

V.

Ueber die Honigsteinsäure;

von

F. WÖHLER.

Klaproth *) und Vauquelin **) sind die einzigen, welche sich mit der Honigsteinsäure und ihren Salzen beschäftigt haben. Es mag daher nicht überflüssig seyn, wenn ich dem, was wir durch diese Chemiker darüber wissen, die folgenden Bemerkungen anreihe.

In Folge der Darstellungs-Methode erhielt keiner derselben diese Säure rein, sondern ersterer erhielt sie mit Thonerde verunreinigt und letzterer als saures Kalifalz. Ich habe diese Säure auf folgende Weise dargestellt: Sehr fein gepulverter Honigstein wurde mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen, wobei sogleich Kohlenäure unter Aufbrausen entweicht, und damit dann bis zur Verjagung des im Ueberschuss zugesetzten Ammoniaks gekocht. Die Auflösung von entstandenem honigstein-sauren Ammoniak wurde von der Thonerde abfiltrirt und zum KrySTALLISIREN hingestellt. Hierauf wurden reine KrySTALLE dieses Salzes in Wasser aufgelöst und

*) Beiträge B. III. 114.

**) Annales de Chimie. T. 36. p. 203.

mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Würde man hierzu unkrySTALLISIRTES Ammoniakfalz oder dessen Mutterlauge anwenden, so würde man einen durch Thonerde verunreinigten Bleiniederschlag erhalten, weil sich bei der Bereitung des Ammoniakfalzes etwas Thonerde mit auflöst. Das ausgewaschene honigstein-saure Bleioxyd wurde hierauf mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die abfiltrirte Auflösung der Honigstein-säure wurde zur Syrup-consistenz abgedampft; da sie aber nach längerer Zeit nicht krySTALLISIRTE, sondern sich auf ihrer Oberfläche nur eine dünne, krySTALLINISCHE Kruste von fester Säure bildete, so wurde sie ganz zur Trockne verdampft. Die so erhaltene Honigstein-säure bildet ein weißes, kaum krySTALLINISCHES Pulver. Als sie in kaltem Alkohol aufgelöst und die Auflösung der freiwilligen Verdampfung überlassen wurde; krySTALLISIRTE die Säure in sehr feinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Sie schmeckt sehr sauer, ist luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht auflöslich, und verträgt, ohne zu schmelzen, ziemlich starke Hitze, ehe sie verkohlt. In einer Glasröhre sublimirt sich dabei ein krySTALLINISCHES, schmelzbares Sublimat, welches vielleicht eine brenzliche Säure ist. Man bemerkt dabei gar keinen Geruch nach brenzlichem Oel, wie dies bei andern organischen Säuren der Fall ist. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird die Honigstein-säure nicht verändert, in kochender löst sie sich auf, ohne daß sich die Schwefelsäure schwärzt oder sich schweflichte Säure entwickelt. Die Schwefelsäure läßt sich selbst ganz abdampfen und die Honigstein-säure bleibt unverändert zurück. Von concentrirter rauchender Salpetersäure wird

diese Säure im Kochen weder aufgelöst noch verändert, wie dies auch schon Klaproth bemerkt, und aus diesem Verhalten könnte man vielleicht schliessen, daß sich die Honigstein Säure, so wie die Oxal Säure, mit der sie überhaupt viele Aehnlichkeit hat, bisweilen bei Zersetzung organischer Substanzen durch Salpetersäure bilde, und daß sie sich z. B. vielleicht in der Mutterlauge von der Bereitung der Oxal Säure oder Schleim Säure (aus Zucker oder Gummi) finde.

Wenn man eine Auflösung von Honigstein Säure in Alkohol einige Zeit lang kocht, so erleidet diese Säure eine eigene Veränderung, die ich indess weniger genau untersucht habe, als sie es vielleicht verdient. Ich hatte die Absicht, diese Säure dadurch krystallfirt zu erhalten, daß ich sie durch Kochen in wenigem, absolutem Alkohol auflöste und die Auflösung erkalten liess. Es krystallfirt aber nichts heraus und sie wurde daher bis zum dicken Syrup abgedampft. Hierbei färbte sie sich und wurde zuletzt dunkelbraun. Nach dem Erkalten war sie zu einer völlig trocknen, festen, durchsichtigen, gummiartigen Masse erstarrt, ohne die mindeste Spur von Krystallisation. Als diese Masse mit etwas Wasser übergossen wurde, so zog sich dasselbe von ihrer Oberfläche, wie von einem Harze, zurück und liess sie trocken, und erst nach einigen Stunden fing die Masse auf der Oberfläche an weis und undurchsichtig zu werden. Erst nach 24 Stunden hatte sie sich durch und durch auf diese Art verändert und die emulsionsartige Flüssigkeit schmeckte sauer. Die entstandene unauflösliche Substanz wurde auf dem Filter erst mit kaltem und zuletzt mit ko-

