

1644A.

Ueber die
Constitution der Citronensäure.



Zur
**Erlangung der Würde eines Magisters
der Pharmacie**

verfasste und

mit Genehmigung Einer Hochverordneten medicinischen
Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

A b h a n d l u n g

von

Werner Brinkmann
aus Hannover.

DORPAT 1853.

Gedruckt bei Heinrich Laakmann.

Joh. Chr. Albr. Pauli,

Königlich Preussischem emeritirten Beamten und Ritter,

Der Druck dieser Abhandlung wird unter der Bedingung gestattet,
dass nach Beendigung desselben die vorschriftmässige Anzahl von Exem-
plaren an die Censurbehörde eingesandt werde.

Dorpat, den 4. Mai 1853.

Reichert, Decan.

aus Dankbarkeit und Ergebenheit

g e w i d m e t

D 17795

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Elementaranalyse der organischen Körper ist in den letzten Decennien zu einer Vollkommenheit gediehen, welche wenig mehr zu wünschen übrig lässt, da sie, mit der nöthigen Umsicht ausgeführt, Resultate gewährt, die sich der Theorie bis zu einem Punkte nähern, der kaum überschritten werden dürfte. Ist die relative Anzahl der Elemente gefunden, so unterliegt die Aufstellung einer empirischen Formel bei den meisten Körpern wenig Schwierigkeiten, da die absolute Anzahl der die organischen Körper constituirenden Elemente, das Atom derselben, meistens leicht aus ihren Verbindungen oder aus dem Verhalten im gasförmigen Zustande abgeleitet werden kann. In weniger zahlreichen Fällen sind jedoch die zur Bestimmung des Atomgewichts gegebenen Anhaltspunkte nicht anwendbar, oder verschiedene Ansichten geben zu abweichenden Formeln Anlass. Im ersteren Falle würde die einfachste, so wie ähnlichen bekannten Körpern entsprechende Formel den Vorzug verdienen; im zweiten Falle müsste zur Beseitigung einer Verschiedenheit die Richtigkeit der einen oder anderen Ansicht dargethan werden.

Da bei der Aufstellung rationeller Formeln je nach den verschiedenen Theorien ein weites Feld offen steht, daher zahlreiche Formeln aufgestellt werden können, so muss es das Bestreben sein, die Richtigkeit der empirischen Formeln ausser allen Zweifel zu stellen, damit sie nicht allein einen Anhaltspunkt bei der Beurtheilung der rationellen Formeln geben, sondern auch zur Begründung wahrer rationeller Formeln dienen können.

Die Gruppe der organischen Säuren bietet im Allgemeinen in der Verbindung mit Basen ein leicht ausführbares Mittel ihre Sättigungscapacität zu bestimmen und die empirische Formel festzustellen. Bei einigen Gliedern dieser Gruppe tritt jedoch oben erwähnter Fall ein, dass nämlich verschiedene Ansichten zur Aufstellung abweichender Formeln Veranlassung gegeben haben. Das Verhalten einiger Verbindungen erlaubt nicht immer die aus anderen Verbindungen derselben Säure abgeleitete einfachste Formel anzunehmen; es treten bei denselben Modificationen auf, die zu einem Multiplum jener Formel nöthigen.

Einigen Säuren kann eine rationelle Formel angewiesen werden, entweder bestimmt durch die Produkte, welche bei ihrer Zersetzung auftreten, oder bei anderen durch die Darstellung aus bekannten Verbindungen. Es bleibt jedoch meistens ganz der Hypothese überlassen, welche Formel aufzustellen ist; denn so wie ein Körper sich oft in verschiedene neue Verbindungen spalten kann, verschieden nach den Agentien, deren Einwirkung er ausgesetzt wird, so kann auch bei der Bildung einer Verbindung eine Umwandlung in der Lagerung der Elemente stattfinden, durch welche das frühere Verhältniss ganz und gar gestört ist.

Bei der Betrachtung der Säuren als Verbindungen

eines Radicals oder eines Kerns mit Sauerstoff, oder einer Säure mit einem Paarling bleibt es ebenfalls meistens zweifelhaft, welches als wahrer Ausdruck der Zusammensetzung anzunehmen sei, denn nur in wenigen Fällen lässt sich Radical, Kern oder Paarling nachweisen.

Die Verbindungen einer Säure mit Basen müssen hauptsächlich als Anhaltspuncte betrachtet werden, welche Formel der Säure zu geben ist; es kann, wie aus Obigem hervorgeht, meistens nur eine empirische sein. Es ist anzunehmen, dass die Verbindung einer Säure mit der Base in einem neutralen Salze ein Atom der Säure enthält. Da keine Bruchtheile von Atomen vorkommen können, so muss dadurch das Atom der Säure bestimmt werden, sie mag mit einem oder mehreren Atomen einer Base in Verbindung getreten sein. Ist dieser Anhaltspunct gegeben, so steht es fest, dass die Untersuchung der verschiedenen Verbindungen einer Säure, der Nachweis ihrer ein- oder mehrbasischen Natur Aufschluss über die Constitution derselben ertheilt.

Bei der Ableitung der Formel einer Säure aus ihrer Verbindung mit Basen tritt der Uebelstand ein, dass die zur Bestimmung der ein- oder mehrbasischen Natur aufgestellten Regeln sich nicht immer consequent durchführen lassen und sich sogar in einigen Fällen widersprechen. Es lässt sich jedoch dadurch rechtfertigen, dass bei einer Klasse, deren zahlreiche Glieder mit so verschiedenen Eigenschaften auftreten, unmöglich gleiche Verbindungsverhältnisse stattfinden können; es lässt sich annehmen, dass die Bedingungen zur Bildung mancher Verbindungen nicht immer erforscht sind. Ueberdiess sind einige Regeln aufgestellt, deren Annahme keineswegs begründet erscheint.

Zufolge der Charakteristik, welche Liebig¹⁾ für die verschiedenen Klassen der Säuren gegeben hat, bestimmt Folgendes die dreibasische Natur einer Säure.

In den neutralen Salzen einer dreibasischen Säure sind 3 At. Hydratwasser der Säure durch 3 At. eines Metalloxydes, der Formel MO, abgeschieden und vertreten; diese 3 At. Metalloxyd können von 3 verschiedenen Metallen gebildet sein.

Die sauren Salze dieser Säure enthalten neben 1 oder 2 At. des Metalloxyds 2 oder 1 At. Hydratwasser der Säure. Werden diese sauren Salze mit löslichen anderen Basen neutralisirt, so tritt keine Spaltung in mehrere verschiedene Salze ein, wenn auch die Basen nicht isomorph sind.

Die basischen Salze enthalten vier oder mehr At. Base, wodurch dieselbe Quantität basischen Wassers ausgeschieden wird, wie in den neutralen Salzen.

Bei der trockenen Destillation liefert eine dreibasische Säure entweder 3 At. einer einbasischen Säure, oder 2 einbasische neue Säuren, oder eine zweibasische und eine einbasische Säure.

Die Abhandlung, in welcher Liebig zuerst die ein- oder mehrbasische Natur der organischen Säuren begründete²⁾, so wie die Untersuchungen, die von Anderen nach derselben Richtung ausgeführt sind, weisen ferner darauf hin, dass Doppelsalze einer Säure mit einer Base aus der Magnesia-Reihe und einem Alkali eben so gut bei einer einbasischen, als bei einer mehrbasischen Säure vorkommen können, indem solche durch Vertretung des Halhydratwassers entstehen: — ferner, dass saure Salze

1) Handb. der org. Chem. S. 7.

2) Annal. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 113.

von Basen aus der Baryt- oder Magnesia-Reihe, so wie Doppelsalze von Basen aus der Baryt-Reihe mit Alkalien für die zwei- oder mehrbasische Natur der Säure sprechen.

Gerhardt betrachtet als allein sichere Anhaltspunkte zur Bestimmung der mehrbasischen Natur einer Säure die von derselben gebildeten sauren Aetherarten und Amidsäuren¹⁾.

In den neutralen Aethern ist die organische Säure als wasserfrei anzunehmen, sie dürfen daher nicht bei einer Untersuchung über die Constitution einer Säure unberücksichtigt bleiben.

Das eigenthümliche Verhalten, welches die Citronensäure in ihren Verbindungen darbietet, gab zu wiederholten Untersuchungen über dieselbe Veranlassung, und war der Grund verschiedener Ansichten über deren Constitution.

In Vorliegendem habe ich das Verhalten dieser Säure im freien Zustande, so wie die Verbindungen derselben mit Basen einer näheren Betrachtung unterworfen, um mit Anwendung oben citirter Charaktere zu ermitteln, ob sie den Anforderungen einer dreibasischen Säure entspricht, und welche der beiden für dieselbe gebräuchlichen Formeln als die wahre zu betrachten ist.

Da die Verbindungen der Citronensäure mit anorganischen Basen bereits ausführlich untersucht sind, hingegen über Aethoxyd- und Methoxyd-Verbindungen derselben weniger bekannt geworden ist, so war es wünschenswerth, letztere einer wiederholten Untersuchung zu unterwerfen. Auch konnte es nicht uninteressant sein, die Bildung jenen analoger Amyloxyd-Verbindungen zu erforschen.

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII. S. 469.

Die wiederholte Darstellung und Untersuchung von Verbindungen kann nicht leicht für überflüssig angesehen werden, denn nicht selten tritt der Fall ein, dass bei ersterer, einzelne Umstände übersehen oder gar für unbedeutend gehaltene Abänderungen gemacht, eine Verbindung erzielt wird, die bei letzterer eine Verschiedenheit ausweist, deren Ursprung oft schwer zu ergründen ist.

Herr Prof. Dr. Schmidt, auf dessen Veranlassung vorliegende Untersuchung unternommen, unterstützte mich bei der Ausführung derselben durch seinen einsichtsvollen Rath, so wie dadurch, dass mir die nöthigen Hülfsmittel zur Verfügung gestellt wurden, welches mich zum grössten Dank verpflichtet.

Einer milden Beurtheilung bitte ich vorliegendes Schreiben zu unterwerfen, und bei derselben berücksichtigen zu wollen, dass vom Verfasser ein Feld betreten, welches zu cultiviren den Pharmaceuten selten Gelegenheit geboten ist, wenigstens in der Periode, in welcher ihre Stellung fast einzig und allein die Stunden den Obliegenheiten des praktischen Berufs zu widmen fordert.

Mit Bedauern musste ich wahrnehmen, dass, gezwungen die Arbeiten anhaltend zu unterbrechen, die begonnene analytische Untersuchung der dargestellten Verbindungen nicht beendigt werden konnte; ein wesentlicher Theil musste der Zukunft anheimgestellt werden; — mögen es die Verhältnisse erlauben, diese Lücke in der Folge auszufüllen.

Verhalten der Citronensäure im freien Zustande.

Die Citronensäure tritt im krystallisirten Zustande in zwei verschiedenen Modificationen auf, je nachdem sie aus der wässrigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten oder aus einer siedend gesättigten und erkalteten Lösung erhalten wird.

Die Krystalle, welche aus der Lösung beim Verdunsten unter 50° anschliessen, sind nach der Formel $C_{12}H_{10}O_{16}$ zusammengesetzt ¹⁾. Diese Krystalle schmelzen bis zu 100° erhitzt, bei welcher Temperatur sie 2 At. Wasser verlieren; dieselbe Menge wird ihnen im Vacuum oder beim Verwittern in trockner, warmer Luft entzogen.

Die Krystalle der zweiten Modification bleiben an der Luft unverändert und verlieren bei 100° nichts am Gewicht. Marchand ²⁾ fand, dass die zwischen Fliesspapier gepressten Krystalle beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure einen Wasserverlust von $2,20/0$ erlitten, ohne

1) H bezeichnet in den Formeln dieser Abhandlung ein Aequivalent Wasserstoff.

2) Journ. f. pr. Chem. Bd. XXIII. S. 60.

ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Die Analyse der im Vacuum, so wie an der Luft getrockneten Krystalle ergab die Formel $C_{12} H_8 O_{14}$. Da erwähnter Verlust diese Formel um $\frac{1}{2} HO$ erhöhen würde, so konnte er nur in hygroscopischer Feuchtigkeit bestehen, wofür auch das unveränderte Ansehen der Krystalle sprach.

