasser, und in ihren Krystallen ist sie frei von

allen Verbindungen enthalten. Im reinen Zustande hat sie keinen Geruch; im Allgemeinen aber behält sie hartnäckig Theile desjenigen Körpers an sich, aus welchem sie bereitet worden ist, und nimmt mehr oder minder den Geruch davon an. Die aus Benzoë bereitete riecht nach Vanille.

In der Wärme schmilzt sie leicht und sublimirt sich bei gelinder Hitze. Ein kleiner Theil davon wird dabei zerlegt. Mit Sand gemengt und erhitzt, wird sie beinahe gänzlich zerlegt und giebt mehr brennbares Gas, als irgend ein anderer Pflanzenstoff. Im offenen Tiegel geschmolzen, läſst sie sich mit einem glühenden Eisen, mit einem angezündeten Spahne oder einem elektrischen Funken entzünden. Der Rauch von verflüchtigter Benzoësäure hat einen stechenden Geruch, der zum Husten reizt und die Augen angreift. Im kochenden Wasser löst sie sich in allen Verhältnissen auf, und eine concentrirte Lösung derselben erstarrt beim Erkalten zu einer weiſsen, fettähnlichen Masse. Sie besteht aus kleinen nadelförmigen Krystallen, aus welchen man die übrige Auflösung herauspressen kann. 1 Theil Benzoësäure erfordert 400 Theile kaltes Wasser zu seiner völligen Auflösung. Sie wird leichter vom Alkohol als vom Wasser gelöst, wird aber aus jenem durch Wasser nicht gefällt, wenn die Säure frei vom Harze war. Die mit Harz verunreinigte Säure giebt, mit verdünnter Salpetersäure gekocht, eine groſse Menge Blausäure, und die zurückbleibende Säure hat einen bitterlichen galleartigen Geschmack angenommen.

Die reine Benzoësäure wird in der Schwefel- und Salpetersäure ohne Veränderung aufgelöst. Sie besteht aus 75,05 Theilen Kohlenstoff, 5,12 Wasserstoff und 19,93 Sauerstoff, und ihre Sättigungs-Capacität ist 6,64, oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts.

7. Galläpfelsäure.

Diese Säure war Scheele's letzte Entdeckung. Sie findet sich in den meisten zusammenziehenden Vegetabi-

lien, vorzüglich aber in den Galläpfeln, verbunden mit einem eigenen Stoffe, der wegen seiner Eigenschaft, Häute zu gerben, den Namen des Gerbestoffs bekommen hat. Sie läſst sich von diesem Stoffe sehr schwierig trennen, und ihre Zusammensetzung beruht auf so schwachen Verwandtschaften, daſs sie während der Versuche leicht zerlegt wird. Sie wird aus den Galläpfeln auf folgende Weise bereitet:

a) Scheele gewann sie dadurch, daſs er einen Aufguſs von Galläpfeln in einem locker bedeckten Gefäſse stehen und verschimmeln lieſs; nach einigen Monaten hatten sich zwischen dem Schimmel eine groſse Menge Krystalle abgesetzt, die er in kochendheiſsem Wasser wieder auflöste und der Reinigung wegen nochmals krystallisiren lieſs. Diese Bereitungsart erfordert viele Zeit, giebt übrigens aber reiche Ausbeute.

b) $1\frac{1}{2}$ Pfund gestoſsene Galläpfel werden in kaltem Wasser eingeweicht und fleiſsig umgerührt. Nach 24 Stunden wird das Aufgelöste durchgepreſst, auf das Galläpfelpulver frisches Wasser gegossen, und dasselbe nach dem Weichen wieder ausgedrückt. Die erhaltene braune Lösung wird bei gelinder Wärme bis zur trocknen Masse abgedampft, wodurch man eine mürbe, glänzende, dunkelbraune Masse erhält, die aus Säure, Gerbestoff und vegetabilischem Extraktivstoff besteht. Sie wird fein gepulvert und mit wasserfreiem Alkohol übergossen, dessen specifisches Gewicht nicht über 0,791 gehen darf. (Nimmt man gewöhnlichen *Spiritus vini rectificatissimus* der Officinen, so wird die ganze Masse aufgelöst.) Der Alkohol löst beinahe nur die Galläpfelsäure auf und färbt sich davon strohgelb; man destillirt dann den Alkohol gröſstentheils ab, löst den Rückstand in kochendheiſsem Wasser auf und dampft ihn zur Krystallisation ab. Die Krystalle, welche zuletzt zur Krystallisation anschieſsen, sind etwas gefärbt, können aber durch Abwaschen mit kaltem Wasser fast ganz farbenlos gemacht werden. Ein Pfund Galläpfelpulver giebt auf diese Weise $1\frac{1}{9}$ Loth Säure. Braconnot hat dieses Verfahren folgendergestalt abgeändert:

