*I. Ueber die Destillationsproducte der Traubensäure; von J. J. Berzelius.**(Aus den Kongl. Svensk. Vetensk. Acad. Handl.)*

Die Producte, welche durch trockne Destillation organischer Substanzen entstehen, haben in neuerer Zeit angefangen, der Gegenstand recht genauer Untersuchungen zu werden; dergleichen sind die von Faraday über die verschiedenen Kohlenwasserstoffarten, welche in den Gaslicht-Anstalten gewonnen werden, die von Bussy und Lecanu über die Destillationsproducte der fetten Oele, Reichenbach's entdeckungsreiche Untersuchungen der Destillationsproducte des Büchenholzes, und die von Pelouze über die Destillationsproducte der Gallussäure, des Gerbstoffs und der Aepfelsäure. Desungeachtet ist dieser Theil der Chemie, trotz der wichtigen Entdeckungen, welche in diesen Arbeiten enthalten sind, noch in seiner ersten Entwicklung. Es ist der Anfang zu einem besonderen Zweige der Chemie, welcher in seinem Fortgang eben so weitläufig werden kann, als die organische Chemie überhaupt, zumal jeder einzelne organische Körper eine oder mehre ihm eigene neue Verbindungen hervorbringen kann, wenn er, bei Ausschluss der Luft, der Einwirkung einer höheren Temperatur ausgesetzt wird.

Allein nicht genug, dass eigenthümliche Körper erzeugt werden aus jeder besonderen organischen Substanz und dass Gemenge mehrerer solcher Substanzen Körper hervorbringen, die sie einzeln für sich nicht zu liefern im Stande sind, können auch die nämlichen Substanzen unter verschiedenen Umständen verschiedene Destillationsproducte geben, je nach der verschiedenen Temperatur und

nach der verschiedenen Beimengung unorganischer Körper, besonders aus der Klasse der Oxyde.

Was zunächst die *Temperatur* betrifft, so erzeugt sie in vielen organischen Verbindungen neue Körper, ehe sich noch etwas anderes Flüchtiges als Kohlensäure und Wasser zu bilden anfängt, und diese Körper werden während der Destillation wieder zerstört. Citronensäure z. B. bildet eine nicht flüchtige Säure und einen bittern extractähnlichen Stoff, welche beide gemeinschaftlich zerstört werden, wenn die brenzliche Citronensäure überdestillirt. Die der Destillation unterworfenen Körper zerfallen bei einer gewissen Temperatur in flüchtige, welche übergehen, und in nichtflüchtige, welche bei dieser Temperatur unverändert bleiben. Bei einer anderen Temperatur zerfallen auch diese in andere flüchtige und feuerfeste Verbindungen, bis endlich bei vollem Glühen nur unzerstörbare Stoffe in der Retorte zurückbleiben, und die Vorlage ein Gemenge aller Producte von den verschiedenen Temperaturen enthält, die im Laufe der Operation auf den zur Destillation angewandten Körper einwirkten. Diese Zusammenmengung von vielen oft ganz unbekannten Stoffen erschwert die Untersuchung derselben, da es schwierig ist, jeden Stoff für sich darzustellen.

Was ferner die *Beimengung verschiedener unorganischer Stoffe* betrifft, so führt sie eine neue Mannigfaltigkeit in den Destillationsproducten herbei. Bisher hat man nur die Einwirkung von Oxyden untersucht. Der Einfluß dieser variirt erstlich nach dem Vermögen der Oxyde, einen größeren oder geringeren Theil der neugebildeten Kohlensäure zu behalten. Mitscherlich's und Peligot's Versuche über die Destillation der wasserhaltigen Benzoësäure mit Kalkerde, wobei ungleiche Destillationsproducte erzeugt werden, je nachdem die Kalkerde sämmtliche Kohlensäure zurückhalten kann, oder bloß die Hälfte derselben, zeigen, wie sich die Producte verändern bei Anwendung einer und derselben Basis in ungleicher Menge. Fügen wir noch hinzu, daß die An-

wendung wasserfreier benzoësaurer Salze mit ungleichem Zusatz von Kalk oder einer andern starken wasserfreien Basis wahrscheinlich andere Producte erzeugt als von Mitscherlich und Peligot beschrieben worden, so zeigt sich eine neue Mannigfaltigkeit je nachdem Wasser zugegen ist oder nicht. Oxyde, welche weder reducirt werden, noch die Kohlensäure zurückhalten, sollten unwirksam seyn; allein sie bedingen die Bildung von Producten, welche, in Verbindung mit ihnen, in einer gewissen Temperatur feuerfest sind, in einer höheren aber zersetzt werden; vermuthlich veranlassen mehre derselben nicht die Bildung von genau denselben Producten. Die Oxyde, welche ihren Sauerstoff fahren lassen, geben Anlaß zu verschiedenen Producten, je nachdem sie denselben in einer mehr oder weniger hohen Temperatur und mehr oder weniger vollständig abgeben, und je nach der grösseren oder geringeren Neigung des reducirten Metalls, sich mit Kohle oder Cyan zu verbinden.

Die neuen Verbindungen, welche entstehen, wenn Schwefel mehr oder weniger vollkommen die Stelle des Sauerstoffs ersetzt, sind noch gar nicht der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Diese werden erhalten, wenn Schwefel, Schwefelbasen oder Schwefel-Säuren ¹⁾ mit dem zur Destillation bestimmten organischen Körper gemengt werden, und es ist vorauszusehen, daß die verschiedene Menge, der verschiedene Schwefelgehalt und die Verwandtschaftsgrade der angewandten Schwefelbasen eine analoge Verschiedenartigkeit in den Resultaten hervorbringen werden als die Anwendung von Oxyden. Erwägt man noch den Einfluß, welchen Selen, Tellur, Phosphor, Arsenik u. s. w., oder solche Metalle, die sich während der Destillation mit Sauerstoff oder Kohle verbinden können, auszuüben fähig sind, so zeigen sich neue Veranlassungen zu veränderten Producten. Kurz dieses

1) D. h. den Sauerstoffsäuren entsprechende Schwefelverbindungen.