Berzelius¹⁾ schreibt hingegen den Krystallen der letzten Modification die Formel $C_{12} H_9 O_{15} = 3(C_4 H_2 O_4, HO)$ zu. Er bestimmte die Wassermenge, indem er die Säure in Verbindung mit Bleioxyd bei 100° in trockner Luft erhitzte; der Verlust betrug 14% , die Formel $C_4 H_2 O_4, HO$ verlangt $13,45\%$ Wasser.

In Bezug auf diese Wasserbestimmung bemerkt Marchand in der citirten Abhandlung, dass Berzelius die Säure nicht analysirt habe, die Temperatur auch leicht ein wenig höher gewesen, oder das Gemisch ausserordentlich lange erhitzt sei; da nun die Citronensäure beim Erhitzen mit Bleioxyd sehr wohl in den hypothetisch wasserfreien Zustand übergegangen sein könne, so müsse dieses der Grund des grösseren Wassergehalts sein, den die Formel Berzelius' verlangt.

Der Verlust von $3 HO$, den die Säure $C_{12} H_8 O_{14}$ mit einem Ueberschuss an Bleioxyd einer Temperatur von 100° ausgesetzt bei ihrem Uebergang zur Formel $C_{12} H_5 O_{11}$ erleiden würde, beträgt $14,06\%$, entspricht also der Annahme Marchand's vollkommen; das Verhalten eines unten erwähnten basischen Bleisalzes bestätigt dieselbe.

Beide Krystallformen gehören dem ein- und einaxigen Systeme an, zeigen jedoch nach G. Rose einen wesentlich von einander verschiedenen Habitus.

1) Poggend. Annal. Bd. XXVII. S. 281.

Aus dem Verhalten beider Modificationen bei 100° , so wie in trockener Luft geht hervor, dass, ausser der verschiedenen Form, ein wesentlicher Unterschied derselben nur in 2 At. Krystallwasser begründet ist, welches die eine Modification enthält.

Nach Robiquets¹⁾ Untersuchung schmilzt die Citronensäure bei ungefähr 150° ; die von ihm angewandte Säure war in starken Platten und nicht in abgesonderten Krystallen, sie wurde trocken und gepulvert in die Retorte gebracht. Wurde die geschmolzene und erkaltete Säure mit wasserfreiem Aether behandelt, so löste sie sich vollständig darin auf; nach wenigen Stunden schieden sich jedoch, in vollkommen verschlossenen Gefässen, kleine Krystalle aus, deren Menge um so beträchtlicher, als das Erhitzen kürzere Zeit gedauert hatte; es blieb fast nichts in Auflösung, wenn nur die zum Schmelzen erforderliche Zeit angewandt war. Die gebildeten Krystalle wurden nicht mehr merklich wieder von Aether gelöst.

Wird die Citronensäure geschmolzen und bei einer Temperatur erhalten, bei der sie, schon zum Theil zerstört, nach dem Erkalten noch ihre Durchsichtigkeit behält, so lässt sich aus dem Rückstande durch Behandlung mit Aether eine der Aconitsäure identische Säure gewinnen. Es wird jedoch nur ein Theil der Citronensäure in jene Säure verwandelt, welche bis zu einer gewissen höheren Temperatur sich erhält, während die unveränderte Citronensäure in andere Produkte zerlegt wird²⁾.

Aus diesem Verhalten der Citronensäure zieht Berzelius den Schluss, dass die Säure der Formel $C_{12} H_{10}$

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI. S. 466 u. Bd. XVII S. 143.

2) Berzelius, Lehrb. d. Chem. Aufl. V. B. IV. S. 139. Annal. d. Pharm. Bd. XXX. S. 86.

O_{16} nach dem Verluste von 2 At. Wasser in eine Verbindung von 2 At. wasserhaltiger Citronensäure mit 1 At. Aconitsäurehydrat = $2 (C_4 H_2 O_4, HO) + C_4 H O_3, HO$ übergegangen sei, welche Verbindung jedoch in Berührung mit Wasser wieder in Citronensäure übergehe.

Wenn nun auch die Aconitsäure aus der zum Theil zerstörten Citronensäure erhalten wird, so kann dieses keineswegs die Annahme rechtfertigen, dass dieselbe schon in der Säure $C_{12} H_8 O_{14}$ ($C_{12} H_5 O_{11}, 3 HO$) enthalten sei. Die Aconitsäure wird erst bei der Zerstörung der Citronensäure gebildet; durch Verlust von 2 At. basischen Wassers können 3 At. Aconitsäurehydrat (als einbasische Säure betrachtet) entstehen; ist es nicht möglich die ganze Menge der Citronensäure, ohne Bildung anderer Produkte, in Aconitsäure überzuführen, so berechtigt dieses eben so wenig in der noch nicht zerstörten Säure jene Doppelverbindung anzunehmen.

Bei der trocknen Destillation der Citronensäure geht zuerst Wasser über, später entwickelt sich ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, unter den condensirten Produkten finden sich Aceton, Itacon- und Citraconsäure, und Brandöle, deren relative Menge variiert, je nachdem die Hitze allmählig oder rascher steigt; als Rückstand bleibt eine grössere oder geringere Menge Kohle.

Verbindungen der Citronensäure mit anorganischen Basen.

Die Citronensäure bildet mit Basen drei Reihen von Verbindungen, in denen 1, 2 oder 3 At. Hydratwasser

der Säure durch jene vertreten ist; ausserdem findet mit einigen Metalloxyden die Bildung basischer Salze statt.

Die neutralen Salze zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie 1 At. Wasser erst in höherer Temperatur verlieren, ohne Zeichen einer begonnenen Zersetzung wahrnehmen zu lassen. Die meisten dieser Salze müssen bis zu 200° erhitzt werden, um dieses Atom Wasser zu entfernen; beim citronensauren Silberoxyd tritt dieser Wasserverlust schon unter 100° ein.

Wird das Salz, welchem in höherer Temperatur das letzte Atom Wasser entzogen ist, in Wasser gelöst und aus dieser Lösung wieder abgeschieden, so hat es den ursprünglichen Wassergehalt wieder aufgenommen, zeigt überhaupt keine Veränderung der früheren Eigenschaften.

Nach Berzelius' Ansicht ist dieses eine Atom Wasser aus Bestandtheilen der Säure gebildet; das erhitzte Salz besteht nach dem Verluste desselben aus einer Doppelverbindung von 2 At. citronensauren mit 1 At. aconitsauren Salz; die Citronensäure ist hier, wie im freien Zustande der Formel $C_{12} H_8 O_{14}$ entsprechend, verändert. Berzelius hält diese Ansicht durch die Darstellung der Aconitsäure aus dem wasserfreien Silbersalze für begründet. Auch ist von ihm aus dem durch Erhitzen veränderten citronensauren Natron eine, im Verhältniss zum wiedererzeugten citronensauren Salz, sehr geringe Menge aconitsaures Natron erhalten ¹⁾.

Die citronensauren Salze können nicht über 250° , viele nicht einmal bis zu dieser Temperatur erhitzt werden, ohne Zeichen der Zerstörung wahrnehmen zu lassen; die sauren Salze werden meistens eher zersetzt, als das

¹⁾ Annal. d. Pharm. Bd. XXX. S. 86.

erwähnte Verhalten der neutralen Salze hervorgerufen werden kann.

Citronensaure Salze anorganischer Basen wurden genauer zuerst von Berzelius¹⁾, später in einem grösseren Umfange von Heldt²⁾ untersucht; da die Zusammensetzung dieser Salze wesentlich zur Entscheidung über die Constitution der Citronensäure beitragen muss, so sind in Folgendem die aus den Analysen jener abgeleiteten Formeln aufgeführt.

Dem Ausdrücke für die mit basischem Wasser verbundene Säure $C_{12} H_5 O_{11}, 3 HO$ entsprechend, ist $C_{12} H_5 O_{11}, 3 MO$ als Typus für die neutralen Salze, $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} 2 MO \\ HO \end{smallmatrix} \right\}$ und $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} MO \\ 2 HO \end{smallmatrix} \right\}$ als Typus der beiden sauren, $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} 3 MO \\ x MO \end{smallmatrix} \right\}$ der basischen Salze zu betrachten. Dieser Formel zufolge würde dann $C_{12} H_5 O_{11}$ als hypothetisch wasserfreie Säure anzusehen sein; wo hingegen nach der von Berzelius aufgestellten Formel der mit Basen verbundenen Säure ($C_4 H_2 O_4$), jene Formel die modificirte Säure ($2 C_4 H_2 O_4 + C_4 H O_3$) darstellt.

*Citronensaures Kali*³⁾.

Dreibasisch, $C_{12} H_5 O_{11}, 3 KO, 2 aq.$
 $C_{12} H_5 O_{11}, 3 KO$ (bei 200°).

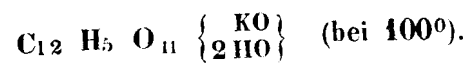
Zweibasisch, $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} 2 KO \\ HO \end{smallmatrix} \right\}$

Einbasisch, $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} KO \\ 2 HO \end{smallmatrix} \right\} + 4 aq.$

1) Poggend. Annal. Bd. XXVII, S. 281.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII. S. 157.

3) Die Verbindungen, bei denen kein Name citirt, sind von Heldt dargestellt und untersucht.



Bei 150° tritt Zersetzung ein.

Citronensaures Natron.

Dreibasisch, $C_{12} H_5 O_{11}, 3 NaO, 11 aq.$
 $C_{12} H_5 O_{11}, 3 NaO$ (bei 200°).

Zweibasisch, $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} 2 NaO \\ HO \end{smallmatrix} \right\} + 2 aq.$

Einbasisch, $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} NaO \\ 2 HO \end{smallmatrix} \right\} + 2 aq.$

Citronensaures Kali-Natron.

$$\left\{ \begin{smallmatrix} C_{12} H_5 O_{11}, 5 KO \\ C_{12} H_5 O_{11}, 3 NaO \end{smallmatrix} \right\} + 13 aq.$$

$$\left\{ \begin{smallmatrix} C_{12} H_5 O_{11}, 3 KO \\ C_{12} H_5 O_{11}, 3 NaO \end{smallmatrix} \right\} \text{ (bei } 200^\circ\text{).}$$

Ein Salz, welches beide Basen in einem anderen Verhältnisse enthielt, konnte nicht erhalten werden.

Citronensaures Kali-Antimonoxyd. (Thaulow¹⁾.)

$$\left\{ \begin{smallmatrix} C_{12} H_5 O_{11}, 3 KO \\ C_{12} H_5 O_{11}, SbO_3 \end{smallmatrix} \right\} + 5 aq.$$

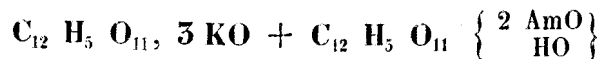
$$\left\{ \begin{smallmatrix} C_{12} H_5 O_{11}, 3 KO \\ C_{12} H_5 O_{11}, SbO_3 \end{smallmatrix} \right\} \text{ (bei } 190^\circ\text{).}$$

Citronensaures Ammoniumoxyd.

Zweibasisch, $C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{smallmatrix} 2 AmO \\ HO \end{smallmatrix} \right\}$

Krystallisirte Verbindungen in einem anderen Verhältnisse enthielten stets veränderliche Mengen Base.

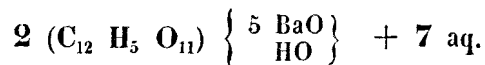
1) Annal. d. Pharm. Bd. XXVII. S. 334.

Citronensaures Kali-Ammoniumoxyd.*Citronensaurer Baryt.*

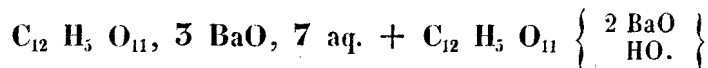
Dreibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11}, 3 \text{BaO}, 7 \text{ aq.}$



Ein saures Salz entsprach der Formel



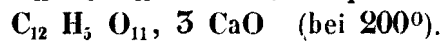
Es muss als eine Verbindung des dreibasischen mit einem zweibasischen Salz betrachtet werden =



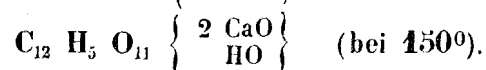
Bis 160° erhitzt, verlor es 7 At. Wasser, bei 190° wurde es zersetzt.

Citronensaurer Kalk.

Dreibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11}, 3 \text{CaO}, 4 \text{ aq.}$



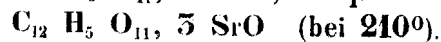
Zweibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{CaO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} + 2 \text{ aq.}$



Citronensaures Natron zeigt ein bedeutendes Löslichkeitsvermögen für citronensaures Baryt- und Kalksalz, wenn dieselben sich in einer Lösung des Natronsalzes bilden; es scheint auf die Bildung eines Doppelsalzes hinzudeuten, welches jedoch nicht in fester Form zu erhalten ist.

Citronensaurer Strontian.

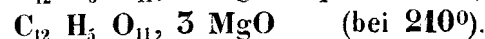
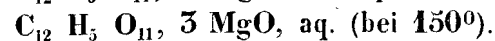
Dreibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11}, 3 \text{SrO}, 5 \text{ aq.}$



Zweibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{SrO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} + 2 \text{ aq.}$ verliert ohne Zersetzung 2 At. Wasser.

Citronensaure Magnesia.

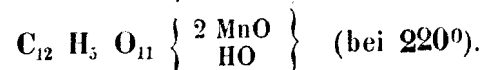
Dreibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11}, 3 \text{MgO}, 14 \text{ aq.}$



Eine saure Verbindung wurde als amorphe Masse erhalten.

Citronensaures Manganoxydul.

Zweibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{MnO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} + 2 \text{ aq.}$



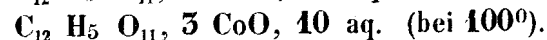
Das neutrale Salz bildet eine gummiähnliche Masse (Berzelius).

Citronensaures Eisenoxydul.

Von Scheele in kleinen prismatischen Krystallen erhalten. Nach Heldt fällt Alkohol aus der wässrigen Lösung einen flockigen Niederschlag, welcher am Boden des Gefäßes, unter Veränderung seiner Farbe in braun, zusammenschrumpft.

Citronensaures Kobaltoxydul.

Dreibasisch, $\text{C}_{12} \text{H}_5 \text{O}_{11}, 3 \text{CoO}, 14 \text{ aq.}$



Das einbasische und zweibasische Salz sind nicht krystallisierbar.

Citronensaures Nickeloxyd.

Dreibasisch, $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 NiO, 14 aq.

$C_{12} H_5 O_{11}$, 3 NiO, 3 aq. (bei 100°).

$C_{12} H_5 O_{11}$, 3 NiO (bei 200°).

Die ein- und zweibasische Verbindung ist amorph.

Citronensaures Zinkoxyd.

Dreibasisch, $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 ZnO, 2 aq. Es verlor bei 100° nichts am Gewicht.

Ein saures Salz wurde nach der Formel 2 ($C_{12} H_5 O_{11}$) $\left\{ \begin{array}{l} 5 ZnO \\ HO \end{array} \right\} + 2$ aq. zusammengesetzt gefunden; es ist als eine Verbindung des dreibasischen mit zweibasischem Salz anzusehen = $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 ZnO, 2 aq. + $C_{12} H_5 O_{11}$ $\left\{ \begin{array}{l} 2 ZnO \\ HO \end{array} \right\}$

Citronensaures Bleioxyd.

Dreibasisch, $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 PbO, aq.

$C_{12} H_5 O_{11}$, 3 PbO (bei 120°).

Zweibasisch, $C_{12} H_5 O_{11}$ $\left\{ \begin{array}{l} 2 PbO \\ HO \end{array} \right\} + 2$ aq., verliert ohne Zersetzung 2 At. Wasser.

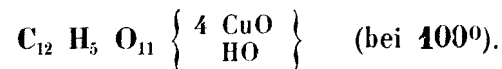
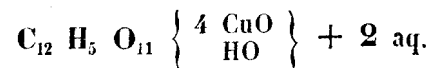
Dem dreibasischen Salze wird durch eine concentrirte Lösung der Citronensäure Base entzogen; es bleibt ein krystallinisches Pulver, das der Formel $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 PbO, aq. + $C_{12} H_5 O_{11}$ $\left\{ \begin{array}{l} 2 PbO \\ HO \end{array} \right\}$ entspricht.

Basische Verbindungen sind mit 4, 5 und 6 At. Bleioxyd erhalten; die Verbindung mit 5 At. Base entsprach, bei 100° getrocknet, der Formel $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 PbO:

die Verbindung mit 6 At. zeigte, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_{12} H_5 O_{11}$, 6 PbO, aq.

Citronensaures Kupferoxyd.

Eine neutrale Verbindung ist nicht bekannt; Heldt giebt für die von ihm dargestellte Verbindung die Formel

*Citronensaures Silberoxyd.*

Dreibasisch, $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 AgO, aq.

Es wird bei einer Temperatur unter + 10° als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der sogleich gesammelt, mit eiskaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, unverändert bleibt. Wird das citronensaure Silberoxyd bei einer Temperatur über + 15° in der Flüssigkeit gelassen, so verliert es sehr rasch 1 At. Wasser, zu einem schweren, körnigen Niederschlag zusammenfallend. Bei 60° erleidet es diese Veränderung sogleich, und im trockenen Zustande noch unter 100°. (Berzelius.)

Verbindungen der Citronensäure mit organischen Basen.

Die neutralen Verbindungen organischer Säuren mit Aethyl- und Methyloxyd enthalten zufolge der durch Analysen bestätigten Annahme kein chemisch gebundenes

Wasser; aus ihnen muss sich daher die Constitution der organischen Säuren ermitteln lassen. Bei der Feststellung des Atomgewichts dieser Säuren sind dem zufolge auch meistens die von denselben gebildeten Aether in Betrachtung gezogen.

Ausser den neutralen Aethern werden von einigen Säuren auch saure Verbindungen gebildet, in denen das basische Wasser der Säure nur zum Theil durch jene Oxyde vertreten ist. Diese Verbindungen bilden mit anorganischen Basen Doppelsalze unter Ausscheidung des noch in ihnen enthaltenen basischen Wassers.

Nach Demondesir ¹⁾ entstehen bei der Darstellung der neutralen Citronensäure - Aether gleichzeitig stets Aethersäuren.

Die Bildung derselben erfolgt, ohne von der neutralen Verbindung begleitet zu sein, beim Sieden einer Lösung der Citronensäure in den entsprechenden Alkoholen.

Versuche von Gaultier de Claubry ²⁾ beweisen, dass auch organische Säuren neutrale Verbindungen mit Aethyloxyd zu bilden vermögen, wenn die Säure in erhöhter Temperatur erhalten, und wasserfreier Alkohol langsam auf dieselbe getropft wird. Der von Gaultier de Claubry nach angegebenem Verfahren aus der Citronensäure erhaltene flüchtige Aether dürfte wohl eine Verbindung des Aethyloxyds mit einer der aus Citronensäure beim Erhitzen gebildeten Säure sein.

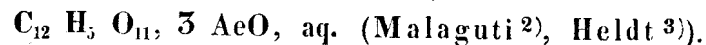
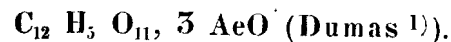
Die aus den Analysen der Aetherarten abgeleitete Regel, dass die neutralen Verbindungen kein Wasser

1) (Compt. rend. XXXIII, 227.) Journ. f. pr. Chem. Bd. LIV, S. 56.

2) (Compt. rend. T. XIV, Nr. 19), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 127.

enthalten, erleidet entweder beim citronensauren Aethyloxyd eine Ausnahme, oder dieser Aether zeigt unter noch nicht ermittelten Bedingungen ein den übrigen Citronensäure - Salzen in höherer Temperatur entsprechendes Verhalten.

Neutrales citronensaures Aethyloxyd.



Thénard, der Entdecker dieses Aethers, so wie Maluguti, von dem derselbe genauer untersucht wurde, bedienten sich zu dessen Darstellung einer Mischung aus Citronensäure, Alkohol und Schwefelsäure, die erhitzt wird, bis sich ein wenig Schwefeläther entwickelt, worauf durch Vermischen des Rückstandes mit Wasser der Citronensäureäther abgeschieden wird.

Das Verfahren von Pelouze besteht darin, eine gesättigte, wässrige Auflösung von Citronensäure, der Alkohol, Salzsäure und eine gewisse Quantität Schwefeläther hinzugefügt ist, während sechs oder acht Stunden bei einer Temperatur von 50 bis 60° zu erhalten, darauf den gebildeten Aether abzuschneiden.

Nach letzterer Verfahrungsweise soll eine grössere Ausbeute erhalten werden, die Aetherbildung jedoch oft fehlschlagen, während erstere Methode eine verhältnissmässig nur unbedeutende Quantität des Aethers gewinnen lässt.

1) (Compt. rend. 1839. Nr. 14. S. 528). Annal. der Pharm. Bd. XXX, S. 91.

2) (Annal. d. chim. Octbr. 1836). Journ. f. pr. Chem. Bd. XI, S. 279.

3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 195.

Das in neuerer Zeit häufiger zur Bildung der Verbindungen des Aethoxyds mit organischen Säuren befolgte Verfahren, trocknes Salzsäuregas in eine siedend erhaltene, gesättigte Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol zu leiten, bis die Lösung mit dem Gase gesättigt ist, liefert nicht allein ein möglichst farbloses Produkt, sondern auch eine grössere Ausbeute, während die Bildung des Aethers leicht stattfindet.

Bei der Abscheidung des Citronensäureäthers, so wie dessen Reinigung durch Waschen mit Wasser und einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ist jedoch ein bedeutender Verlust nicht zu vermeiden. Die, wenn auch geringe Löslichkeit des Aethers in Wasser, so wie dessen Zersetzbarkeit bei längerer Berührung mit demselben liefern eine verhältnissmässig unbedeutende Ausbeute.

Die von Demondesir¹⁾ in neuerer Zeit bei der Darstellung einiger in Wasser mehr oder weniger löslicher Aetherarten angewandte Methode, bei welcher die gebildete neutrale Verbindung, nach der Neutralisation des sauren Rückstandes mit einem kohlensauren Alkali, durch gewöhnlichen Aether ausgezogen wird, beugt einem Verluste am gebildeten Aether vor.

Der Citronensäureäther wurde von mir sowohl nach dem einen, als auch dem anderen Verfahren abgeschieden; die Darstellung und die erhaltenen Resultate waren folgende.

In eine Lösung aus 100 Grm. Citronensäure in 100 Grm. wasserfreien Alkohol wurde trocknes Salzsäuregas geleitet, während dieselbe bei einer allmähig von 60 auf 80° steigenden Temperatur siedete; es entwickelte sich zuletzt nur noch

unabsorbirtes Salzsäuregas. Das saure, 20 Grm. an Gewicht betragende Destillat besass keinen ätherischen Geruch, eben so wenig machte sich ein solcher während der Operation bemerkbar. Der gelbliche, nach dem Erkalten dickflüssige Rückstand besass einen bitteren Geschmack, mischte sich mit dem doppelten Volum Wasser, und schied auf Zusatz einer grösseren Menge einen gelblich gefärbten, schweren, ölähnlichen Körper ab. Dieser wurde mit Wasser, darauf mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und wiederum durch Waschen mit Wasser von anhängender Säure befreit, durch gelindes Erwärmen im Wasserbade und längeres Verweilen unter einer Glocke neben Chlorcalcium getrocknet; die Ausbeute betrug 25 Grm.

Bei der zweiten Darstellung des Aethers wurde der mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigte Rückstand noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt; während dabei in der ersten Periode nur Salzsäuregas auftrat, das vom vorgeschlagenen Wasser absorbirt wurde, machte sich später ein ätherischer Geruch bemerkbar, der den stechenden jenes Gases begleitete. Als die Temperatur allmähig 90° erreicht hatte und die Dauer des Erwärmens sich auf einige Stunden belief, wurde dasselbe unterbrochen; auf der wässrigen Flüssigkeit der Vorlage befand sich eine nicht unbedeutende Schicht Aethylchlorür.

Der erkaltete, wenig bräunliche, dickflüssige Rückstand, mit dem doppelten Volum Wasser sich mischend, schied auf Zusatz einer grösseren Quantität Citronensäureäther ab. Der Flüssigkeit wurde, ohne den schwereren Aether zu trennen, eine Lösung von kohlensaurem Natron bis zur Neutralität hinzugefügt, dieselbe darauf mit gewöhnlichem Aether geschüttelt, die ätherische Lösung getrennt, und die Salzlauge noch wiederholt mit erneu-

1) Compt. rend. XXXIII, 227.) Journ. f. pr. Chem. Bd. LIV, S. 56.

ten Mengen Schwefeläthers in Berührung gebracht. Die vereinte ätherische Lösung wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen, und dem nochmals in wenig Aether gelösten Rückstande das Lösungsmittel auf gleiche Weise wieder entzogen.