ändert: Man feuchtet das Pulver von Galläpfeln mit Wasser an und läſst es auf einer + 20° bis 25° warmen Stelle einen Monat lang stehen, während man es immer wieder anfeuchtet, wenn es trocken zu werden anfängt. Die Masse schwillt dabei auf und schimmelt. Nach Verlauf eines Monats wird die darin befindliche braune Flüssigkeit ausgedrückt, das Ausgedrückte mit Wasser gekocht und beim Filtriren ausgepreſst. Die Lösung giebt beim Abkühlen eine graulich gelbe krystallisirte Galläpfelsäure, welche man durch Kochen mit 8 Theilen Wasser und $\frac{1}{6}$ thierischer Kohle dahin bringen kann, daſs sie beim Erkalten farbenlose Krystalle giebt.

c) Ein Aufguſs von Galläpfeln wird mit kohlensaurem Baryt digerirt. Die Baryterde vertheilt sich zwischen der Galläpfelsäure und dem Gerbestoff. Der galläpfelsaure Baryt löst sich mit grüner Farbe auf und der gerbestoffhaltige fällt zu Boden. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelsäure gemengt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt; der dadurch gefällte schwefelsaure Baryt wird abgesondert, und die rückständige Lösung, welche die Galläpfelsäure enthält, zum Krystallisiren abgedampft. Die erhaltenen Krystalle sind jedoch nicht so weiſs, wie die nach der ersten Methode erzeugten. — Man hat noch mehrere Arten, die Galläpfelsäure zu bereiten, die ich aber übergehe.

Die durch diese Prozesse erhaltene Säure ist indessen nicht rein, *sondern enthält einen nicht unbedeutenden Antheil Gerbestoff chemisch gebunden, von welchem sie durch Destillation bei ganz gelinder Hitze befreit werden* muſs. Die Galläpfelsäure sublimirt sich dabei und setzt sich in Gestalt einer schneeweiſsen, auf dem Bruche blättrichten, krystallinischen Masse, im Retortenhalse an. Auf dem Boden bleibt eine braune Masse zurück, an welcher man in den meisten Fällen die Kennzeichen des Gerbestoffs wiederfindet. Die sublimirte Säure enthält kein Wasser, schmeckt bitter, röthet das Lakmuspapier nicht im mindesten, und löst sich im Wasser leicht zu einer farbenlosen Flüssigkeit auf. Die unreine Säure, wie sie

vor dem Sublimiren ist, hat im Gegentheil einen säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack. Sie wird in 3 Theilen kochendem Wasser und in 24 Theilen kaltem Wasser aufgelöst. Der kochende Alkohol löst gleiche Theile, der kalte hingegen nimmt nur $\frac{1}{4}$ davon auf. Eine Auflösung in Wasser wird leicht zerstört, schimmelt und setzt Schleim ab. Durch vorsichtige Erhitzung kann die Säure aus trockenen Galläpfeln sublimirt werden; allein der geringste Antheil brenzliches Oel verdirbt sie. Durch Schwefelsäure wird sie zerstört und in Essig umgewandelt. Die Salpetersäure verwandelt sie in Kleesäure.

Sie giebt mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden eigene Salze; doch wird ihre Zusammensetzung zum Theil durch die ätzenden Alkalien zerstört, wenn man diese in gröſserer Menge zusetzt, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist. Man erhält die galläpfelsauren Salze am besten, wenn man kohlensaure Basen in Galläpfelsäure auflöst. Die Auflösung, die, wenn sie mit farbenloser Säure gemacht worden, ebenfalls ungefärbt ist, nimmt nach und nach in der Luft eine grüne Farbe an, die bisweilen ins Blaue oder Braune übergeht. Will man daher diese Verbindungen in fester Gestalt farbenlos haben, so muſs man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdunsten.