Feld kann als unerschöpflich an Gegenständen zu neuen Untersuchungen angesehen werden.

Inzwischen müssen wir uns noch an die Bildung der einfachsten und wenigst gemengten Destillationsproducte halten, denn je mehr wir diese kennen, desto besser wird auch das Studium der zusammengesetzteren gelingen.

Die vortrefflichen Untersuchungen, die wir über die trockne Destillation einiger vegetabilischen Säuren Pelouze zu danken haben, veranlafsten mich, eine abgebrochene Untersuchung über die Destillationsproducte der Traubensäure wieder aufzunehmen, und wiewohl mir im Laufe derselben dieser ausgezeichnete Chemiker zuvorgekommen ist, so hoffe ich doch, daß die Aehren, welche ich auf dem von ihm verlassenen Felde aufgelesen habe, nicht ohne allen Werth seyn werden.

- 1) Ueber die brenzliche Traubensäure, eine neue eigenthümliche Säure, gebildet durch Destillation der Weinsäure und Traubensäure.

Bei der Untersuchung über die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure, welche ich die Ehre hatte der K. Academie im Laufe des Jahres 1830 vorzulegen ¹⁾, begann ich auch die Veränderung der Traubensäure durch die trockne Destillation zu untersuchen, und glaubte zu finden, daß dabei eine bis dahin unbekannte flüchtige Säure erzeugt werde ²⁾, die bestimmt verschieden sey von der sogenannten brenzlichen Weinsäure. Allein wegen anderer Geschäfte wurde diese Untersuchung abgebrochen, bis, wie ich eben angeführt, durch Pelouze's Untersuchungen der Destillationsproducte der Galläpfelsäure die Wiederaufnahme derselben ein neues Interesse für mich bekam. Während dieser Zeit ist die zuvor be-

1) *Annalen*, Bd. XIX S. 305.

P.

2) *Traité de chimie par J. J. Berzelius. Paris 1831. T. V p. 84.*

kannte brenzliche Weinsäure von Gruner untersucht ¹⁾, und dadurch ein bestimmter Vergleich mit dieser letzteren erleichtert worden, und endlich hat auch Pelouze ²⁾, einen Vergleich zwischen den Destillationsproducten der Weinsäure und Traubensäure angestellt, und dabei gefunden, dafs die letzteren den ersteren ganz gleich seyen, und hauptsächlich bestehen aus brenzlicher Weinsäure und Essigsäure, so concentrirt, dafs sie fast krystallisire.

Wiewohl ich einerseits Pelouze's Angabe, dafs Wein- und Traubensäure dieselben Producte bei der trocknen Destillation geben, richtig befunden, so habe ich doch andererseits nicht gleiches Resultat wie er erhalten in Betreff des an Menge reichlichsten Bestandtheils, welchen er wegen des Geruchs für concentrirte Essigsäure hielt. Gewifs enthält er Essigsäure, aber der hauptsächlichste Theil desselben ist eine neue, zuvor unbekannte, flüchtige Säure, welche ich *brenzliche Traubensäure*, *Acidum pyruvicum*, nennen will, andeutend mit dem lateinischen Namen den Ursprung der Muttersäure, die Weintraube, *Uva* ³⁾).

Die verwitterte Traubensäure wurde destillirt in einer tubulirten Glasretorte, auf einer Sandkapelle, deren Hitze durch Regulirung des Zugs auf einem fast unveränderlichen Punkt erhalten werden konnte. Die Masse begann ein wasserklares Destillat zu geben, von scharf saurem Geschmack und einem Geruch nach Essigsäure; allmähig kam sie zum Schmelzen, ward grau und begann aufzuschwellen, so dafs sie nahe daran war, in den Retortenhals zu steigen. Nun wurde der Stöpsel der Tu-

1) Trommsdorff, Neues Journal, Bd. XXIV. St. 2 S. 55.

2) *Annales de chim. et de phys.* Juillet 1834, p. 297. (Siehe Aufsatz IV dieses Hefts.)

3) Einige haben die Traubensäure *Acidum racemicum* genannt, von *racemus*, Traube, was mir indess scheint wenig gut hergeleitet zu seyn.

bulatur herausgezogen und die Masse mit einem Platinstift umgerührt, wodurch sie leicht zum Zusammensinken gebracht wurde. Diese Operation wurde von Zeit zu Zeit wiederholt. Ohne diese Vorsichtsmafsregel geht die Destillation äufserst langsam, und die aufgeschwollene Masse setzt sich ganz und gar in den oberen Theil der Retorte, während der untere ganz trocken wird. So lange die Destillation dauert, entwickelt sich auch beständig ein Strom Kohlensäuregas in Begleitung von Dämpfen, die nach Essigsäure riechen, und sich in Wasser auffangen lassen, wenn man das Gas in dasselbe leitet; das Wasser wird dabei ganz sauer und enthält sowohl Essigsäure als brenzliche Weinsäure. Das übergelende Destillat wird allmähig immer concentrirter und erhält einen Stich in's Gelbe, welcher indefs auch bei den letzten Tropfen nur schwach ist, sobald nämlich die Masse in der Retorte nicht über 220° C. erhitzt wird. Der Rückstand in der Retorte wird allmähig immer schwärzer, hört endlich auf zähe zu seyn und kocht ohne Aufschwellen; wenn endlich bei 220° C. nichts mehr übergeht und der schwarze Rückstand in der Retorte eine halbflüssige Beschaffenheit hat, ist die Operation für diese Temperatur beendet. Man hat alsdann in der Retorte eine Masse, welche nach dem Erkalten hart ist, und wie Kohle aussieht; ich werde späterhin auf sie zurückkommen. Wenn man nun die Hitze so weit verstärkt, dafs auch diese Masse anfängt zersetzt zu werden, so entstehen Producte einer andern Art, z. B. brenzliche Oele, brennbare Gase, eine dunkelbraune Flüssigkeit u. s. w., welche, wenn sie dem zuvor Uebergegangenen beigemischt wären, die Abscheidung der verschiedenen Körper bedeutend erschweren würden.