Der Citronensäureäther blieb hierauf längere Zeit im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure; aus einer der oben angegebenen gleichen Menge Citronensäure und Alkohol wurden 78 Grm. desselben erhalten.

Wird das Waschen mit Wasser, welches bei der zuerst erwähnten Darstellung des Aethers stattfindet, nicht ohne Unterbrechung beendet, so verschwindet derselbe zusehends. Eine bemerkbare Verringerung des gebildeten Aethers findet auch beim längeren Erwärmen der mit Salzsäure gesättigten Mischung statt, indem der Citronensäureäther zersetzt, und eine entsprechende Menge Aethylchlorür gebildet wird. Das Erwärmen kann jedoch nicht unterlassen werden, da ohne solches sich grösstentheils eine saure Verbindung zu bilden scheint, die beim Waschen mit Wasser entweder leicht gelöst oder zersetzt wird. Eine bemerkbare Bildung des Aethylchlorürs tritt auch beim anfänglichen Erwärmen nicht auf, während jedoch die Mischung zusehends eine dunklere Farbe annimmt.

Der nach dem ersten Verfahren erhaltene Aether ist gelblich gefärbt, lässt blaues Lackmuspapier bei der ersten Berührung unverändert; dasselbe nimmt jedoch nach kurzem Liegen an der Luft eine röthliche Färbung an, die beim Befeuchten mit Wasser sogleich hervortritt. Diese Reaction muss einer theilweisen Zersetzung des Aethers, bewirkt durch anhängende Feuchtigkeit, während des vollständigen Austrocknens zugeschrieben werden, da derselbe nach der Beendigung des Waschens

sich neutral verhielt. Die übrigen Charaktere dieses Aethers lassen keinen Unterschied von dem folgenden wahrnehmen.

Die Zweckmässigkeit des zweiten Verfahrens ergibt nicht nur die grössere Ausbeute, sondern auch ein leichteres und schnelleres Austrocknen, bei dem eine Zersetzung des gebildeten Aethers nicht zu befürchten ist.

Dieser Aether besitzt eine gelbliche Farbe, Durchsichtigkeit, ölartige Consistenz und bitteren Geschmack; er verhält sich vollkommen neutral und zeigt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch, der bei gelindem Erwärmen deutlicher hervortritt und als ein angenehmer zu bezeichnen ist. Zwischen 100 und 110° entwickeln sich Dämpfe, die den Geruch des Citronensäureäthers besitzen; längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten verdunstet derselbe sehr langsam, während ein geringerer, stärker gefärbter, klebriger Rückstand bleibt. Auf einem Platinblech vorsichtig erhitzt verflüchtigt sich der Aether vollständig unter Entwicklung des eigenthümlichen Geruchs; beim stärkeren Erhitzen treten weisse, stèchend riechende Dämpfe auf, mit Zurücklassung einer Spur Kohle. Er lässt sich leicht entzünden, mit leuchtender Flamme brennend und ein wenig Kohle hinterlassend.

Das Verhalten des Citronensäureäthers in höherer Temperatur, so wie zu einigen einfachen und zusammengesetzten Körpern ist von Malaguti untersucht worden; er giebt folgende Beschreibung des von ihm dargestellten Aethers.

»Der Citronensäureäther ist flüssig, von ölicher Consistenz, gelblicher Farbe und durchsichtig. Sein Geruch gleicht etwas dem des Olivenöls; er hat einen bitteren unangenehmen Geschmack, spec. Gew. 1,142 (bei 21° C.):

er ist flüchtig; aber die Temperatur, bei der er sich verflüchtigt, liegt so nahe bei der, bei welcher er sich zersetzt, dass es unmöglich ist, ihn zu destilliren, ohne den grössten Theil davon zu zersetzen. Wenn man ihn in offenen Gefässen erwärmt, so verbreitet er einen sehr dicken Rauch, der sich bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet, dabei bleibt ein kohligter Rückstand. In einem verschlossenen Gefässe beginnt er bei 140° seine Durchsichtigkeit zu verlieren, bei 270° wird er röthlich und bei 283° fängt er an zu kochen und sich zu zersetzen, indem er dabei eine braune ölige Materie, späterhin alkoholhaltiges Wasser und endlich kohlenstoffhaltige Gase und Citronensäureäther entbindet; der Rückstand ist Kohle.«

»Der Aether ist vollkommen neutral, hinterlässt nach dem Verbrennen keinen Rückstand, ist in Schwefeläther, schwachem Alkohol und auch ein wenig in Wasser löslich. Eine wässrige Lösung wird nach einiger Zeit sauer, geschwinder noch geschieht dieses bei Einwirkung der Wärme. Beim Kochen mit Kali- oder Natronlösung wird Alkohol und citronensaures Alkali gebildet. Das flüssige Ammoniak äussert anfänglich keine Wirkung darauf; mit der Zeit aber wirkt es wie die anderen Alkalien. Das Baryt- und Strontianwasser trüben eine frisch bereitete Lösung des Aethers in Wasser eben so wenig, als den Aether selbst.«

»Salpetersäure löst den Aether in der Kälte, er scheidet sich beim Zusatz von Wasser nicht wieder ab; beim Erwärmen tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, es bildet sich Oxalsäure; der kaum gelblich gefärbte Rückstand wird mit Ammoniak neutralisirt dunkelroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Aether unter Färbung; durch Zusatz von Wasser abgeschieden, hat er keine seiner

Eigenschaften verloren. Beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, Alkohol und Schwefeläther entwickeln sich, es bleibt ein rother, durchscheinender, sehr dicker Rückstand, der in Wasser löslich ist. Von Salzsäure wird der Aether in der Kälte gelöst, beim Erwärmen der Lösung bilden sich Aethylchlorür und Alkohol, während der Rückstand keinen Citronensäureäther mehr enthält.«

Eine Einwirkung des Chlors nahm Malaguti nicht wahr, obgleich dasselbe bei erhöhter Temperatur, so wie im Sonnenlichte mit dem Aether in Berührung gebracht wurde. Brom und Jod lösten sich; aus ersterer Lösung entwich bei gelinder Wärme alles Brom, während ein saurer Rückstand blieb. Diese Erscheinung fand bei der Jodlösung nicht statt. Von einer Einwirkung des Kaliums, die nur einen Moment dauerte, lässt es Malaguti dahingestellt sein, ob bei derselben eine Zersetzung des Aethers oder einer geringen Menge hygroskopischen Wassers stattgefunden habe.

Die beiden Analysen, aus denen Malaguti oben erwähnte Formel ableitete, wurden auf die Weise ausgeführt, dass er den Aether in ein kleines Rohr gab, dieses mit Kupferoxyd füllte, in das Verbrennungsrohr hineinbrachte, und die Dämpfe des Aethers nach und nach eine lange Schicht rothglühenden Kupferoxyds zu durchstreichen zwang.

Einigen von mir mit chromsaurem Bleioxyd angestellten Analysen zufolge scheint eine innigere Mischung des Aethers mit einer grösseren Quantität dieses Verbrennungsmittel erforderlich; der Versuch den Aether in einem kleineren Röhrchen eingeschlossen zu verbrennen, ergab einen Verlust von 5,46% C und 1,50% H.

Bei der folgenden Analyse wurde der Aether ohne das Röhrchen und ohne vorher mit dem chromsauren

Bleioxyd gemengt zu sein in die Verbrennungsröhre gebracht. Der angewandte Aether hatte bereits einige Monate in einer selten geöffneten Flasche gestanden.

1,133 Grm. gaben 2,020 Kohlensäure, 0,705 Wasser:
48,65% C, 6,88% H.

Die Mengung des Aethers, der noch 14 Tage im Vacuum über Schwefelsäure gestanden, geschah hierauf in einem Platintiegel mit einem Glasstabe; ein Versuch hatte erwiesen, dass der Aether bei gewöhnlicher Temperatur weder merklich verdunstet, noch schnell Feuchtigkeit anzieht.

0,910 Grm. gaben 1,665 Kohlensäure, 0,562 Wasser:
49,89% C, 6,81% H.

Nachdem der Aether dann etwa 14 Tage im trocknen luftverdünnten Raume mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gewesen war, wurde bei der Mengung eine etwas grössere Quantität chromsaures Bleioxyd angewandt.

0,877 Grm. gaben 1,625 Kohlensäure, 0,569 Wasser:
50,51% C, 7,18% H.

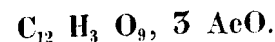
Die Differenzen der drei Analysen scheinen vornehmlich in einer unvollkommenen Verbrennung begründet zu sein; weitere Versuche werden es ausweisen, ob durch längere Berührung mit Chlorcalcium ein Aether erhalten werden kann, welcher der Formel Dumas' entspricht.

Das Verfahren, welchem Dumas bei der Darstellung des Aethers folgte, ist nicht bekannt, die Charaktere desselben sind nicht angegeben worden. Marchand ¹⁾ wies

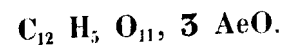
1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX. S. 318.

später nach, dass auch durch Erhitzen von Citronensäure mit Alkohol und Schwefelsäure ein Aether erhalten werden kann, der die Zusammensetzung des Aconitsäure-Aethers besitzt. Die längere Dauer des Erhitzens scheint hierbei hauptsächlich, das Verhältniss jener Stoffe weniger in Betracht zu kommen, da Malaguti eine bedeutend kürzere Zeit erhitzt, während das Verhältniss der Mischung nicht bedeutend abweicht.

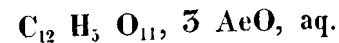
Zum Vergleich mögen die Resultate der Analysen des Citronensäure-Aethers und des von Marchand erzielten Aethers neben einander gestellt sein.



	Marchand		
24 C	55,81	56,03	56,23
18 H	6,98	7,02	6,90
12 O	37,21	36,95	36,87
	100,00	100,00	100,00



	Dumas.	
24 C	52,17	52,3
20 H	7,25	7,2
14 O	40,58	40,5
	100,00	100,0



	Malaguti.		Helldt.
24 C	50,53	50,95	51,16
21 H	7,37	7,29	7,30
15 O	42,10	41,76	41,54
	100,00	100,00	100,00

Saures citronensaures Aethyloxyd.

Demondesir erwähnt in der citirten Abhandlung ¹⁾, dass sich bei der Bereitung des neutralen citronensauren Aethyloxyds wenigstens 1 Aethercitronensäure bildet, deren Kalksalz in Alkohol leicht löslich ist.

Das bei der Darstellung des neutralen Aethers erhaltene Waschwasser, dem kein kohlen-saures Natron hinzugefügt, wurde mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt und das Filtrat bei sehr gelinder Wärme verdunstet; es blieb eine feste krystallinische Salzmasse, die, bei mittlerer Temperatur längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, allmählig bis auf eine geringe Menge eines in Wasser schwer löslichen, in Weingeist unlöslichen, weissen Pulvers zerfloss. Die Salzlösung liess beim freiwilligen Verdunsten an der Luft noch ein unbedeutendes Quantum eines krystallinischen Pulvers fallen, das dem vorigen gleich von Weingeist nicht gelöst, von Wasser in unbedeutender Menge aufgenommen wurde; in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit war nur Chlorcalcium enthalten.

Die bei der zweiten Darstellung des Aethers erhaltene Salzlösung, schied beim Verdunsten in gelinder Wärme anfangs einige Krystalle von Chlornatrium aus, später bildeten sich zugleich kleine spiessförmige Krystalle, worauf beim freiwilligen, langsamen Verdunsten eine zähflüssige, durchsichtige Masse erhalten wurde, die von jenen Krystallen ein körniges Ansehen besass. Weingeist von 0,845 spec. Gew. löste dieselbe mit Zurücklassung der beiden Krystallisationen; die bitter schmeckende Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des

1) Journ. f. pr. Chem. a. a. O.

Weingeistes einen zähflüssigen Syrup, in dem sich auch nach längerer Zeit keine Krystalle bildeten; in einer 55° nicht übersteigenden Temperatur trocknete derselbe zu einer zähen, durchscheinenden Masse aus, die ein etwas körniges Ansehen zeigt. Dieselbe wird von starkem Weingeist vollkommen wieder aufgenommen; die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Weingeistdämpfe: wird die Substanz auf einem Platinblech erhitzt, so schmilzt sie ein wenig und stösst unter Aufblähen alkoholische, später stechend-brenzliche Dämpfe aus; sie lässt sich leicht entzünden, mit leuchtender Flamme brennend und eine alkalische Kohle zurücklassend.