Die merkwürdigste Eigenschaft der Galläpfelsäure ist die, welche sie mit dem Gerbestoffe gemein hat, daſs sie mit Eisenoxyd schwarze Verbindungen giebt. Unsere gewöhnliche Tinte ist eine Verbindung von Eisenoxyd, Schwefelsäure, Galläpfelsäure und Gerbestoff. Die Galläpfelsäure macht, daſs die schwarze Verbindung sich in Auflösung erhält; der Gerbestoff allein würde einen Niederschlag machen.

Man hat den Gerbestoff und die Galläpfelsäure für einerlei Körper gehalten; sie unterscheiden sich jedoch sowohl durch ihre Eigenschaft, als durch ihre Zusammensetzung. Vielleicht kann aber der Gerbestoff bei Versuchen bisweilen eine kleine Abänderung erleiden, wodurch er in Galläpfelsäure verwandelt wird.

Die Galläpfelsäure besteht aus 57,26 Theilen Kohlenstoff, 4,73 Theilen Wasserstoff und 38,01 Theilen Sauerstoff. Ihre Sättigungs-Capacität beträgt 12,67 oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts. Ihre Verwandtschaften sind äufserst schwach.

8. Schleimsäure.

Diese Säure wurde im J. 1780 von Scheele entdeckt. Man erhält sie aus Gummi, wenn dasselbe mit Salpetersäure behandelt wird; daher hat sie den Namen Schleimsäure bekommen. Sie läfst sich aber auch aus Milchzucker gewinnen, und defshalb nannte sie Scheele Milchzuckersäure. Ein Theil arabisches Gummi wird mit 2 Theilen nicht zu starker Salpetersäure, oder 1 Theil Milchzucker mit 6 Theilen Salpetersäure digerirt, bis die Gasentwickelung abzunehmen anfängt. Beim Erkalten fällt ein weifses Pulver zu Boden, welches auf das Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Dieses Pulver ist die Schleimsäure. Durch Digestion mit frischer Salpetersäure kann man aus der Lösung noch etwas mehr Schleimsäure erhalten; dann aber erhält man durch Abdunsten Kleesäure, und zuletzt bleibt eine unreine Apfelsäure zurück. Laugier giebt an, dafs die aus Gummi bereitete Schleimsäure theils schleimsauren, theils kleesauren Kalk enthalte, wovon man sie befreien könne, wenn man sie erst mit verdünnter Salpetersäure digerire, dann in kochendheifsem Wasser auflöse, filtrire und sich absetzen lasse.

Die Schleimsäure hat einen schwachsauren Geschmack, dem des *Cremor tartari* nicht unähnlich; sie ist weifs, pulverartig, fast unlöslich im kalten Wasser, kann aber in 60 Theilen kochendem Wasser aufgelöst werden. Beim Abkühlen dieser Lösung schlägt sich $\frac{1}{4}$ der aufgelösten Säure als ein weifses, feines, krystallinisches Pulver nieder. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird durch Destillation zerlegt, und giebt eine saure Flüssigkeit, aus welcher nach dem Abdampfen Krystalle anschiefsen. Wenn

man eine kochendheifse gesättigte Auflösung von Schleimsäure schnell bis zur Trockenheit abdunstet, so wird sie gelblichbraun und man erhält eine zähe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Masse, die schärfer sauer als die Schleimsäure, die aber weder Apfel- noch Weinsteinsäure, und deren Natur noch nicht untersucht ist.