Das erhaltene Destillat enthält sichtbar kein brenzliches Oel, aber das zuletzt Uebergelende wird bei Verdünnung mit Wasser getrübt. Es hat einen der Essigsäure ähnlichen etwas brenzlichen Geruch, einen bren-

nend sauren, ungefähr mit dem der Schwefelsäure übereinkommenden Geschmack und eine blafsgelbe Farbe. Es kann im Wasserbade umdestillirt werden, aber dieß geht äußerst langsam. Endlich bleibt ein dicker brauner Syrup zurück, der nicht mehr fließt und zuweilen mit Krystallen von brenzlicher Weinsäure durchzogen ist, gewöhnlich aber nicht. Diese Verschiedenheit hängt von der Temperatur während der Destillation ab. Je langsamer sie geht, desto mehr wird von dieser Säure erhalten. Auch auf die Beschaffenheit dieses Rückstandes werden wir noch wieder zurückkommen.

Der zuletzt übergehende Theil der Säure fließt träge; ich habe ihn von einem specifischen Gewicht bis zu 1,2792 erhalten, und er riecht weit schwächer als der zuerst übergegangene dünnere Theil. Dieser enthält bedeutend mehr Essigsäure als der folgende, wiewohl die brenzliche Traubensäure die erstere an Menge übertrifft. Wird sie mit Alkali gesättigt und im Wasserbade destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit von geringerem specifischen Gewicht als das Wasser; allein die Menge des Stoffs, welcher dieß geringere specifische Gewicht verursacht, ist so unbedeutend, daß wenn ich das Destillat auf die geringste Quantität beschränkte, welche ich zur Bestimmung des specifischen Gewichts benutzen konnte, dieses doch nicht weiter als bis 0,99 herabkam. Ich führe dieß als Beweis an, daß sich entweder Holzgeist oder ein anderer ihm analoger Körper bildete, den ich indess nicht weiter untersucht habe.

Das Destillat ist weniger schwächer gefärbt als die angewandte Säure. Auf gleiche Weise umdestillirt, giebt sie die Säure doch nicht farblos, selbst wenn die Destillation im luftleeren Raum vorgenommen wird. Diese Operation ist von einer Zersetzung begleitet, bei welcher Kohlensäure sich entwickelt und ein brauner extracähnlicher Stoff zurückbleibt. Die Entwicklung der Kohlensäure ist gering; man sieht nicht, daß sie in der Flüssig-

keit Blasen bildet, und sie konnte eingeschlossen werden in einen ziemlich zerbrechlichen, vor der Lampe ausgeblasenen Apparat, der vor der Destillation luftleer gemacht und zugeschmolzen worden war, und dessen luftleerer Raum wenig mehr betrug als das Volum der Säure; als indeß die Retortenkugel des Apparats mit einer Feile geritzt wurde, entstand eine schwache Explosion. Die Menge des Extracts zeigte, daß die Zersetzung der Säure bei der Destillation beträchtlich war. Auch dieser Rückstand soll der Gegenstand unserer Untersuchung werden, nachdem wir die Traubensäure abgehandelt haben.

Die destillierte Säure besteht aus brenzlicher Traubensäure und Essigsäure, Wasser und einer geringen Menge des geistigen Stoffs, gefärbt durch eine sehr geringe Menge von den Zersetzungsproducten der Säure, welche sich immer bilden, wenn die etwas concentrirte Säure auch nur gelinde erwärmt wird. Man könnte auch Ameisensäure darin vermuthen, allein wenn dieselbe auch wirklich darin vorhanden seyn sollte, so ist doch die Menge derselben so gering, daß keine merkliche Reduction entsteht, wenn die Säure mit einer Lösung von Platinchlorür gemengt und gekocht wird.

Aus dem Angeführten ist schon vorweg einzusehen, daß die brenzliche Weinsäure sich durch Destillation ihrer Salze mit Schwefelsäure gar nicht rein erhalten läßt.

Um sie in einem einigermaßen concentrirten Zustand kennen zu lernen habe ich zwei Wege eingeschlagen. Der einfachste ist der, die umdestillierte Säure im luftleeren Raum über concentrirter Schwefelsäure abzudunsten, bis zur Consistenz eines Syrups, der nicht mehr fließt und sich zu Fäden ausziehen läßt, worauf er nicht weiter concentrirt werden kann. Die Schwefelsäure absorbiert das Wasser und die Essigsäure, und läßt die brenzliche Traubensäure zurück, welche in dieser Temperatur nicht flüchtig ist. Auch an offner Luft kann diese Con-

centrirung bewerkstelligt werden, doch nicht bis zu demselben Grad, und auf keine Weise läßt sich die Essigsäure vollständig fortschaffen.