Eine mit Salzsäuregas gesättigte Lösung der Citronensäure in wasserfreiem Alkohol wurde im Wasserbade erwärmt, bis sich keine Reaction auf Salzsäure mehr zu erkennen gab; der Rückstand löste sich in wenig Wasser und schied auf Zusatz eines grösseren Volums eine höchst unbedeutende Menge Citronensäure-Aether ab; es erwies, dass beim Erwärmen bis zum vollständigen Austreiben der Salzsäure die Quantität des gebildeten Citronensäure-Aethers in auffallendem Grade sich verringert hatte. Der in wenig Wasser gelöste Rückstand gab nach der Neutralisation mit kohlen-saurem Baryt ein Filtrat, das beim gelinden Erwärmen von zahlreichen, ölähnlichen Tröpfchen sich trübte; beim Sieden wurde die Flüssigkeit klar, während sich einige grössere Tropfen am Boden des Gefässes sammelten. Beim allmählichen Erkalten trat anfangs wieder das milchige Ansehen ein, vollständig erkaltet zeigte sich eine klare Lösung, die längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, unverändert erschien und erst nach mehren Monaten eine schwach saure Reaction annahm. Nach dem Verdunsten sowohl in gelinder Wärme, als auch im Vacuum über Schwefel-

säure blieb die Verbindung als amorphe, zähe, durchsichtige Masse zurück, die sehr langsam zu einem glasähnlichen, kaum gelblich gefärbten Körper austrocknete, der an feuchter Luft klebend wird, in Wasser leicht, wenn auch langsam, in starkem Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich ist. Die Lösung findet mit wenig Wasser unter Bildung von schweren, ölähnlichen Tropfen statt, die bei einem Zusatz einer grösseren Menge Wasser leicht aufgenommen werden; sie besitzt einen bitteren Geschmack. Mit Kalilösung gekocht entwickelt sich Alkohol; auf dem Platinblech erhitzt schmilzt die Verbindung leicht, stösst unter Aufblähen alkoholische, später stechend-brenzliche Dämpfe aus und hinterlässt eine alkalische Kohle; die schmelzende Substanz lässt sich leicht entzünden und brennt mit leuchtender Flamme.

Eine Lösung aus gleichen Theilen wasserfreien Alkohol und krystallisirter Citronensäure wurde im Wasserbade mehre Stunden einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, bis die anfangs siedende Lösung zuletzt nur noch wenig in der Vorlage sich verdichtende Dämpfe entwickelte. Der erkaltete, kaum gelblich gefärbte Rückstand besass eine dickflüssige Beschaffenheit, einen stark sauren, zugleich wenig bitterlichen Geschmack, und löste sich in jedem Verhältnisse, jedoch langsam in Wasser. Es bildeten sich im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure keine Krystalle; der Rückstand war zähflüssig und durchsichtig. Erwärmt wird derselbe dünnflüssig, es entwickeln sich anfangs geruchlose, nicht entzündliche, später stechend riechende, mit leuchtender Flamme brennende Dämpfe, worauf unter Bräunung des Rückstandes im obern Theile des Glascylinders ölähnliche Tropfen von widerlich bitterem Geschmack und eigenthümlich aromatischem Geruch sich ansammeln, die befeuchtetes Lack-

muspapier kaum röthen; eine nicht bedeutende Menge Kohle hinterbleibt. Auf dem Platinblech erhitzt lässt sich die Verbindung leicht entzünden, mit leuchtender Flamme brennend und eine Spur Kohle zurücklassend. Sie ist leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Aether; lässt einen eigenthümlichen, ätherischen Geruch wahrnehmen, den auch die wässrige Lösung besitzt, jedoch beim Sieden sehr bald verliert, wobei übrigens auch nach längerer Dauer des Siedens keine bemerkbare Zersetzung eintritt, während beim Zusatz von Kalilösung sogleich Alkoholdämpfe sich entwickeln.

Die mit kohlsaurem Kalk neutralisirte saure Verbindung hinterliess nach dem Verdunsten in gelinder Wärme weisse, undeutlich krystallinische Krusten, die von starkem Weingeist zum Theil gelöst wurden. Die Lösung gab verdunstet ein amorphes Salz in durchsichtigen, glänzenden Bruchstücken, die beim Erhitzen erweichen, sich entzünden liessen und mit leuchtender Flamme bis auf einen kohligen Rückstand verbrannten. Dasselbe zeigt zu Lösungsmitteln, so wie zu Kalilauge ein dem beschriebenen Barytsalze gleiches Verhalten. Wasser nahm aus dem mit Alkohol ausgezogenen Salze eine nur geringe Menge einer Verbindung auf, die sich dem citronensauren Kalk analog verhielt.

Neutrales citronensaures Methyloxyd.



Der citronensaure Methyläther, zuerst von St. Evre dargestellt und analysirt, wird von Berzelius, analog dem von Dumas untersuchten Aethyläther, als eine Ver-

¹⁾ (Compt. rend. Tom. XXI. p. 1441.) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII. S. 437.

bindung von 2 At. citronensauren mit 1 At. aconitsauren Methyloxyd betrachtet. Berzelius ¹⁾ sagt in Bezug auf das citronensaure Methyloxyd: »Diese Verbindung, MeO \overline{C}_i , ist noch nicht im isolirten Zustande hervorgebracht worden. Bei der Bereitung kommt sehr viel darauf an, ob man zur Lösung in dem Holzalkohol die nicht fatiscirende Säure oder die fatiscirende im fatiscirten Zustande anwendet. St. Evre versuchte sie auf die Weise hervorzubringen, dass er die Citronensäure, über deren vorherigen Zustand nichts angegeben worden ist, in wasserfreiem Holzalkohol auflöste, die Lösung mit Salzsäuregas sättigte und dann destillirte. Dabei gingen zuerst Methylchlorür, Holzalkohol und Salzsäure über. Aber als dabei der Siedepunct auf 90° gestiegen war, kam ein gelbliches Liquidum, welches erst nach 24 Stunden Krystalle von 3 bis 4 Centimeter Länge und zuweilen sternförmig zusammengewachsen abgesetzt hatte. Diese Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus $C_{18} H_{14} O_{14} = 2 (C_2 H_3 O, C_4 H_2 O_4) + C_2 H_3 O, C_4 H O_3$ «.

Abgesehen von Berzelius' Ansicht über die Constitution obiger Verbindung, scheint aus dem Citate hervorzugehen, dass Berzelius der Meinung ist, in dem bei 90° übergegangenem Destillate bilden sich Krystalle jener Verbindung.

Da eine nähere Beschreibung des citronensauren Methyläthers nicht gegeben ist, so glaube ich auf Berzelius' Angabe hinweisen zu müssen, da derselben zufolge dieser Verbindung ein Verhalten zugeschrieben werden kann, dem sie nicht entspricht, indem das bei jener Temperatur erhaltene Destillat keine citronensaure Verbindung nachweisen lässt.

Die Original-Abhandlung St. Evre's ist mir nicht bekannt; die Worte der Uebersetzung: „Man sieht bei 90° eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit erscheinen“ könnten allenfalls Berzelius' Angabe hervorgerufen haben.

Das bei der Darstellung des citronensauren Methyläthers befolgte Verfahren war folgendes.

Eine im Wasserbade siedend erhaltene Lösung von 100 Grm. Citronensäure ($C_{12} H_5 O_{11}$, 3 HO, 2 aq.) in 100 Grm. Holzgeist (Siedepunct 66° bei 0,760 Met. B.) wurde mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Die Temperatur stieg allmähig von 60 bis auf 80°; in der ersten Periode fand ein lebhaftes Sieden statt; während sich später nur wenig Dämpfe condensirten, nahm die Lösung mehr und mehr eine dunklerbraune Farbe an. Nachdem das Hineinleiten des Gases unterbrochen, wurde die Temperatur bis zu 90° gesteigert, wobei sich ölähliche Tropfen und Streifen an der Wandung der Retorte wenig oberhalb der Flüssigkeit zeigten, die auch bei gleichmässiger Erwärmung der Retortenwölbung wieder hinunterraunen. Während der Operation machte sich ein ätherischer Geruch bemerkbar, der wohl dem gasförmigen Methylchlorür zuzuschreiben ist, jedoch nur in geringem Grade sich entwickelte. Das in der mit Eis abgekühlten Vorlage angesammelte, saure, ungefärbte Destillat betrug 25 Grm. an Gewicht; es liess ebenfalls einen ätherischen Geruch wahrnehmen, der jedoch mehr dem Holzgeist anzugehören schien. Der Inhalt der Retorte war nach 12 Stunden bei mittlerer Temperatur zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt, die aus ineinandergewachsenen, kurzen, nadelförmigen Krystallen bestand, von denen eine geringe Menge dunkelbrauner Flüssigkeit durch Abtropfen getrennt werden konnte. Kaltes Wasser nahm das färbende Princip auf, mit Zurücklassung kleiner weisser Krystalle:

1) Lehrb. d. Chem. Aull. V. Bd. V. S. 872.

starker Weingeist zeigte ein gleiches Verhalten, wasserfreier Alkohol löste die Krystalle in nicht bedeutender Menge, ersterer wie letzterer kalt angewandt. Aether liess eine weisse, nicht krystallinische, zusammenbackende Substanz zurück. Holzgeist zeigte ein nicht unbedeutendes Löslichkeitsvermögen, das durch gelinde Wärme sehr vermehrt wurde.

Die braunen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einer bei gelinder Wärme gesättigten Lösung in Holzgeist gereinigt. Es stellt eine farblose Krystallmasse dar, die aus ziemlich grossen, jedoch so zu einer Druse verwachsenen Prismen besteht, dass einzelne Krystalle sich nicht sondern lassen, ohne zu zerbrechen. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Holzgeist werden zwei- und eingliedrige Prismen erhalten, die bei geringem Durchmesser, zum Theil eine Länge von 4 bis 6 Linien besitzen. Die Krystalle blieben einige Zeit unter einer Glocke über Schwefelsäure; die Ausbeute betrug 10½ Grm.

Der citronensaure Methyläther wird von Wasser und Weingeist in der Kälte wenig gelöst, erwärmt nehmen beide eine Quantität auf, die um so beträchtlicher, je länger die Berührung mit demselben dauert. Die Lösung findet jedoch nicht ohne theilweiser Zersetzung statt, indem eine saure, leicht lösliche Verbindung gebildet wird, zu der ebenfalls die Krystalle des neutralen Aethers, mit Wasser oder Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in Berührung gelassen, allmählig gelöst werden. Das Auftreten eines eigenthümlichen Geruchs beim Aufbewahren der anfangs geruchlosen Krystalle in einem von Zeit zu Zeit geöffneten Gefässe schien ebenfalls auf eine Veränderung hinzudeuten; es fand sich in der That, dass die nach kurzem Liegen an

der Luft geruchlosen Krystalle absolutem Alkohol eine saure Reaction ertheilten: mit einer geringen Menge desselben gewaschen, gaben sie wieder eine neutrale Lösung. Aether löst die Verbindung in nicht bedeutender Quantität, nach dem Verdunsten kleine Krystalle zurücklassend. Wässrige, so wie alkoholische Lösungen besitzen einen bitteren Geschmack, der bei den Krystallen in Substanz wenig bemerkbar ist.