Die Schleimsäure besteht aus 34,39 Theilen Kohlenstoff, 4,73 Theilen Wasserstoff und 60,88 Theilen Sauerstoff. Sie kommt also in ihrer Zusammensetzung der Weinsteinsäure sehr nahe. Ihre Sättigungs-Capacität ist 7,61 oder $\frac{1}{8}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Die Schleimsäure wird bei der trockenen Destillation zerlegt und giebt ein brenzliches saures Wasser, nebst einigen Krystallchen im Retortenhalse. Scheele, welcher diefs zuerst bemerkte, verglich das Sublimat mit der Benzoë- oder Bernsteinsäure. Tromsdorf glaubte gefunden zu haben, dafs es wirklich Benzoësäure sei, bis endlich Houtou-Labillardiere entdeckte, dafs es eine eigene Säure ausmache, welche er *Acide pyromucique*, brenzlichte Schleimsäure, nannte. Man erhält dieselbe, wenn man die Krystalle in dem braunen Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren abdampft; die Krystalle sind braun. Man reiniget sie durch Umdestilliren in einer Retorte mit Vorlage, bei einer Temperatur von höchstens 130° bis 140°. Das Sublimat ist noch etwas gelblich und in der Retorte bleibt ein wenig Kohle zurück. Durch abermaliges Auflösen im Wasser und Umkrystallisiren erhält man die Säure farbenlos.

150 Theile Schleimsäure geben 8 bis 10 Theile der reinen brenzlichen Säure. Diese Säure ist farben- und geruchlos, hat einen scharf sauren Geschmack, schmilzt bei + 130° und wird bei einer, wenige Grade höheren Temperatur in Gestalt von Tropfen sublimirt, die nachher zu einer mit Krystallnadeln bedeckten krystallinischen Masse erstarren. Im offenen Feuer verfliegt sie und giebt stechende saure Dämpfe; ist aber in der Luft unveränderlich. 1 Theil davon löst sich in 26 Theilen Wasser von + 15°; sie ist aber in kochendheifsem Wasser viel leich-

ter löslich, und schiefst beim Erkalten in länglichen Blättchen an, die einander nach allen Richtungen durchkreuzen. Im Alkohol ist sie leichter löslich als im Wasser.

Sie besteht nach Houtou-Labillardiere's Analyse aus 52,118 Theilen Kohlenstoff, 2,111 Theilen Wasserstoff und 45,806 Theilen Sauerstoff, und ihre Sättigungs-Capacität beträgt 7,635 oder $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts. Sie giebt im Allgemeinen leicht lösliche Salze, und die Metallsalze, welche durch sie gefällt werden können, sind blofs die Eisenoxydsalze, Quecksilberoxydulsalze und die Zinnoxydsalze. Diese Säure könnte statt der kostbaren Bernsteinsäure dazu benutzt werden, das Eisenoxyd aus seinen Verbindungen niederzuschlagen.

9. Ameisensäure.

Wenn man die Ameisen reizt, so spritzen sie eine eigene scharfe saure Flüssigkeit von sich, die einen eigenthümlichen, stechenden, angenehmen Geruch und einen sauren, beinahe beifsenden Geschmack besitzt. Diese Feuchtigkeit besteht aus einer nicht flüchtigen Säure, der Apfelsäure, und einer eigenen flüchtigen Säure, die man Ameisensäure nennt.

Man gewinnt sie auf die Weise, dafs man eine Parthie Ameisen mit einer doppelten Menge Wasser in einer Destillirblase mit Helm und Kühlrohr von Zinn so lange destillirt, bis das Uebergehende anfängt brenzlich zu werden. Auf der erhaltenen Säure schwimmt zuweilen ein wenig Oel; dieses wird abgenommen und die Säure sodann mit reinem kohlensauren Kali gesättiget, das Salz aber abgedunstet. Dabei tritt ein Moment ein, wo das Salz sich flüssig erhält, ohne dafs etwas Wasser weiter abdampft; sogleich nimmt man es vom Feuer und läfst es unter beständigem Umrühren erkalten, wodurch ein weifses Salzpulver erhalten wird, welches an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht. Dieses Salz wird mit $\frac{3}{5}$ seines Gewichts Schwefelsäure, von 1,84 specifischem Ge-

wichte, die vorher mit etwas Wasser verdünnt worden, vermischt und destillirt, wobei die concentrirte Ameisensäure in die Vorlage übergeht. Ueberhaupt kann die Ameisensäure auf dieselbe Art, wie die Essigsäure concentrirt werden; doch sind auch dieselben Vorsichtsmaafsregeln dabei zu beobachten, um die Verunreinigung durch schweflichte Säure zu verhüten.