Der andere Weg zur Reinigung der Säure besteht darin, daß man sie mit frisch gefälltem und gewaschenem kohlensauren Bleioxyd sättigt; dabei fällt das brenzlich traubensaure Salz in Gestalt eines körnigen Pulvers nieder, welches sich auswaschen läßt; dieß wird mit möglichst wenigem Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Auch die Mutterlauge, welche sich in der Kälte niemals vollständig sättigen läßt, kann nach freiwilliger Abdunstung, wobei Essigsäure fortgeht und die brenzliche Weinsäure als eine gummiähnliche zerborstene Masse zurückbleibt, auf gleiche Weise behandelt werden, wenn sie nicht während des Abdunstens gelb wird, was leicht der Fall ist.

Die so erhaltene Säure ist farblos, wird aber beim Abdunsten unter der Luftpumpe schwach gelb.

In diesem Zustand ist die Säure ein zäher Syrup, welcher auch nach einem wochenlangen Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raum kein Zeichen von Krystallisation oder weiterer Concentration liefert. Sie hat in der Kälte keinen Geruch, erwärmt aber einen stechend sauren, einigermaßen dem der Salzsäure ähnlich; ihr Geschmack ist scharf sauer, hinterher erregt sie aber im Schlunde einen bittern. Mit Wasser, wasserfreiem Alkohol und Aether läßt sie sich in allen Verhältnissen mischen.

Die Zusammensetzung und das Sättigungsvermögen dieser Säure wurden hauptsächlich durch die Analyse ihrer krystallisirten Salze mit Natron und Silberoxyd zur Basis ausgemittelt.

1,636 Grm. des in gewöhnlicher Lufttemperatur über Schwefelsäure unter einer Glasglocke getrockneten Silbersalzes verloren bei 100° C. in einem Strom wasserfreier Luft nichts an Gewicht; das Salz war also wasser-

frei. Es wurde in einem Porcellantiegel erhitzt, und zwar so, daß die Hitze das Salz bloß in einem Punkt am Rande traf. Das Salz fing bald Feuer an diesem Punkt, und fuhr dann fort aus sich selbst zu glühen. Das zurückgebliebene schneeweiße Silber, welches die Form der Krystallschuppen behalten hatte, wurde durchgeglüht und nach dem Erkalten gewägt. Es wog 0,904 Grm. Das Atomgewicht, hienach berechnet, ist 994,44. Mehrere Analysen des Silbersalzes gaben dasselbe Resultat.

1,041 Grm. Krystalle des Natronsalzes, ohne bemerkenswerthen Verlust in wasserfreier Luft von 100° C. getrocknet, wurden in schwefelsaures Natron verwandelt. Diefs wog 0,671 Grm., was für das Atomgewicht der Säure = 993,047 giebt.

0,776 Grm. des nämlichen Silbersalzes, welches zu der ersten Analyse angewandt worden, und nach dieser 0,31548 Grm. brenzlicher Traubensäure enthielt, wurden mit Kupferoxyd verbrannt. Es gab 0,5225 Grm. Kohlensäure und 0,1045 Grm. Wasser. Mit gleichem Resultat wurden noch zwei Analysen angestellt. Diefs giebt die Zusammensetzung der Säure.

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohle	45,80	46,042	458,628=6
Wasserstoff	3,68	3,763	37,488=6
Sauerstoff	50,52	50,195	500,000=5
		<hr/> 100,000	<hr/> 996,116.

Die empirische Formel für ihre Zusammensetzung ist also $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^5$ und ihr Sättigungsvermögen 10,2.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der der Säuren, aus welchen sie durch Destillation entsteht, nämlich mit $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^5$, so findet man, daß sie auf eine gleiche Anzahl Sauerstoffatome anderthalbmal so viel Radical enthält als die Weinsäure und Traubensäure.

Wir kennen nun eine ganze Reihe von Säuren, welche Kohle und Wasserstoff in gleicher Atomenzahl ent-

halten, und welche man folglich als verschiedene Oxydationsgrade eines und desselben Radikals betrachten kann. Z. B.:

Ameisensäure	$= \text{CH} + 3\text{O}$
Citronensäure	$= 2\text{CH} + 4\text{O}$
Weinsäure	$= 2\text{CH} + 5\text{O}$
Brenzliche Traubensäure	$= 3\text{CH} + 5\text{O}$
Brenzliche Gallussäure	$= 3\text{CH} + 3\text{O}$

Indefs läßt sich auch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß jede dieser Säuren ein eignes Radikal habe, aber eine isomerische Modification von derselben Verbindung. So z. B. ist es aus dem Vergleich mit den unorganischen Säuren, welche 5 Atome Sauerstoff enthalten, ganz wahrscheinlich, daß sowohl die Weinsäure und Traubensäure, als auch die brenzliche Traubensäure zwei Atome Radikal enthalten, und daß die rationelle Zusammensetzungsformel der ersteren durch $2\text{C}^2\text{H}^2 + 5\text{O}$ und die der letzteren durch $2\text{C}^3\text{H}^3 + 5\text{O}$ ausgedrückt werden kann.

Will man sich übrigens zu einer andern Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säuren bekennen, welche in neuerer Zeit ausgezeichnete Anhänger gefunden hat, so kann man sagen, sie bestehe aus 1 Atom Essigsäure und 2 Atomen Kohlenoxyd, aus 1 Atom Ameisensäure und einem Körper, zusammengesetzt aus $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$; aus 1 Atom brenzlicher Weinsäure und 1 Atom Kohlensäure (wobei Pelouze's Analyse der brenzlichen Weinsäure, $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^3$, zum Grunde gelegt ist), aus einem Atom Alkohol ($\text{C}^4\text{H}^6\text{O}$) und 2 Atomen Kohlensäure. Ohne Zweifel kann man, wenn man auf diese Weise seiner Speculation freien Lauf läßt, noch viele andere Vorstellungsweisen über ihre Zusammensetzung erhalten; allein sie ermangeln allen Interesses, so lange sie nicht durch Substitutionen oder Ausscheidungen eines der vermutheten Bestandtheile unterstützt werden.