chendem Wasser ausgewaschen, worin sie indess etwas auflöslich zu seyn schien. Getrocknet war sie ein weißes, geschmackloses Pulver, das beim Erhitzen sehr leicht schmolz und beim Erkalten dann strahlensförmig krySTALLIRTE. Beim weiteren Erhitzen in offener Luft entzündete es sich mit rufsender Flamme, wie ein Harz; und beim Erhitzen in einer Glasröhre verkohlte es sich, ohne deutlich zu sublimiren. In Alkohol war diese Substanz auflöslich und wurde daraus durch Wasser wieder milchig gefällt. Die Auflösung reagirte sauer. In Ammoniak löste sie sich ebenfalls leicht auf zu einer nach Verdampfung des Ammoniak - Ueberschusses bitter schmeckenden und sauer reagirenden Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine krySTALLINISCHE SALZMASSE lieferte, die mit Kali Ammoniak entwickelte. Als ihre Auflösung in Wasser mit Salzsäure vermischt wurde, wurde sie sogleich milchig und es schieden sich weiße Flöcken ab. — Offenbar ist also diese, durch Einwirkung des Alkohols auf die Honigsteinsäure entstandene, in Wasser fast unlösliche Substanz eine Säure, die sich durchaus von der Honigsteinsäure unterscheidet und die am ersten noch mit der Benzoësäure Aehnlichkeit hat.

Honigstein (honigsteinsäure Thonerde). Klaproth schied aus demselben die Säure durch Kochen des Pulvers mit Wasser ab. Ich habe dies versucht; erst nach sehr langem Kochen fängt das Wasser an, etwas sauer zu reagiren, und die Zersetzung, die immer nur sehr unvollständig seyn kann, scheint auf der Bildung eines auflöslichen sauren und eines zurückbleibenden basischen Salzes zu beruhen. Gepulver-

ter Honigstein löst sich in ganz beträchtlicher Menge durch Kochen in freier Honigsteinsäure auf.

Nach Klaproth besteht der Honigstein aus 46 Säure, 16 Thonerde und 58 Kry stallwasser. — Ich glühte 1 Gramme reine Kry stallstücke im Platintiegel, bis die übrig bleibende Thonerde wieder ganz weiß geworden war. Sie wog 0,15 Grm. = 15 pr. Ct. In einem anderen, mit vieler Sorgfalt angestellten, Versuche wurde 1 Grm. Honigstein in Salpetersäure aufgelöst und die Thonerde durch Ammoniak gefällt. Sie wog gegläut 0,145 Grm. = 14,5 pr. Ct.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde 1 Grm. fein gepulverter Honigstein so lange erhitzt, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Das rückständige Pulver wog hierauf 0,586 Grm., hatte also 41,4 pr. Ct. verloren, die, wie ein anderer Versuch zeigte, reines Wasser waren. Da indess der Honigstein dieses Wasser nur sehr langsam und ungefähr erst beim Kochpunkt der Schwefelsäure verliert, so suchte ich, nachdem die Menge der Thonerde bekannt war, die Menge der Säure zu bestimmen, und nahm das Fehlende für Wasser. 1 Grm. Honigstein wurde in Salpetersäure aufgelöst, die Thonerde durch Ammoniak gefällt, abfiltrirt, die Flüssigkeit dann genau durch Ammoniak neutralisirt und die Honigsteinsäure hierauf durch essigsaures Blei abgetrennt. Das scharf getrocknete honigsteinsäure Bleioxyd wog 1,255 Grm., und gab 1,144 schwefelsaures Blei = 0,8415 Bleioxyd. Hieraus folgt, daß das Bleisalz aus 67,05 pr. Ct. Bleioxyd und 52,95 Honigsteinsäure besteht, daß also 1 Grm. Honigstein 0,414 Säure enthält. Demnach wäre der Honigstein zusammengesetzt aus:

		hält Sauerstoff
Honigsteinſäure	41,4	
Thonerde .	14,5	. 6,77
Waffer . .	44,1	. 39,22
	<hr/>	
	100 *)	

Das Waſſer hält 6mal den Sauerſtoff der Thonerde, und 100 Theile Säure ſättigen 35,02 Thonerde, deren Sauerſtoff 16,56 iſt. Ich habe außerdem noch analyſirt das honigſteinſäure Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd, und in allen dieſen Salzen das Verhältniß der Säure zur Baſe wie im Honigſtein gefunden, ſo daſs man wohl wenig von der richtigen Zahl abweichen wird, wenn man die Sättigungſcapacität der Honigſteinſäure zu 16,18 annimmt, welches die Mittelzahl aus mehreren Analyſen iſt.