Das, was mit den Ameisen zugleich in der Blase zurückbleibt, ist ein Gemenge von concentrirter Ameisen- und Apfelsäure, nebst einigen thierischen Stoffen von den Ameisen. Es wird filtrirt und ausgepreſst, und hierauf $\frac{1}{3}$ davon mit feingeriebenem Bleiweiſs oder kohlensaurem Bleioxyd digerirt, bis es einen süſsen Geschmack annimmt. Der übrige Theil der Säure wird mit einem kohlensauren Alkali oder mit Kreide gesättiget, und von der Bleiauflösung so lange etwas zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wodurch die Apfelsäure nebst den thierischen Stoffen vom Bleioxyd gefällt werden. Das dadurch gereinigte ameisensaure Salz wird nun bis zur Trockenheit abgedunstet, und mit Schwefelsäure destillirt, wie oben angegeben worden ist.

Gehlen giebt die Vorschrift, bei Bereitung der Ameisensäure die Ameisen zu stoſsen, mit etwas Wasser zu mengen und auszupressen. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Kali im Ueberschusse gesättiget, hierauf mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so lange gemengt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Hierauf wird die Flüssigkeit, welche durch das Eisenoxyd von den organischen Stoffen befreit worden ist, mit Alkali genau gesättiget, zur trocknen Masse abgedampft und dieselbe dann mit Schwefelsäure versetzt und destillirt.

Die concentrirte Ameisensäure hat einen sauren, stechenden, angenehmen Geruch, ganz so, wie gereizte Ameisen. Sollte sie von schweflichter Säure verunreiniget sein, so wird sie durch Blei-Superoxyd auf dieselbe Weise, wie bei der Essigsäure angegeben worden, davon befreit. Sie ist farbenlos und weniger scharf sauer, als die Essig-

säure. Man erhält sie nur im wasserhaltigen Zustande und sie ist in isolirter Gestalt unbekannt. Ihr specifisches Gewicht im concentrirten Zustande ist, nach Gehlen, 1,1168, und sie enthält $19\frac{2}{3}$ Prozent Wasser. Mischt man sie mit gleichen Theilen reinem Wasser, so wird ihr specifisches Gewicht 1,06 und mit noch 2 mal soviel Wasser = 1,0296.

Fourcroy hielt die Ameisensäure für Essigsäure, die durch ein flüchtiges riechendes Oel verkleidet sei; allein durch die Versuche von Afzelius, Richter und Süersen ist es ausgemacht, dafs sie von der Essigsäure verschieden ist. Die Ameisensäure und Essigsäure von gleichem specifischen Gewichte neutralisiren ungleiche Mengen von Alkalien und Erden; die letztere mehr, als die erstere; allein die trockenen ameisensauren Salze enthalten weit mehr neutralisirende Basis, als die essigsauren Salze. Beiderlei Salze haben übrigens viele Aehnlichkeit mit einander, unterscheiden sich aber doch in etwas; so ist z. B. die essigsaure Talkerde in trockener Gestalt eine gummiähnliche Masse, die in der Luft feucht wird, dagegen die ameisensaure Talkerde bei langsamen Abdampfen in kleinen Krystallen anschiefst, die an der Luft sich nicht verändern. Das essigsaure Bleioxyd ist ein leichtlösliches Salz, welches Krystallwasser enthält, und an der Luft verwittert; das ameisensaure Bleioxyd ist sehr schwerlöslich und enthält kein Krystallwasser. Der zuverlässige Unterschied beider liegt in ihrer Zusammensetzung. Die Ameisensäure besteht nämlich aus 32,54 Theilen Kohlenstoff, 2,68 Theilen Wasserstoff und 64,78 Theilen Sauerstoff.

Die Ameisensäure wird verschiedentlich in der Oeconomie und Medicin angewandt. Man erhält einen starken und wohlschmeckenden Ameisenessig, wenn man Ameisen in kochendheifsem Wasser ertränkt, und dieses mit Zusatz von mehreren Ameisen so lange digerirt, bis es den verlangten Grad von Säure angenommen hat. Ist der Ameisenessig zu schwach, so zerstört er sich nach und nach von selbst, wie der gemeine Essig.

Die Sättigungs-Capacität der Ameisensäure ist 21,59 oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts.