Die brenzliche Traubensäure verbindet sich mit Ba-

sen zu Salzen, von welchen verschiedene recht gut krystallisirt erhalten werden; allein sie zersetzt sich durch Wärme leicht, selbst in ihren Verbindungen mit den stärkeren Basen, so dafs man die Säure beim Sättigen nicht sehr concentrirt anwenden mufs, weil sie dabei sogleich gelb oder braun wird. Ueberdies haben diese Salze die Eigenschaft, in zwei Modificationen existiren zu können, von denen ich die eine die *krystallinische* und die andere die *gummiähnliche* nennen will. Die ersere entsteht, wenn die Mitwirkung der Wärme ausgeschlossen wird, und desto sicherer je kälter die Bereitung des Salzes geschehen kann. Die letztere dagegen entsteht, wenn eine verdünnte Lösung des Salzes gekocht und sodann abgedunstet wird. Am sichersten glückt ihre Bereitung, wenn die Verdunstung in der Wärme geschieht; aber sie tritt auch bei freiwilliger Verdunstung ein, wenn die Verwandlung beim Kochen richtig vor sich gegangen ist. Bei einigen, z. B. bei den Salzen der alkalischen Erden, entsteht sie durch eine ganz gelinde Erwärmung, und es ist mir nicht bekannt, dafs das Salz dann aus der gummiähnlichen Modification wieder in die krystallinische zurückgeführt werden kann. Eine im Kochen gesättigte Lösung eines Salzes in seiner krystallinischen Modification schieft in den meisten Fällen beim Erkalten wieder an, so dafs zur vollständigen Umwandlung bestimmt erfordert wird, dafs die Lösung, welche erwärmt wird, eine etwas verdünnte sey. Die trocknen Salze beider Modificationen ertragen keine höhere Temperatur, ohne gelb zu werden. Viele gelben sich bei $+100^{\circ}$ C., mehrere ertragen diese Temperatur; aber bei 120° C. werden sie alle gelb. Sie erhalten dabei eine citronengelbe Farbe; welche in höherer Temperatur schön orange gelb wird. Diese Veränderung ist von gleicher Art wie die, welche die wasserhaltige Säure von der Wärme erleidet, nur mit dem Unterschied, dafs sie mit einer so schwachen Basis wie Wasser weit vollständiger wird. Von concentrirter

Schwefelsäure werden die trocknen Salze dieser Säuren träg zersetzt. Das Gemenge erwärmt sich wenig oder gar nicht. Wird es gelinde erwärmt, so bekommt es einen stechend sauren Geruch, welcher dem von sehr verdünntem Salzsäuregas ähnelt. Wird es im Wasserbade destillirt, so geht etwas unveränderte brenzliche Traubensäure über, aber lange bevor die Masse den Siedpunkt erreicht hat, wird sie schwarzbraun, und die Säure zum größten Theil zerstört. Geschieht die Destillation auf dem Sandbad, so lange noch etwas übergeht, so erhält man ein Gemenge von Essigsäure und brenzlicher Traubensäure, und der salzartige Rückstand hinterläßt bei der Auflösung eine schwarze Masse, welche von gleicher Natur ist mit dem welcher bei trockner Destillation der Traubensäure zurückbleibt. Der größte Theil der Salze dieser Säure mit Metalloxyden oder eigentlichen Erdarten sind löslich sowohl im kaustischen als kohlen-sauren Alkali.

Die brenzlich traubensauren Salze sind im Allgemeinen wenig löslich in Alkohol, desto weniger, je concentrirter er ist; allein mehre von ihnen sind doch auch zu einem geringeren Grade selbst in wasserfreiem Alkohol löslich, Dagegen sind sie unlöslich in Aether. Eins ihrer Kennzeichen in aufgelöster Form ist, dafs sie durch Eintröpfung einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes oder durch ein hineingelegtes Krystallbröckchen von schwefelsaurem Eisenoxydul tief roth werden. Mit hineingelegtem schwefelsauren Kupferoxyd entsteht, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist, ein fast weißer Niederschlag, welcher sich aber erst in einigen Stunden zeigt.

Die brenzliche Traubensäure ist eine stärkere Säure als die Essigsäure; sie treibt die letztere beim Abdunsten aus, und aus deren löslichen Salzen fällt sie die Basen, mit denen sie schwerlösliche Verbindungen eingeht.

Mit den meisten Basen giebt sie Salze. Diese sind, trocken, eine durchscheinende gummiähnliche farblose Sub-

stanz, welche Lackmuspapier röthet, aber nicht sehr sauer schmeckt. Viele darunter, besonders von den im neutralen Zustand unlöslichen, werden vom Wasser zersetzt, andere zwar nicht vom Wasser, aber vom Alkohol, und noch andere, z. B. die Alkalisalze, nicht einmal vom Alkohol, der bloß die unverbundene Säure aufnimmt.

Das *Kalisalz* ist zerfließlich. Ueber Schwefelsäure abgedunstet füllt es sich mit kleinen Krystallschuppen, welche an der Luft wieder verschwinden. Erhitzt man eine etwas verdünnte Lösung zu gelindem Kochen und dunstet sie dann über Schwefelsäure ab, so trocknet sie zu einer farblosen, klaren, geborstenen, gummiähnlichen Masse ein, welche an der Luft wieder feucht wird.