Wenn man eine Alaun-Auflöſung mit honigſteinſäurem Ammoniak vermiſcht, ſo fällt ein weiſſes, kryſtalliniſches Pulver nieder, worin ich nur 9,5 p. Ct. Thonerde und 48 Waſſer fand, und das alſo ein ſaures Salz zu ſeyn ſcheint.

Honigſteinſäure Kalterde fällt in groſſen weiſſen Flocken nieder beim Vermiſchen von Chlorcalcium-Auflöſung mit honigſteinſäurem Ammoniak. Getrocknet bildet dieſes Salz weiſſe, aus feinen, ſeidenartigen Kryſtällchen beſtehende biegbare, leichte Maſſen, die ſich gerade ſo wie Bergkork anfühlen. Es enthält über 21 pr. Ct. Waſſer.

*) Neben einer Spur von Eiſen enthält der Honigſtein außerdem noch eine Spur eines eigenen, wie es ſcheint, harzartigen Stoffes, wie auch Klaproth bemerkt, der die Urſache des aromatiſchen Geruches beim Verbrennen des Honigſteins iſt und der von dieſem in alle Salze mit übergeht.

Honigsteinsaures Ammoniak. Man erhält es, wie ich schon anführte, ganz leicht durch Kochen von kohlensaurem Ammoniak mit Honigsteinpulver und Wasser. Es krySTALLISIRT leicht in ziemlich großen, glänzenden, durchsichtigen KrySTallen, und zwar in zwei verschiedenen, von einander unabhängigen Formen, welche Prof. G. Rose in dem Folgenden näher bestimmt hat. Beide Salze reagiren schwach sauer und sind von einer Sättigungsstufe, und die Verschiedenheit der Form rührt entweder von einem ungleichen Wassergehalt, oder es hat dieses Salz die Eigenschaft, bei gleicher Zusammenfetzung in zwei verschiedenen Formen krySTALLISIREN zu können, wie dies Prof. Mitscherlich bei der schwefelsauren Bittererde und dem schwefelsauren Zinkoxyd entdeckt hat. Das Salz in der einen Form hält sich einige Zeit an der Luft und wird dann milchweiß, undurchsichtig, ohne Veränderung der Form. Das andere aber wird fast sogleich, nachdem man es aus der Mutterlauge herausgenommen hat, und selbst wenn es auf nassem Fließpapier liegt, oder wenn man es sogleich in eine verschlossene Glasröhre gebracht hat, undurchsichtig, und dabei tritt öfters der sonderbare Umstand ein, daß die eine Hälfte eines KrySTalls unklar geworden ist, während die andere klar bleibt und nun auch für immer sich klar erhält. Man könnte aus diesen Umständen schliessen, daß diese Veränderung des Salzes weniger auf einem Wasser-Verluste beruhe, als vielmehr darauf, daß es hierbei eine gleiche Veränderung erleide, wie sie Prof. Mitscherlich bei der schwefelsauren Bittererde entdeckt hat, daß sich nämlich die Lage der kleinsten Theilchen zu einander so verändere, daß

der Kryftall hernach aus einer Zufammenhäufung kleiner Kryftalle von der anderen Form befeht, wie diefs auch allerdings der Augenfchein beim Zerbrechen der dann fehr bröcklich gewordenen Kryftallo darzuthun fcheint. Uebrigens kann ich nicht genau angeben, auf welche Weife diefe beiden verfchiedenen Formen willkührlich erhalten werden. Zum Theil fchien es mir auf der Concentration der Flüssigkeit, zum Theil auf ihrem Gehalt an beigemengtem kohlenfauren Ammoniak zu beruhen.

Honigfteinsaures Natron. Ich habe es nicht beftimmt kryftallifirt erhalten können, fondern immer nur in feinen, feidenglänzenden, oft ftrahlig zufammengehäuften Nadeln.