10. Bernsteinsäure.

Diese Säure erhält man durch Destillation des Bernsteins, eines fossilen Harzes, welches besonders auf den südöstlichen Küsten der Ostsee, vorzüglich im samländischen Kreise in Preufsen gefunden wird. Die Säure ist in dem Bernsteine nicht vorhanden, sondern wird während der Destillation gebildet.

Das Destilliren kann in einer Glasretorte mit tubulirter Vorlage vorgenommen werden, geschieht aber gewöhnlich fabrikmäfsig mit mehreren Pfunden auf einmal in eisernen Retorten. Der Bernstein giebt dabei zuerst ein gelbliches säuerliches Wasser, welches grofsentheils Essig ist; darauf kommt ein dünnes gelbliches Oel, nebst Kohlen-Wasserstoffgas und kohlensaures Gas, zu deren Ableitung die Vorlage tubulirt sein mufs. Während dessen schiefsen zugleich im Retortenhalse und im oberen Theile der Vorlage gelbliche Krystalle an. Das Oel wird nach und nach brauner und dann erzeugen sich keine Krystalle mehr. Zuletzt wird das Oel schwarz und dick wie Pech. Die im Retortenhalse befindlichen Krystalle sind Bernsteinsäure, die mit brenzlichem Oele verunreiniget ist. — Man erhält die Bernsteinsäure besonders häufig aus Fabriken, wo Bernstein zur Firnifsbereitung geröstet wird; denn der geröstete Bernstein ist gerade in dem Zeitpunkte, wo die Entwickelung der Säure aufhört, zur Auflösung im Alkohol oder in fetten Oelen am tauglichsten. Man rechnet gewöhnlich auf jedes Pfund Bernstein ein Loth Bernsteinsäure.

Die gewonnene Säure ist gelb oder gelblich braun, und stark durch Oel verunreiniget, wovon sie sich schwer abscheiden läfst. Man löst sie in dem, bei der Destillation des Bernsteins erhaltenen Wasser auf und seiht sie durch feuchtes Papier, wodurch das mechanisch beigemengte Oel zurückgehalten wird. Die durchgeseihte

braune Flüssigkeit reiniget man auf folgende Weise: *a)* Man digerirt sie mit animalischer Kohle, am besten mit solcher, die man bei der Berlinerblau-Bereitung erhält, filtrirt sie nachher, und läfst dann die durchgangene ungefärbte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampfen. Dieses Verfahren reiniget jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem blofs die Farbe. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. Dafs die Säure durch Kochen mit Kohlenpulver ihrer Natur nach verändert werde, wie nach Fourcroy behauptet wird, ist ein Irrthum. — *b)* Die aufgelöste und wieder eingekochte Säure wird in einem Glaskolben sublimirt, jedoch bei möglichst geringer Hitze, so dafs man nur eine Kohle nach der andern unterlegt. Man verfährt im Uebrigen dabei so, wie bei der Sublimation der Benzoësäure angegeben worden ist. Die erhaltene Säure ist schneeweifs und glänzend. — *c)* Die unreine Säure wird mit kohlensaurem Kali, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, gesättiget, das bernsteinsaure Kali darauf mit etwas wenigem von dem oben erwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsaure Bleioxyd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgesüfst und getrocknet. 10 Theile bernsteinsaures Blei erfordern 3 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte, die vorher mit 20 bis 30 mal soviel Wasser verdünnt worden ist. Bei dieser Reinigungsart geht zwar ein Theil der Säure selbst mit verloren, weil das bernsteinsaure Blei nicht völlig unlöslich im Wasser ist, allein man bekommt dafür die Säure vollkommen rein. — Man hat auch vorgeschlagen, die Bernsteinsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu reinigen, durch welche das Oel, die Säure aber nicht, zerstört wird; allein es entsteht dadurch eine neue Verunreinigung durch Klee- und Apfelsäure.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in ungefärbten, durchscheinenden Krystallen. Diese Krystalle sind wasserhal-

tige Bernsteinsäure. Sie besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack, der immer etwas von dem, der Säure angehörigen Oele an sich behält, auch in dem bernsteinsauren Salze fast ungeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig und läſst sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist. Die mit Kohlenpulver gereinigte Säure enthält ein wenig Oel, welches sie bei der Destillation zurück läſst. 25 Theile kaltes und 3 Theile kochendheiſses Wasser lösen 1 Theil Bernsteinsäure auf. Sie wird von kaltem Alkohol langsam, aber von $1\frac{1}{2}$ Theilen kochendem aufgelöst, und wird durch Schwefel- und Salpetersäure nicht zerstört.