Das *Natronsalz* krystallisirt beim freiwilligen Abdunsten. Aus einer Mutterlauge, welche essigsaures Natron enthält, wird es in großen platten Prismen erhalten, welche an den Enden rechtwinklich abgeschnitten sind und einander oft rechtwinklich kreuzen. Aus einer Lösung, worin die fremde Mutterlauge fehlt, werden die Krystalle nicht so groß. Sie krystallisiren dann theils in rechtwinklichen Tafeln, theils in langen prismatischen Blättern, die an den Enden schief abgeschnitten sind. Diese ungleiche abstumpfungsweise der Krystalle beruht darauf, was die eine Seite des Prismas beim Anschiefen die breitere wird. Die Krystalle sind etwas biegsam, und, zwischen den Fingern zerrieben, fühlt sich ihr Pulver sanft an, wie das vom Talk. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser und werden bei 100° C. nicht gelb. Das Salz ist löslich in Wasser. Wird diese Lösung im Kochen gesättigt, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen, aus deren Zwischenräumen die Mutterlauge abrinnt. Es löst sich in höchst geringer Menge in siedendem wasserfreien Alkohol, welcher beim Erkalten nichts absetzt. Je wasserhaltiger der Alkohol ist, desto mehr löst er, doch kann eine kalt gesättigte Auflösung durch Alkohol von 0,833 gefällt werden, so

dafs der grösste Theil des Salzes sich abscheidet. Auf diese Weise kann es von eingemengtem essigsauren Natron gereinigt werden.

Seine gummiähnliche Modification erhält man, wenn man eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes bis zum Kochen erhitzt und sodann über Schwefelsäure abdunstet. Es wird dann in Gestalt einer gesprungenen wasserklaren farblosen Masse erhalten. Dunstet man es in der Wärme ab, so wird es immer gelb; allein in beiden Fällen zeigen sich, wenn es auf einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, neugebildete Krystalle, ob vermöge einer Rückkehr zur krystallinischen Modification, oder wegen unvollkommenen Uebergangs zur gummiähnlichen, wobei der krystallinische Theil anfangs am Anschiefen gehindert wurde, später aber, als das Gummi an der Luft weich geworden, allmählig anschofs — weifs ich nicht mit Sicherheit, doch ist Letzteres mir wahrscheinlicher, deshalb, weil ich selten durch Kochen einen so vollständigen Uebergang erhalten habe, dafs nicht z. B. schwefelsaures Kupferoxyd aus einer in der Wärme concentrirten Lösung eine Portion Kupferoxydsalz von der krystallinischen Modification abgeschieden hätte.

Wenn das neutrale Natronsalz mit etwas concentrirter brenzlicher Traubensäure gerieben wird, so verbindet es sich damit zu einem *sauren Salz*, welches sich bald zu einer durchscheinenden Gallerte verdickt, und zu einer geborstenen Masse eintrocknet, die vom Glase ablöst. Alkohol zieht aus dem trocknen Salze das, was an Säure zu viel hinzugesetzt ward, und läst ein leichtes aufgeschwollenes weisses Pulver zurück, welches bitter und sehr schwach säuerlich schmeckt, aber Lackmuspapier stark röthet. Abermals aufgelöst, bleibt dann nach dem Eintrocknen eine weisse gesprungene Masse zurück.

Das *Lithionsalz* ist ziemlich schwerlöslich, schieft in einer Rinde von Krystallkörnern an, und läst sich, wenn die Lösung fast gesättigt ist, in der Wärme ab-

dunsten, ohne gelb oder gummiähnlich zu werden; wenn aber eine sehr verdünnte Lösung im Wasserbade zur Trockne abgedunstet wird, so erhält man ein farbloses, hartes, indess nicht zerborstenes gummiähnliches Salz, welches sich im Wasser leichter löst als das krystallisirte.

Das *Ammoniaksalz* kann schwerlich in fester Gestalt erhalten werden; und es hinterläßt nach freiwilligem Abdunsten eine zerfließliche gelbe Masse von einem äußerst bitteren Geschmack, nicht von einem scharfen oder stechenden, wie von einem Ammoniaksalz, sondern ähnlich dem des bitteren Körpers, in den die Säure bei der Destillation im Wasserbade verwandelt wird. Diese Masse ist unlöslich in Aether und auch nahe so im wasserfreien Alkohol; aber ätzendes Kali entwickelt viel Ammoniak aus ihr.

Das *Barytsalz* ¹⁾ schieft in großen, breiten, glänzenden Schuppen an, welche sich an der Luft unverändert halten. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, und enthält 5,45 Procent oder 1 Atom Krystallwasser; dieß geht bei 100° C. fort, und das Salz bekommt dann ein milchweißes mattes Aussehen. Wird die Lösung des Salzes erwärmt, selbst nur ganz gelinde, so hat es sein Krystallisationsvermögen verloren und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche, an der Luft getrocknet, 10,33 Procent oder 2 Atome Wasser enthält, und selbst in siedendem Wasser sehr trüglöslich ist.

Das *Strontiansalz* ist weniger leichtlöslich als das vorhergehende, und schieft bei freiwilliger Abdunstung zu einer krystallinischen zusammengewebten Masse an. rührt man dieses trockne Salz mit Wasser an, so wird dieß dadurch flimmernd, oder, wie man es nennt, chaotante. Aus seiner im Kochen gesättigten Lösung schieft es

1) Die Salze der alkalischen Erden wurden durch kalte Auflösung der kohlensauren Erden in der etwas verdünnten Säure und durch nachherige freiwillige Abdunstung bereitet.

es beim Erkalten in denselben flimmernden Schüppchen an. Es enthält 12 Procent oder 2 Atome Krystallwasser. Die gummiähnliche Modification bildet ein farbloses durchscheinendes Salz, welches in gelinder Wärme Sprünge bekommt und milchweifs wird. Dann enthält es kein chemisch gebundenes Wasser mehr.