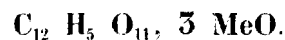
Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, schmilzt der citronensaure Methyläther zu einem farblosen Liquidum, das vollständig in geruchlosen Dämpfen verdunstet. Geschmolzen lässt sich derselbe leicht entzünden, mit blauer Flamme brennend und eine Spur Kohle hinterlassend. In einem Glasgefässe bei 86° vollständig geschmolzen, sinkt die Temperatur allmählig auf 57°, bei der das Thermometer bis zum vollständigen Erstarren der krystallinischen Masse verweilt; so von derselben eingeschlossen, tritt der Schmelzpunkt bei 57° ein, wo dann die Temperatur langsam wieder bis zu 86° steigt. Bis über 100° erhitzt, fängt die Bildung farbloser Dämpfe an, die sich der Retortenwandung als weisser federähulicher Anflug anlegen. Bei 261° beginnt der Aether zu sieden und gelblich gefärbt zu werden; es entwickeln sich stechende, zugleich wenig brenzlich riechende Dämpfe; das krystallinische Sublimat schmilzt, es geht eine ölähnliche Flüssigkeit über, die zum Theil schon im Retortenhalse zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt, zum Theil in der Vorlage kurze prismatische Krystalle bildet, während mit der Dauer des Siedens der Inhalt der Retorte mehr und mehr eine schwarzbraune Farbe annimmt und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die aus dem Destillate erhaltenen Krystalle verhielten sich dem citronensauren Methyläther analog. wogegen

das allmählig krystallisierende Liquidum der Vorlage eine stark saure Reaction besass; aus dem Inhalte der Rortorte wurden durch Lösen in Holzgeist Krystalle erhalten, die keinen Unterschied von den angewandten wahrnehmen liessen.

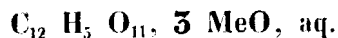
Die Resultate der Analysen von den, nach oben angegebenen Verfahren erhaltenen Krystallen, die bereits einige Monate in einem bisweilen geöffneten Gefässe gestanden hatten und eine schwach saure Reaction wahrnehmen liessen, sind folgende:

- I. 1,021 Grm. Substanz gab 1,660 Kohlensäure und 0,541 Wasser; 0,453 C und 0,060 H.
- II. 0,708 Grm. Substanz, zerrieben 12 Stunden über Schwefelsäure gestanden, gab 1,171 Kohlensäure und 0,589 Wasser; 0,519 C und 0,043 H.



St. Evre.

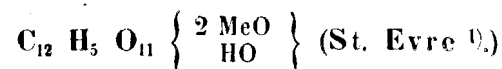
18 C	46,15	45,83	46,03
14 H	5,98	5,72	6,02
14 O	47,87	48,45	47,95
	100,00	100,00	100,00



I. II.

18 C	44,44	44,37	45,06
15 H	6,17	5,88	6,07
15 O	49,39	49,75	48,87
	100,00	100,00	100,00

Saures citronensaures Methyloxyd.



Die beiden Analysen, welche St. Evre mit der Mutterlauge anstellte, woraus sich der neutrale Methyläther abgeschieden hatte, ergaben abweichende Resultate; er leitete aus denselben obige Formel ab; die Differenz scheint dem Resultate seiner Analysen nach, in einem Gehalte an hygroscopischer Feuchtigkeit zu beruhen.

Der Angabe Demondesir's ²⁾ zufolge bilden sich Citronenmethylessäuren stets in veränderlichem Verhältnisse; man soll dieselben auf leichte Weise trennen, indem der citrobimethylsaure Kalk sich sehr gut in Alkohol löst, während das citromonomethylsaure Kalksalz in demselben unlöslich, in Wasser sehr löslich ist.

Die geringe Menge bei der Darstellung der dreibasischen Verbindung erhaltener Mutterlauge wurde mit kohlenurem Baryt neutralisirt, und das Filtrat unter einer Glocke über Schwefelsäure verdunstet. Ein gelblich gefärbtes Salz wuchs in warzenförmigen Anhäufungen am Rande der Schale hinauf, während sich am Boden deutliche Krystalle von Chlorbarium bildeten, die einen gelblichen Kern einschlossen. Von den grösseren Krystallen des Chlorbarium mechanisch getrennt und mit absolutem Alkohol übergossen, wurde dem Salze nur eine färbende Substanz entzogen, wasserhaltiger Weingeist nahm dasselbe in geringer Menge auf; aus der wässrigen Lösung wurde ein Salz in Dendriten ähnlichen, aus Krystallchen bestehenden Verzweigungen erhalten, das kaum eine Spur einer organischen Verbindung erkennen liess.

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. a. a. O.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. Bd. LIV. S. 36.

Zur Darstellung der beiden sauren citronensauren Methoxyde wurde eine Lösung von 100 Grm. krystallisirter Citronensäure in 100 Grm. Holzgeist einige Stunden einer Temperatur von 35 bis 65° ausgesetzt, bis sich nur noch einige Tropfen eines Destillats in der Vorlage ansammelten, dessen ganze Menge 62 Grm. betrug. Der schwach gelblich gefärbte, dickflüssige Rückstand war nach einigen Tagen zu einem Brei von kleinen, wenig gefärbten Krystallen erstarrt. Um farblose Krystalle zu erhalten, und etwa anwesende freie Citronensäure zu entfernen, wurden sie bei gelinder Wärme in Wasser gelöst. Die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Krystalle, unter dem Mikroskope Prismen und Tafeln zu erkennen gehend, wurden nach der Trennung der Mutterlauge über Schwefelsäure getrocknet. Diese erstarrte beim freiwilligen Verdunsten bis auf den letzten Tropfen zu einer krystallinischen Masse, die keinen Unterschied von der zuerst erhaltenen wahrnehmen liess. Es bildet so Rinden und Bruchstücke, die aus in einander gewachsenen Krystallehen bestehen, und sich leicht zu einem zarten Pulver zertheilen lassen. In kaltem Wasser ist die Verbindung nicht sehr löslich, warmes Wasser nimmt dieselbe in bedeutender Menge auf; Weingeist und Holzgeist lösen sie ziemlich leicht, die in der Wärme gesättigten Lösungen scheiden beim Erkalten ein weisses, krystallinisches Pulver wieder aus; auch beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösungen werden keine grössere Krystalle erhalten. Die wässrige Lösung besitzt einen rein sauren Geschmack und stark saure Reaction. Aether lässt, längere Zeit damit in Berührung gewesen, nach dem Verdunsten einen sehr geringen, sauren, klebrigen Rückstand. Die Verbindung schmilzt leicht, lässt auf dem Platinblech erhitzt, unter

Entwicklung geruchloser, später stechender Dämpfe, eine Spur Kohle; sie lässt sich geschmolzen leicht entzünden, mit leuchtender Flamme verbrennend.

Kohlensaurer Kalk und Baryt werden von einer wässrigen Lösung zersetzt, um jedoch eine neutrale Verbindung zu erhalten, müssen dieselben, bei gewöhnlicher Temperatur, einige Tage einwirken. Kohlensaures Bleioxyd wird sehr langsam zersetzt, die Verbindung besitzt eine saure Reaction; Bleioxyd scheint ein basisches, unlösliches Salz zu bilden. Ein Ueberschuss von Kalkhydrat zersetzt das saure citronensaure Methoxyd, es tritt ein deutlicher Geruch nach Holzgeist hervor.

Die Lösung des Barytsalzes hinterlässt beim Verdunsten in einer Temperatur von 50–55° eine gelbliche, zähe, durchsichtige Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählig anstrocknet und sich mit zahlreichen Rissen durchziehend, in gelbliche, glasähnliche Stückchen zerspringt, die sich leicht zu einem weissen, krystallinischen Pulver zerdrücken lassen, in Wasser und Weingeist von 0,950 spec. Gew. sehr leicht löslich sind; Alkohol von 0,815 spec. Gew. löst das Salz zum Theil, es scheint dadurch in zwei Verbindungen zerlegt zu werden. Die weingeistige Lösung trocknet in gelinder Wärme zu einer strahlig krystallinischen Masse ein. Zu Holzgeist zeigt das Barytsalz ein dem schwächeren und stärkeren Weingeist gleiches Löslichkeitsverhältniss; in Aether ist dasselbe unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt einen bitteren Geschmack: sie entwickelt beim Sieden mit Kalilauge entzündliche Dämpfe, verträgt für sich einige Zeit Siedhitze, ohne wahrnehmbar zersetzt zu werden. Auf einem Platinblech erhitzt, entwickeln sich stechende, wenig brenzliche Dämpfe, das Salz verkohlt ohne zu schmelzen, lässt sich entzünden und brennt

mit leuchtender, schwacher Flamme, wobei ein voluminöser, kohlig-rückständiger Rückstand bleibt.

Das Kalksalz zeigt in seinem Verhalten und Ansehen dem vorigen gleiche Charaktere; die leichtere Löslichkeit des citronensauren Kalks erlaubt jedoch nicht, beim ersten Verdunsten der wässrigen Lösung ein in Wasser und schwachem Weingeist leicht lösliches Salz zu erhalten. Aus dem mit Weingeist von 0,950 spec. Gew. ausgezogenen Rückstand nahm Wasser keine leicht lösliche Verbindung auf; er zeigte ein dem citronensauren Kalk entsprechendes Verhalten.

Eine Verbindung mit Bleioxyd wurde erhalten, indem eine wässrige Lösung der Methylcitronensäure mit kohlen-saurem Bleioxyd und später noch mit Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, bis eine nicht mehr stark saure Reaction wahrgenommen wurde. Das bei gelinder Wärme verdunstete Filtrat hinterliess einen glasähnlichen Körper, der von Wasser und Weingeist nicht ohne Zersetzung gelöst wird, beim Erhitzen leicht schmilzt, brenzliche und stechende Dämpfe entwickelt, sich leicht entzünden lässt, mit wenig leuchtender Flamme brennend und Blei, so wie Kohle zurücklassend.

Die Benutzung des luftleeren Raumes beim Verdunsten, zur Erhaltung der drei erwähnten Verbindungen in ausgebildeten Krystallen, führten nicht zu dem bezweckten Resultate.

Einer mit dem beschriebenen Barytsalze ausgeführten Analyse zufolge, scheint dieses Salz eine Verbindung des Baryts mit einbasischem und zweibasischem citronensauren Methyloxyd zu sein. Das Verhalten des Barytsalzes lässt erwarten, dass die beiden Verbindungen durch Alkohol zu trennen sind; das Kalksalz würde auf gleiche Weise zu behandeln sein.

0,887 Grm. des bei 55° getrockneten Barytsalzes gaben 0,877 Kohlensäure und 0,275 Wasser: 0,259 C und 0,051 H.

0,878 Grm. Substanz, die zerrieben noch 12 Stunden über Schwefelsäure gestanden, gab 0,467 schwefelsauren Baryt = 0,507 BaO.

$C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ MeO} \\ \text{BaO} \end{array} \right\}$	$C_{12} H_5 O_{11} \left\{ \begin{array}{l} \text{MeO} \\ 2 \text{ BaO} \end{array} \right\}$
16 C 33,38	14 C 24,62
11 H 3,82	8 H 2,34
13 O 36,17	12 O 28,14
BaO 26,63	2 BaO 44,90
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00

Das Resultat entspricht:

26,94 C
3,49 H
34,60 O
34,97 BaO
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,00

Citronensaures Amyloxyd.

Obgleich der Amylalkohol schon bei der Siedhitze des Wassers das Anderthalbfache seines Gewichts krystallisirter Citronensäure löst, so darf, dem hohen Atomgewicht desselben zufolge, hier ein anderes Verhältniss zweckmässig erscheinen, als einer siedend gesättigten Lösung entspricht; auch scheint aus dem Resultate hervorzugehen, dass die angewandte Menge des Amylalkohols noch hätte erhöht werden müssen.

In eine Lösung von 80 Grm. krystallisirter Citronensäure in 100 Grm. Amylalkohol wurde getrocknetes Salzsäuregas geleitet. Bei einer Temperatur von 100° kam

die Flüssigkeit zum Sieden; dieselbe war allmählig bis 150° gesteigert und dabei einige Stunden erhalten, bis Salzsäuregas aus der abgekühlten Vorlage entwich, während sich nur noch in weiten Zwischenräumen einzelne Tropfen eines sauren Destillats ansammelten, dessen ganze Menge 64 Grm. betrug. Wasser dem Destillate hinzugefügt, schied eine leichtere ölartige Schicht ab, die keine Verschiedenheit im Geruch vom Amylalkohol erkennen liess.

Der bräunlich gefärbte, durchsichtige Rückstand besass erkaltet eine zähe Consistenz; Wasser löste denselben langsam, beim Zusatz eines grösseren Volums schied sich ein schwereres, ölähnliches Fluidum ab. Diesem wurde, im Verein mit der wässrigen Flüssigkeit, kohlen-saures Natron bis zur Neutralität hinzugefügt, und die Mischung mit erneuerten Mengen gewöhnlichen Aethers geschüttelt. Nachdem von der ätherischen Lösung der Aether im Wasserbade abdestillirt und die Temperatur bis zur Siedhitze des Wassers gesteigert war, erschienen in der Vorlage einzelne ölähnliche Tropfen, die im Geruch wenig vom Amylalkohol sich entfernten. Am Boden der Retorte war eine höchst unbedeutende Quantität einer weissen krystallinischen Substanz ausgeschieden, die beim Lösen des Inhalts in Aether nicht aufgenommen wurde, in Wasser löslich war und Lackmuspapier rothete.

Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten im Vacuum 12 Grm. einer neutralen, gelblichen, ölähnlichen Flüssigkeit, die einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch und widerlich bitteren Geschmack besitzt. Auf dem Platinblech lässt sie sich, vorsichtig erwärmt, bis auf eine Spur Kohle verflüchtigen, ohne Entwicklung brenzlicher und stechender Dämpfe, die beim stärkeren

Erhitzen auftreten: sie brennt entzündet mit leuchtender Flamme, ein wenig Kohle zurücklassend.

Eine Lösung von 100 Grm. krystallisirter Citronensäure in 125 Grm. Amylalkohol wurde im Sieden erhalten, welches bei 100° einige Stunden fort dauerte; bei einer allmählig bis 110° erhöhten Temperatur entwickelten sich zuletzt nur noch wenig Dämpfe. Das 89 Grm. an Gewicht betragende Destillat bestand aus einer Schicht Wasser, auf der sich Amylalkohol befand.

Der erkaltete, gelbliche Rückstand war zähflüssig und durchsichtig; mit wenig Wasser wurde er allmählig zu einem Syrup gelöst, auf Zusatz eines grösseren Volums Wasser in eine schwerere, ölähnliche und eine wässrige Flüssigkeit getrennt.

Der in wenig Wasser gelöste Rückstand, bis zum Verschwinden des anfangs bemerkbaren Geruchs nach Amylalkohol im Wasserbade erwärmt, wurde unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt. Es blieb ein durchsichtiger gelblicher Körper, von zähflüssiger Beschaffenheit, saurer Reaction und widerlich bitterem Geschmack. Derselbe ist leicht löslich in Aether und Alkohol, zeigt zu Wasser das erwähnte Verhalten; bei längerer Berührung des ölartigen Körpers mit Wasser tritt langsam Zersetzung ein, es erheben sich Tropfen Amylalkohols zur Oberfläche, die mit der Zeitdauer an Menge zunehmen.

Die ursprüngliche Substanz zeigt in ihrem Verhalten keine wesentliche Verschiedenheit von der durch Wasser abgeschiedenen. Auf dem Platinblech erhitzt, wird dieselbe dünnflüssig, entwickelt sehr reizende Dämpfe, bis auf eine Spur Kohle sich verflüchtigen; sie ist leicht entzündbar und verbrennt bis auf wenig Kohle mit hellleuchtender Flamme.

Ein Theil der sauren Verbindung wurde, nach dem Vermischen mit Wasser, durch kohlsaures Natron neutralisirt, und die von ölähnlichen Tröpfchen (Amylalkohol) etwas getrübe, durch Filtriren geklärte Flüssigkeit mit erneuerten Mengen Schwefeläthers geschüttelt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine starre, fettähnliche, weisse Substanz, in einer verhältnissmässig geringen Menge. Dieselbe ist geruchlos, widerlich bitter schmeckend, schmilzt leicht, entwickelt beim stärkeren Erhitzen Dämpfe von eigenthümlichem, stechendem Geruch; sie lässt sich leicht entzünden, brennt mit leuchtender Flamme, eine stark alkalische Kohle zurücklassend. Mit Wasser giebt diese Substanz eine milchige, neutrale Flüssigkeit; in Weingeist ist sie vollständig löslich.

Sowohl die der Behandlung mit Aether unterworfenene Salzlauge, als auch eine ohne solche verdunstet, entwickelten in gelinder Wärme schwachen Geruch nach Amylalkohol und hinterliessen gelbliche, krystallinische Salzmassen, die von starkem Weingeist zum Theil gelöst wurden. Die alkoholischen Lösungen, gaben beim Verdunsten dickflüssige Rückstände, von widerlich bitterem Geschmack, die erhitzt einen scharfen, brenzlichen Geruch entwickelten, entzündet mit leuchtender Flamme brannten, eine alkalische Kohle zurücklassend. Auf Zusatz einer Säure schieden die Lösungen in Wasser eine schwere ölartige Substanz ab. Längere Zeit einer gelinden Wärme überlassen, nahmen jene Flüssigkeiten allmählig eine wachsähnliche Beschaffenheit an, die langsam zu einer mehr und mehr krystallinischen übergang, während sich ein schwacher Geruch nach Amylalkohol bemerkbar machte. Das Salz verkohlte hierauf beim Erhitzen, ohne sich entzünden zu lassen, unter Entwicklung eines brenzlichen

Geruchs; es hatte bei diesem Verhalten die Löslichkeit in Weingeist verloren.

Die wässrige Lösung, welche bei der Darstellung des neutralen Aethers erhalten war, zeigte bei der ferneren Behandlung keine Verschiedenheit von den zuletzt erwähnten Verbindungen, abgesehen von dem Gehalte an Chlornatrium, das beim Auflösen in Alkohol zurückblieb.

Bei der Neutralisation der sauren Verbindung mit kohlsaurem Baryt bildeten sich ausser einem weissen, pulverförmigen Niederschlag, wachsähnliche, warzenförmige gelbliche Körner, die von der wässrigen Lösung getrennt und bei gelinder Wärme getrocknet, von Aether bis auf ein weisses Pulver gelöst wurden. Die ätherische Lösung liess nach dem Verdunsten eine amorphe Substanz, nach vollständigem Austrocknen in glänzende, durchsichtige Stückchen zerspringend, die sich beim Druck zu einem weissen, krystallinischen Pulver zertheilen, einen bitteren Geschmack besitzen, und von wasserfreiem Alkohol, so wie von Aether leicht gelöst werden, in Wasser unlöslich sind. Beim Erhitzen erweicht diese Substanz, entwickelt unter Aufblähen Dämpfe, von einem dem Amylalkohol ähnlichen Geruch; sie lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit stark leuchtender Flamme bis auf einen kohligen, alkalischen Rückstand. Mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, backt sie zusammen, ohne auch beim längeren Sieden verändert zu werden; mit Kalilauge gekocht tritt alsbald Zersetzung unter Entwicklung von Amylalkohol ein.

Die oben erhaltene wässrige Lösung hinterliess in gelinder Wärme verdunstet, gelblich weisse, etwas glänzende Blättchen, die sich in Wasser nur zum Theil wieder lösen, mit Kalilauge gekocht Amylalkohol, und

auf dem Platinblech erhitzt stechend brenzliche Dämpfe entwickeln, sich leicht entzünden lassen und bis auf eine alkalische Kohle mit leuchtender Flamme verbrennen.

Aus den Citronensäure-Aethern hervorgehende Amid-Verbindungen.

Die Gruppe der Citronensäureäther lässt die Bildung entsprechender Amidverbindungen erwarten, deren Zusammensetzung, zufolge der constanten Beziehung, in welcher sie zu der Säure stehen, einen Schluss auf die Constitution der Citronensäure gestatten wird.

Demondésir führt in der oben citirten Abhandlung ¹⁾ in Betreff der aus den Citronensäureäthern gebildeten Amidverbindungen an: »Bei der Einwirkung einer weingeistigen Ammoniakflüssigkeit auf die Citronenäther, erhält man ausser mehren Zwischenprodukten, deren Bildung deutlich ist, welche man aber noch nicht isoliren konnte, das Citramid als Endprodukt in den beiden Reihen des Weingeistes und Holzgeistes. Dasselbe löst sich wenig in kaltem Wasser und krystallisirt regelmässig.

Krystalle des neutralen citronensauren Methyläthers, bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung einer alkoholischen Ammoniakflüssigkeit überlassen, werden während der Dauer einiger Tage gelöst; nach Verlauf einer Woche fängt die Bildung eines weissen Körpers an,

der die Wandung des Gefässes in kleinen Körnern überzieht, deren Menge sehr allmählig zunimmt.

Diese Bildung des Amids konnte hierauf längere Zeit, in Folge einer Unterbrechung der Arbeiten, nicht verfolgt werden: bei der Wiederaufnahme derselben hatte sich die Wandung des bis zur Hälfte gefüllten, mit einem Korke verschlossenen Gefässes mit halbkugelförmigen, hellgrünen Körpern bedeckt, die auf der flachen, dem Glase anliegenden Seite, kreisförmige, einen weissen Kern einschliessende Ringe erkennen liessen, von denen grüne mit grösserem Durchmesser mit schmalen, farblosen abwechselten. Diese Halbkugeln liessen sich leicht von der Glaswand abstossen, besaßen eine ziemliche Härte, ein glänzendes Ansehen, und gaben auf der Bruchfläche concentrische Schichten zu erkennen, die jenen Ringen entsprachen. Mit kaltem Wasser übergossen nahmen dieselben sogleich ein weisses, porcellanartiges Aussehen an, lösten sich leicht und vollständig beim gelinden Erwärmen, eine gesättigt grüne, klare Lösung darstellend, aus der beim Erkalten kleine, farblose Krystalle sich ausschieden, die unter dem Mikroskope klinorhombische Tafeln erkennen liessen. Schwefelammonium, so wie Chlorwasser entfärbten die grüne Lösung sogleich; es schieden sich aus gesättigten Lösungen Krystalle aus, die in der Form keinen Unterschied von den aus der grünen Lösung erhaltenen wahrnehmen liessen. Schweflige Säure wirkte ebenfalls entfärbend, jedoch weniger schnell, als jene: zur vollständigen Entfärbung musste gelindes Erwärmen stattfinden.

Beim allmählichen Verdunsten der grünen, von den ausgeschiedenen Krystallen getrennten Flüssigkeit, blieb eine dunkelbraune, mit kleinen Krystallen untermischte, zähe Substanz, die von wenig kaltem Wasser, so wie von

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 2, 2, 6.

schwächerem Weingeist leicht aufgenommen wurde, farblose Amid-Krystalle zurücklassend. Die wässrige Lösung besass saure Reaction; Kalilauge entband in der Kälte wenig Ammoniak, nach dessen Verschwinden bei längerem Stehen der Lösung, beim Sieden eine starke Ammoniak-Entwicklung erfolgte.

In einem zweiten Glase, worin der Methyläther mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit noch länger in Berührung gewesen, das jedoch während der Dauer der Einwirkung seltener geöffnet war, wie solches im ersteren Falle zum wiederholten Nachgiessen von Ammoniakflüssigkeit geschah, hatten sich Haufwerke von kleineren Halbkugeln gebildet, die eine rein weisse Farbe besaßen. An der unteren Kante des Glasstöpsels von dem zur Hälfte gefüllten Gefässe zeigte sich ebenfalls jene grüne Substanz, in Form eines Kreises dem Umfange desselben folgend. Als die Flüssigkeit abgegossen und das Glas verschlossen hingestellt, nahm auch diese weisse Verbindung sehr allmählig eine grüne Farbe an, die mit der gelblichen von zahlreichen punktförmigen Körperchen sich untermischt zeigte.

Die angewandte Ammoniakflüssigkeit war mit wasserfreiem Alkohol bereitet; die Bildung der grünen Substanz fand im ersteren Falle unter der stark ammoniakhaltigen Flüssigkeit, in einem zur Hälfte gefüllten, mehre Male geöffneten Glase statt; im zweiten Falle ging die weisse Farbe der Verbindung in die grüne über in einer Ammoniak haltenden Atmosphäre, während das Gefäss, mit der von anhängender Flüssigkeit feuchten Verbindung, fest verschlossen blieb.

Citronensaurer Aethyläther der Einwirkung alkoholischer Ammoniakflüssigkeit überlassen, zeigte ähnliche Erscheinungen: die gebildeten halbkugelförmigen Körper

besaßen einen geringeren Durchmesser und waren zu Haufwerken vereinigt. Eine grüne Färbung wurde jedoch nur in geringem Grade wahrgenommen, sie machte einer braunen Farbe Platz; die Halbkugeln besaßen eine geringere Härte, die grösseren derselben gaben sich unter dem Mikroskope als Drusen kleiner Krystalle zu erkennen.

Die aus dem Methyläther erhaltenen Krystalle wurden, nach einmaligem Umkrystallisiren aus der wässrigen Lösung, durch Waschen mit kaltem Wasser farblos erhalten; bei dem aus Aethyläther dargestellten Amide machte der braune Farbstoff eine solche Behandlung wiederholt nöthig.