Die bernsteinsauren Salze werden durch trockene Destillation zerlegt und die Säure in brenzliches Oel, Wasser, Essig, kohlensaures Gas und Kohlen-Wasserstoffgas verwandelt. Die Bernsteinsäure besteht aus 48,12 Theilen Kohlenstoff, 3,97 Theilen Wasserstoff und 47,9 Theilen Sauerstoff. Die Sättigungs-Capacität derselben ist 15,87 oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, kommt also der Essigsäure sehr nahe.

Sie wird in der Heilkunst als innerliches Heilmittel, in der Chemie zur Scheidung des Eisens vom Mangan bei der Analyse eisenhaltiger Körper gebraucht.

Da diese Säure sehr theuer ist, so kommt sie im Handel oft verfälscht vor. Man macht sie nach aus Weinsteinsäure oder saurem schwefelsauren Kali, die mit Bernsteinöl befeuchtet werden. Man kann ihre Reinheit prüfen, wenn man sie in einem Löffel erhitzt, wo die reine Bernsteinsäure verfliegt, die verfälschte aber im erstern Falle viele Kohle, im letztern saures, schwefelsaures Kali zurückläſst. Bisweilen besteht die verfälschte Säure auch aus salzsaurem Ammoniak, welches mit Bernsteinöl und etwas Salzsäure zusammengemengt ist. Diese verflüchtiget sich ebenfalls, giebt aber einen Geruch nach Ammoniak, wenn sie mit Kalk gemengt wird.

Ehe ich die vegetabilischen Säuren verlasse, will ich noch eine Vergleichung über die, in Gasform gedachten und nach relativen Maafstheilen berechneten Bestandtheile derjenigen von diesen Säuren, welche bis jetzt genau analysirt worden sind, hier mittheilen, sowie es vorher bei der Salpetersäure und Salzsäure geschehen ist.

Da der Kohlenstoff ein Bestandtheil derselben ist, dieser aber gewöhnlich nicht in Gasgestalt vorkommt, so mufs dessen Volumen durch Berechnung gefunden werden, indem man annimmt, dafs, wenn das Sauerstoffgas mit demjenigen Antheile von Kohlenstoff vereiniget, womit es Kohlenoxydgas bildet, sein Volumen gerade verdoppelt, das zugetretene Volumen dem gasförmigen Kohlenstoffe angehöre, dessen specifisches Gewicht hiernach ausgerechnet werden kann. Wir nehmen ferner an, dafs jede dieser Säuren so viele Maafstheile Sauerstoff enthalte, als soviel Male ihr Sauerstoff ein Vielfaches ihrer Sättigungs-Capacität ist; wenn also z. B. ihr Sauerstoff dreimal soviel als ihre Sättigungs-Capacität beträgt, so nehmen wir 3 Volumina Sauerstoffgas in ihr an.

Hiernach ergiebt sich folgende Uebersicht:

	Sauerst.	Kohlenst.	Wasserst.
Kleesäure	3	2	0
Ameisensäure	3	2	2
Bernsteinsäure	3	4	4
Essigsäure	3	4	6
Galläpfelsäure	2	6	6
Benzoësäure	3	15	12
Citronensäure	4	4	4
Weinsteinsäure	5	4	5
Brenzl. Schleimsäure	6	18	4
Schleimsäure	8	6	10

Dabei ist zu bemerken, dafs diese Raumverhältnisse nicht blofs Annäherungen, sondern die genauen Verhältnisse sind.