Das *Kalksalz* schieft in einer Rinde von krystallinischen Körnern auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Durch Auflösung im kalten Wasser und freier Abdunstung bei niederer Temperatur erhält man es wieder angeschossen; allein die geringste Erwärmung, blofs bis zur Wärme der Hand, versetzt es in die gummiähnliche Modification. Es giebt kein saures Salz, weil Aether allen Ueberschufs an freier Säure auszieht.

Das *Talkerdesalz* kann schwerlich anders als in der gummiähnlichen Modification erhalten werden. Doch giebt es auf der Oberfläche einige Zeichen von körnigen Krystallen. Es wird in gelinder Wärme leicht gelb. Die Salze der alkalischen Erden werden vom kohlensauren Alkali gefällt, ohne dafs der Niederschlag sich wiederum löst.

Das *Thonerdesalz* ¹⁾ trocknet zu einem Syrup ein, der weich bleibt. Das in Ueberschufs angewandte Hydrat der Erde schwillt zu einem gelatinösen basischen Salze auf. Die Lösung des Salzes wird weder von ätzenden, noch von kohlensauren Alkalien gefällt.

Das *Beryllerdesalz* trocknet zu einer durchsichtigen, gesprungenen, süfs schmeckenden Masse ein. Der Ueberschufs der Beryllerde verwandelt sich in ein basisches Salz. Die Auflösung des Salzes wird nicht von ätzendem oder kohlensaurem Alkali gefällt.

Das *Yttererdesalz* trocknet zu einer klaren, harten, nicht gesprungenen, zuckersüfsen Masse ein. Bei Wiederauflösung in Wasser setzt sich ein Theil des Salzes

1) Die Salze der eigentlichen Erden wurden durch Sättigung der Säuren mit dem noch feuchten Hydrat der Erden bereitet.

in weissen Flocken ab, und das Aufgelöste, abermals eingetrocknet, erzeugt eine gummiähnliche Masse wie zuvor. Am besten erhält man das neutrale Yttererdesalz, wenn man zu einer concentrirten Lösung von brenzlich traubensaurem Natron eine Lösung von Chloryttrium hinzusetzt; dann schiefst das Salz nach einigen Stunden in Form einer Rinde von weissen Körnern an. Es ist etwas trüglöslich in Wasser. Die Lösung wird sowohl von ätzendem als kohlensaurem Alkali gefällt, aber von einem Ueberschufs desselben wieder gelöst.

Das *Zirkonerdesalz* ist löslich in Wasser, und wird nicht von ätzendem Ammoniak gefällt.

Das *Thoreresalz* verhält sich ähnlich.

Das *Manganoxydulsalz* giebt bei freiwilliger Abdunstung eine milchweisse unregelmässig angeschossene Masse, bestehend aus kleinen Krystallschüppchen, ganz dem Strontiansalze ähnlich. Ein Mal abgesetzt, ist das Salz sehr trüglöslich in Wasser, und die Krystallschüppchen geben der Flüssigkeit beim Umrühren ein glimmerndes Ansehen. Das Salz löst sich leichter in warmen Wasser, und geht beim Abdunsten in der Wärme in die gummiähnliche Modification über. Es wird leicht braun, aber der grösste Theil des Gefärbten bleibt bei abermaliger Behandlung des Salzes mit Wasser ungelöst. Das gummiähnliche Salz ist leicht löslich in Wasser.

Das *Eisenoxydulsalz* erhält man in seiner krystallinischen Modification, wenn man in eine kalte, fast gesättigte Auflösung des Natronsalzes einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul legt und die Oberfläche der Flüssigkeit mit Oel übergießt, um die Bildung eines basischen Oxydsalzes zu verhüten. Die Flüssigkeit wird sogleich dunkelroth, und nach 24 Stunden ist sie erfüllt mit krystallinischen Körnern von einer heller rothen Farbe als die Flüssigkeit. Diese Krystallkörner können durch kaltes Wasser, in welchem sie sich träge lösen, befreit werden von der rothen Mutterlauge, welche eine Por-

tion von Oxydsalz aufgelöst enthält, möglicherweise in Form eines Doppelsalzes. Das ausgewaschene Salz, durch Auspressen vom Wasser befreit und über Schwefelsäure getrocknet, hat eine schön fleischrothe Farbe, fast wie ein Kobaltsalz, und verändert sich in trockner Form an der Luft nicht. Es löst sich sehr wenig in Wasser; die Lösung zieht sich in's Gelbe, schmeckt wie Eisenoxysalze, und wird von Ammoniak grau oder grau-blau gefällt.

In seiner gummiähnlichen Modification wird dieß Salz erhalten, wenn man Eisen mit Hülfe von Wärme in der etwas verdünnten Säure unter einer Decke von Oel auflöst. Die Auflösung geht langsam, und wird nach und nach so dunkelroth, daß sie ganz undurchsichtig erscheint. Wenn alle Wasserstoffentwicklung aufgehört, hat man eine dicke Flüssigkeit von einem süßlichen zusammenziehenden Geschmack. In der Wärme trocknet sie zu einer weichen Masse ein, welche in der Kälte erhärtet. Die Farbe derselben ist fast schwarz. Sie löst sich wieder sowohl in Alkohol als in Wasser mit dunkelrother Farbe, und, wenn die etwas verdünnte Lösung in der Wärme abgedunstet wird, fällt ein basisches Oxydsalz nieder, während sich in der Lösung ein neutrales Oxydsalz bildet, und die Farbe bedeutend heller wird.