In wasserfreiem Alkohol ist das Amid sehr wenig löslich, die Löslichkeit in Weingeist nimmt mit dem Wassergehalte zu; Aether löst es nicht. Kaltes Wasser nimmt wenig auf, in der Wärme wird es leicht gelöst zu einer neutralen Flüssigkeit, die beim Sieden keine Veränderung wahrnehmen lässt. Concentrirte Kalilauge, der gesättigten wässrigen Lösung hinzugefügt, entbindet erst beim Sieden Ammoniak. Erhitzt schmilzt das Citramid, färbt sich gelb, während ammoniakalische, später brenzlich riechende Dämpfe entwickelt werden, und lässt eine glänzende Kohle als Rückstand.

Bei Einwirkung wässriger Ammoniaklösung auf die Citronensäure-Aether werden beide allmählig gelöst; auch nach längerer Zeit bilden sich keine Krystalle. Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft bleibt ein gelblicher, zähflüssiger Körper, der von Wasser leicht zu einer sauren Flüssigkeit aufgenommen, die durch Alkohol milchig getrübt wird; Kalilauge entwickelt schon in der Kälte reichlich Ammoniak.

Beim Verdunsten der Ammoniak haltenden Flüssigkeiten, aus denen sich das Amid abgeschieden hat, bleiben dickflüssige, gelblich gefärbte Substanzen, während sich noch eine Quantität Amid ausscheidet. Jene Substanzen lösen sich leicht in Alkohol, sind unlöslich in Aether, bilden mit Wasser geschüttelt schwere, ölähnliche Tropfen, während sie dem Wasser, so wie der alkoholischen Lösung saure Reaction ertheilen. Auf Zusatz von Kalilauge wird in der Kälte wenig Ammoniak wahrgenommen, während beim Sieden eine starke Entwicklung von Ammoniak, so wie von alkoholischen Dämpfen erfolgt. Auf dem Platinblech erhitzt sind dieselben leicht entzündbar und lassen eine glänzende Kohle als Rückstand.

Bei der Einwirkung von verdünnter alkoholischer Ammoniaklösung auf citronensauren Methyläther wurde ein analoger Körper ohne gleichzeitige Bildung von Amidkrystallen erhalten.

Es scheint, dass diese ölähnlichen Flüssigkeiten Verbindungen von Citramid mit citronensaurem Methyl- und Aethyläther sind.

Beim Sieden einer wässrigen Lösung des Amids mit Kali nimmt die Flüssigkeit eine bläulich schillernde Farbe an, die bis zur vollständigen Zersetzung des Amids besteht. Citronensaurer Methyläther der Einwirkung von wässrigem Ammoniak überlassen, lieferte ebenfalls eine bläulich schillernde Lösung.

Aus der Bildung der zuletzt erwähnten Verbindungen in derselben Flüssigkeit würde etwa das Auftreten einer grüingefärbten Verbindung, die abwechselnden Schichten aus dem wiederholt stattgefundenen Hinzufügen der alkoholischen Ammoniaklösung abzuleiten sein.

Schluss.

Aus der Formel, welche bei der Beschreibung der citronensauren Verbindungen in Anwendung gebracht ist, würden sich folgende Formeln für die mit verschiedenem Wassergehalte verbundene Säure ergeben.

- A. Formel der hypothetisch wasserfreien Säure =
 $C_{12} H_5 O_{11} = \bar{C}i.$
- B. Formel der bei 100° getrockneten Säure =
 $C_{12} H_5 O_{11}, 5 HO = \bar{C}i, 5 HO.$
- C. Formel der durch Abkühlen einer bei 100° gesättigten Lösung krystallisirten Säure =
 $C_{12} H_5 O_{11}, 5 HO$ (Marchand).
 $C_{12} H_5 O_{11}, 5 HO, aq.$ (Berzelius).
- D. Formel der beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirten Säure =
 $C_{12} H_5 O_{11}, 5 HO, 2 aq. = \bar{C}i, 5 HO, 2 aq.$

Für diese Formel der Citronensäure sprechen das Verhalten der Säure im freien Zustande, die Zusammensetzung der neutralen Salze nach dem Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur, die Bildung eines Kali-Natronsalzes, saurer Salze aus der Baryt- und Magnesiareihe, so wie die Zusammensetzung des Methyläthers, und die Bildung der Aethersäuren.

Der Wasserverlust der Säure mit 2 At. Krystallwasser beträgt sowohl beim Verwittern in trockner, warmer Luft, als auch im Vacuum über Schwefelsäure, so wie beim Schmelzen bei 100° 2 At.; die Säure zeigt sich nach diesem Verluste unverändert, indem sie bei Berührung mit Wasser dasselbe sogleich wieder aufnimmt, in ihrer früheren Form krystallisirt und dieselben Salze bildet.

Die Citronensäure muss schon zum Theil zerstört sein, um die Aconitsäure aus derselben darstellen zu können; die Aconitsäure lässt sich nicht wieder in Citronensäure überführen. Es ist daher wohl eine gezwungene Annahme, dass die Säure $C_{12} H_5 O_{11}$, 3 HO eine Verbindung von 2 At. Citronensäure mit 1 At. Aconitsäure sei.

In Betreff der aus einer siedend gesättigten Lösung erhaltenen Säure bestätigen die Analysen Marchand's die von ihm aufgestellte Formel; während bei der Annahme 1 At. Wasser, welches die Formel Berzelius' mehr verlangt, ein Zweifel an der Richtigkeit nicht gehoben ist.

Die Anomalie, dass eine Citronensäure mit 1 At. Krystallwasser dieses unter angeführten Verhältnissen zurückhalten soll, während eine solche mit 2 At. dieses unter denselben Verhältnissen verliert, darf daher als unbegründet betrachtet werden, da die Existenz ersterer nicht erwiesen ist.

Diese in anderer Krystallform auftretende Säure würde auch für die in der Abhandlung angenommene Formel der Citronensäure sprechen, da es sich wohl nicht annehmen lässt, dass basisches Wasser bei der Krystallisation aus wässriger Lösung abgeschieden wird. Oder es müsste bei dieser Säure ebenfalls eine stattgefundene Umwandlung in jene Doppelsäure angenommen werden,

welches unter denselben Verhältnissen eben so unstatthaft ist.

Gleich unzulässig ist die Annahme, dass die Säure beim Verwittern basisches Wasser verloren, oder die erwähnte Umwandlung erlitten habe: bei der Formel $C_4 H_2 O_4$, HO muss das eine oder andere stattfinden. Ueberdiess spricht der Gehalt an Krystallwasser, der für jedes Atom Säure bei dieser Formel $\frac{1}{3}$ Atom ausmacht, nicht für dieselbe.

Die durch Erhitzen der Citronensäure erzeugten Pyrogensäuren verdanken, der Regel zufolge, einer mehrbasischen Säure ihren Ursprung; sowohl bei der Annahme der einbasischen, als auch einer mehrbasischen Natur der gebildeten Säuren.

Die Zusammensetzung der neutralen Salze, nach dem Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur, berechtigt zu der für die Citronensäure angenommenen Formel; die Salze lassen kein Zeichen der Zersetzung wahrnehmen, und sind in ihren Eigenschaften durchaus nicht modificirt.

Das citronensaure Silberoxyd nimmt schon über einer Temperatur von 45° unter gewissen Umständen die Formel $C_{12} H_5 O_{11}$, 5 AgO an; die Säure kann aus diesem unverändert wieder erhalten werden.

Die Darstellung der Aconitsäure, welche Berzelius mit dem wasserfreien Silbersalze ausführte, darf keinen Beweis für die Existenz dieser Säure in den wasserfreien Salzen abgeben. Die Aconitsäure kann mit grösserer Wahrscheinlichkeit als ein, während der Zersetzung des Silbersalzes oder des weiteren Verlaufs der Operation gebildetes Produkt betrachtet werden. Die sehr geringe Menge des aconitsauren Natron, welche aus dem erhitzten citronensauren Salze erhalten wurde, kann die Ansicht

eben so wenig begründen; beim Erhitzen einer grösseren Menge des Salzes konnte ein kleiner Theil zerstört und aconitsaures Salz gebildet worden sein.

Da die erhitzten Salze das verlorene Wasser so leicht wieder anfachen und mit ihren früheren Eigenschaften auftreten, auch aus ihnen die Citronensäure in ihrer ursprünglichen Form wiedergewonnen wird, und aus dem Silbersalze nur bei Beobachtung gewisser Cautelen die Darstellung der Aconitsäure gelingt, so möchte wohl kein triftiger Grund vorhanden sein, diese in den Salzen als gebildet anzunehmen; -- eine Umwandlung, der nur immer ein drittes Atom Citronensäure unterliegen soll.

Die Bildung eines citronensauren Kali-Natronsalzes, so wie saurer Baryt-, Strontian- und Kalk-Salze entspricht den Anforderungen einer mehrbasischen Säure.

Das Verhalten der neutralen citronensauren Salze der Erdalkalien zu citronensaurem Natron deutet auf die Bildung von Doppelsalzen hin, die jedoch nicht in fester Form erhalten werden können.

Aus der Magnesiareihe treten ein saures Manganoxydul- und ein saures Zinkoxyd-Salz im krystallinischen Zustande auf; die übrigen sauren Salze dieser Reihe sind amorph.

Der von St. Evre analysirte citronensaure Methyläther bestätigt die Formel; die Zusammensetzung des Aethyläthers Malaguti's und Heldt's entspricht derselben nicht. Der von Dumas untersuchte Aether kann zu dem Schlusse berechtigen, dass der Citronensäure-Aether, unter noch nicht ermittelten Bedingungen, eine dem Verhalten der neutralen citronensauren Salze in höherer Temperatur analoge Erscheinung hervorrufen lässt. Ueber diess geht aus dem Versuche Marchand's hervor, dass die Zusammensetzung des Citro-

nensäure-Aethers kein sicheres Kriterium für die Constitution der Citronensäure abgeben kann.

Darf auch die Behauptung Gerhardt's nicht in ihrer ganzen Ausdehnung angenommen werden, indem derselben zufolge Säuren, deren einbasische Natur erwiesen ist, den mehrbasischen zuzuzählen sind, so kann doch die Bildung saurer Aether im Verein mit den gegebenen Anhaltspunkten als Kriterium bei der Beurtheilung der mehrbasischen Natur einiger Säuren dienen. Die Aethersäuren stehen in einer constanten Beziehung zu den neutralen Aethern; die Verbindungen derselben mit anorganischen Basen erlauben einen nicht weniger gültigen Schluss auf die Constitution der in ihnen enthaltenen Säure, als die von dieser gebildeten Verbindungen mit allein anorganischen Basen.

Amide und Amidsäuren liefern nicht minder sichere Anhaltspunkte, die zufolge der constanten Beziehung jener zu der sie bildenden Säure den übrigen wenigstens an die Seite zu stellen sind.

Lassen sich die zur Beurtheilung der dreibasischen Natur einer Säure gegebenen Anhaltspunkte nicht in ihrer ganzen Ausdehnung bei der Citronensäure anwenden; sind die Bedingungen zur Bildung einiger Verbindungen, welche zur Entscheidung beitragen dürften, nicht überall ermittelt; ist auch die Zusammensetzung anderer Verbindungen noch nicht dargethan, so erlaubt doch die Zusammensetzung, so wie das Verhalten der bekannten Verbindungen keinen Zweifel an der Formel $C_2 H_5 O_{11}$, als dem Ausdruck für die mit Basen verbundene Säure; sie hebt die Anomalien, welche uns die Formel Berzelius' entgegenstellt; sie bedarf nicht der gezwungenen Annahme, welche jene verlangt.

T h e s e n .

- 1.** Die Substitutionstheorie Dumas' ist nicht annehmbar.
 - 2.** Aus der Spaltung einer organischen Verbindung in mehre neue Körper kann keine rationale Formel für jene Verbindung abgeleitet werden.
 - 3.** Alkohol ist nicht als das Hydrat des Aethoxyds zu betrachten.
 - 4.** Die Bildung der Aether ist keiner katalytischen Kraft zuzuschreiben.
 - 5.** Es bestehen nur Wasserstoff-Säuren.
 - 6.** Die Chemie vermag dem homöopatischen Publikum nicht die mindeste Sicherheit hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Arzneimittel zu geben.
-