Bemerkenswerth ist hierbei, dafs in der Ameisensäure, Bernsteinsäure, Galläpfelsäure und Citronensäure das zu-

sammengesetzte Radikal immer einerlei ist. In den drei erstern verhält sich das Radikal zum Sauerstoff wie 1, 2 und 3. In der Citronen- und Galläpfelsäure verhält sich der Sauerstoff zu demselben Quantum des Radikals wie 1 : 2. Versucht man aber, sie alle in einer Reihe aufzustellen, so findet man, dafs der Sauerstoff in Bezug auf das Radikal nicht in so einfachem Verhältnisse sich vermehrt, wie es bei einfachen Radikalen der Fall ist, welches offenbar von den Modificationen der Zusammensetzungs-Gesetze herrührt, welche bei Verbindungen zwischen drei Elementen eintreten müssen, wo die Möglichkeit mannigfacher Verbindungen unendlich gröfser, als bei zwei Elementen ist.

11. Honigsteinsäure.

Sie wurde im Jahre 1799 von Klaproth in einem sehr seltenen brennbaren Fossile entdeckt, welches seiner honiggelben Farbe wegen den Namen Honigstein erhalten hat, und worin sie zu 0,46 Gewichtstheilen enthalten ist. Der Honigstein enthält aufserdem noch 0,16 Thonerde und 0,38 Wasser. Man gewinnt die Säure durch wiederholtes Auslaugen in kochendheifsem Wasser, aus welchem sie dann beim Erkalten in nadelförmigen oder kleinen, kurzen Krystallen anschiefst. Sie hat einen süfslichsäuerlichen, hinterher aber bitterlichen Geschmack. Sie verflüchtiget sich auf erhitztem Glase, und giebt einen grauen Rauch, welcher die Nase wenig angreift. Sie wird von der Salpetersäure nicht verändert und giebt mit den alkalischen Erden schwerlösliche Salze. Sie zerlegt die essigsauren Salze, nicht aber die salpeter- und salzsauren Salze, ausgenommen das salpetersaure Quecksilber.

Als Kennzeichen dieser Säure sind noch folgende anzuführen. Sie fällt den essigsauren Baryt und das essigsaure Blei mit weifser Farbe, das salpetersaure Eisen mit isabellgelber, und das essigsaure Kupfer mit spangrüner Farbe. Die Salpetersäure löst alle diese Niederschläge

auf. Salpetersaures Silber wird von der Honigsteinsäure nicht verändert.

III. Wasserstoffsäuren.

Unter dieser Benennung verstehen wir nicht sauerstoffhaltige Verbindungen von einfachen oder zusammengesetzten Körpern mit Wasserstoff, welche die Eigenschaften der sauerstoffhaltigen Säuren in einem mehr oder weniger beträchtlichen Grade besitzen. Die Wasserstoffsäuren sind daher als aus Wasserstoff und einem eigenen Radikal zusammengesetzt zu betrachten. Dieses Radikal kann, *so wie bei den Sauerstoffsäuren*, einfach oder zusammengesetzt sein.

Die Wasserstoffsäuren mit einfachem *Radikal sind*: der Schwefelwasserstoff, den wir schon bei dem Schwefel erwähnt haben, der Selenwasserstoff und der Tellurwasserstoff, welche weiterhin bei den Metallen unter Selenium und Tellurium beschrieben werden sollen, und endlich, nach der neuen Ansicht von der Natur der Salzsäure, Chlorwasserstoff (Salzsäure), Jodwasserstoff (Jodsäure) und, freilich nicht mit der nämlichen Wahrscheinlichkeit, der Fluorwasserstoff (Flussäure).

Von den Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal kennen wir bis jetzt nur vier, nämlich: die Blausäure (Cyanwasserstoff), die Schwefelblausäure (Schwefelcyan-Wasserstoff), *den Cyan-Schwefelwasserstoff* und die *Eisenblausäure*.

Das Radikal der Blausäure besteht aus Kohlenstoff und Stickstoff und wird Cyan genannt. Das Radikal der Schwefelblausäure besteht aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel und wird Schwefelcyan genannt. Das Radikal des Cyan-Schwefelwasserstoffs, der Cyanschwefel, hat die nämlichen Bestandtheile, enthält aber mehr Schwefel. Die Eisenblausäure kann auf mehrerlei Weise betrachtet werden. Ihr eigentliches Radikal ist Cyan, der aber durch Verbindung mit einer gewissen Menge Eisen eine Wasserstoffsäure von weit grösserer Wirksamkeit hervorbringt.