Honigfteinsaures Kali. a) *Neutrales.* Es bildet eine ftrahlige, kryftallinifche Salzmafse, die ich nicht beftimmt kryftallifirt erhalten könnte. b) *Saures.* Man erhält es, wenn man eine etwas concentrirte Auflöfung des neutralen Salzes fo lange mit Salpeterfäure vermischt, bis ein weißer, kryftallinifcher, dem Cremor tartari ganz ähnlicher Niederschlag zu entftehen anfängt, welcher das faure Salz ift. Man erwärmt dann die Flüssigkeit, damit es fich wieder auflöst, und läßt es dann durch langfames Erkalten kryftallifiren. Es kryftallifirt in unlymmetrifchen, 6feitigen Prismen, an den Enden mit einer Zufchärfung, die auf 2 Flächen des Prismas gerade aufgefetzt ift. Es fchmeckt und reagirt fauer und fcheint nicht viel leichter auflöslich zu feyn als Weinfteln. Beim Erhitzen verliert es erft Kryftallwaffer und dann bläht es fich plöztlich außerordentlich ftark zu einer kohligen Maffe

auf. Dieses Salz ist zuerst von Vauquelin beobachtet worden, der es als die Säure beschrieb.

Honigsteinsaures Silberoxyd fällt als weißes Pulver nieder beim Vermischen von salpetersaurem Silber sowohl mit dem Ammoniaksalz, als auch mit freier Honigsteinsäure, und ist in beiden Fällen von gleicher Zusammensetzung. Beim Erhitzen verpufft es schwach mit Zischen und unter Reduction des Silbers. Es enthält kein Wasser.

Honigsteinsaures Silberoxyd-Kali erhielt ich zufällig, als ich eine durch Salpetersäure etwas saure Auflösung von honigsteinsaurem Kali mit Silberauflösung vermischte. Es fiel kein honigsteinsaures Silber nieder, sondern es setzten sich nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit kleine Kryalle ab. Sie bilden niedrige, symmetrische, gerade 6seitige Prismen mit 2 Winkeln von $121^{\circ} 30'$ und 4 Winkeln von $119^{\circ} 11'$, mit gerade angelegter Endfläche. Sie sind durchsichtig, stark glänzend, und wenn man sie erhitzt, so verlieren sie erst Wasser, werden undurchsichtig, und blähen sich hierauf plötzlich, mit einer Art von Verpuffung, zu einer sehr langen, gewundenen Gestalt auf, die aus metallischem Silber und kohlensaurem Kali besteht.

Honigsteinsaures Bleioxyd. Beim Entstehen voluminöser, weißer Niederschlag, der aber auf dem Filtrum beim Auswaschen zusehends an Volum abnimmt und körnig und schwer wird, ohne sich aufzulösen, was wahrscheinlich von Verlust von Wasser herrührt. Getrocknet ist es ein schneeweißes, schweres Pulver.

Honigsteinsaures Kupferoxyd wurde durch Zer-

setzung von Kupfervitriol mit dem Ammoniakfalz erhalten. Es fällt als ein voluminöser, sehr hellblauer Niederschlag zu Boden. Auf dem Filter wird er beim Auswaschen immer dunkler blau, unter bedeutender Verminderung seines Volums, bis er sich endlich in ein schön hellblaues, aus kleinen Kry stallen bestehendes Pulver verwandelt hat. Es enthält gegen 20 pr. Ct. Wasser. In Ammoniak löst es sich leicht mit dunkelblauer Farbe auf, und bei freiwilliger, theilweiser Verdampfung des Ammoniaks setzen sich dunkelblaue rhomboëdrische Kry stallen ab, die ein dem *Cuprum ammoniacale* analoges Doppelsalz zu seyn scheinen. An der Luft wird es, unter Aushauchung von Ammoniak, sehr schnell grün. Uebrigens scheint auch noch ein neutrales Doppelsalz zu existiren, das ebenfalls dunkelblau ist, aber ganz anders kry stallisirt und sich, selbst in sehr trockner Luft, nicht verändert.

Endlich wäre noch zu bemerken, daß alle honigsteinsaure Salze, so wie die reine Säure selbst, in der trocknen Destillation sehr viel Kohle liefern, dagegen aber sehr wenig wasserstoffhaltige Producte, so daß ihr Kohlenstoff-Gehalt sehr groß, ihr Wasserstoff-Gehalt sehr gering zu seyn scheint.