Das *Eisenoxysalz*, bereitet durch Auflösung von noch feuchtem Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung der Säure, hat die gewöhnliche Farbe der Eisenoxysalze. Es trocknet zu einer rothen, in Wasser und Alkohol wieder löslichen Masse ein. Seine Lösung wird nicht von ätzendem Ammoniak gefällt. Das Gemenge, der freiwilligen Abdunstung überlassen, giebt einen zähen Syrup, welcher sich wieder klar in Wasser löst und mit feuerfestem Alkali kein Ammoniak entwickelt. Das Eisenoxysalz wird von ätzendem oder kohlen-saurem Kali oder Natron nicht gefällt. Das Eisenoxysalz dagegen, welches sich durch Oxydation an der Luft beim Abdun-

sten aus dem gummiähnlichen Oxydulsalz bildet, giebt einen braunen Niederschlag und löst sich ganz wenig in einem Ueberschuß des zugesetzten Fällmittels. Das *basische Oxydsalz*, welches niederfällt, wenn das Oxydulsalz sich an der Luft oxydirt, gleicht im Ansehen gefälltem Eisenoxyd. Es löst sich mit dunkelrother Farbe in ätzendem Ammoniak.

Kobaltsalz. Wenn man die reine Säure mit hineingelegten Stücken von kohlensaurem Kobaltoxyd sättigt, so löst sich dieß unter Aufbrausen zu einer rothen Flüssigkeit, aus der, in dem Maasse als sie sich sättigt, ein rosenrothes körniges Pulver niederfällt. Dieß Salz ist, nachdem es sich einmal gefällt hat, sehr trüglöslich in kaltem Wasser und in einem Zusatz von brenzlicher Traubensäure. Durch Erwärmung im Wasser erhält man damit eine blafsrothe Lösung, welche nach Abdunstung ein rothes, gummiähnliches, gesprungenes Salz zurückläßt, das in Wasser leichtlöslich ist. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man kohlensaures Kobaltoxyd in verdünnter kochender Säure löst, und auf diese Weise wird es am leichtesten in einiger Menge erhalten. Das Kobaltsalz ist unlöslich sowohl in ätzendem als kohlensaurem feuerfesten Alkali.

Das *Nickeloxydsalz* verhält sich in beiden Modificationen ganz wie das Kobaltoxydsalz, nur mit dem Unterschied, daß es apfelgrün ist, und noch trüglöslicher in Wasser als dieses.

Das *Zinkoxydsalz.* Wenn kohlensaures Zinkoxyd in Stücken in der reinen Säure aufgelöst wird, so erwärmt sich das Gemenge; ist die Säure concentrirt, so wird sie gewöhnlich gelb, weshalb man sie mit wenigstens einem gleichen Volume Wasser vermischen muß. Das Zinkoxyd löst sich zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, welche, in dem Maasse als sie sich sättigt, ein schneeweißes körniges Pulver absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einem farblosen, gesprungenen gummiähnli-

chen, sauren Salze ein, welches vom Wasser zersetzt wird, mit Hinterlassung von vielem neutralen Salz. Das neutrale Salz ist in Wasser sehr wenig löslich. Bei 100° C. verändert es sich nicht, weder im Gewicht noch im Ansehen; allein bei einer noch höheren Temperatur wird es erst gelb, dann brandgelb, und nun verliert es sein chemisch gebundenes Wasser. Diefs beträgt 18,37 Procent oder 3 Atome, von welchen es, selbst in wasserfreier Luft, bei 100° C. nichts abgibt. Der Wassergehalt des Salzes wurde auf die Weise ausgemittelt, dafs man 0,98 Grm. davon mit destillirter Schwefelsäure im Ueberschuß versetzte, die Säure über der Weingeistlampe abrauchte und das Salz gelinde glühte, bis es farblos wurde. Es wog dann 0,532 und löste sich ohne Rückstand in wenig kaltem Wasser. Berechnet man darnach das Atomgewicht des zerstörten Salzes, so findet man, dafs es, auf 1 At. Zinkoxyd und 1 At. Säure, 3 At. Wasser enthält. Das gefundene Atomgewicht ist nämlich 1850,21 und das berechnete wird 1836,78.

Die gummiähnliche Modification wird am besten erhalten, wenn man Zink mit Hülfe einer starken Digestionswärme in der zuvor mit etwas Wasser verdünnten Säure löst, so lange sich Wasserstoffgas entwickelt, und sodann die Lösung im Wasserbade abdunstet. Man erhält eine durchsichtige gelbliche Masse, welche sich wieder leicht in Wasser löst. Wenn Zink in der kalten Säure aufgelöst wird, erhält man eine dicke Masse, gemengt aus dem gummiähnlichen aufgelösten und dem gefällten krystallinischen Salze, aber wenn diese im Wasserbade zur Trockne abgedunstet wird, so geht sie gänzlich in die gummiähnliche Modification über.

Bleioxydsalz. Setzt man zur breuzlichen Traubensäure kohlensaures Bleioxyd, am besten noch feucht, so löst es sich sogleich; allein nach einer Weile, wenn die Masse anfängt gesättigt zu werden, fällt es in Gestalt eines schweren körnigen Pulvers nieder. Um es von über-

schüssigem Bleioxyd ganz zu trennen, läßt man es unter bisweiligem Umrühren 24 Stunden lang gemengt mit der nicht gesättigten Mutterlauge stehen, welche unterdeß bedeutend mehr von dem körnigen Salze abgesetzt hat. Auch erhält man das neutrale Salz, wenn man die Säure in eine concentrirte Lösung von essigsauerm Bleioxyd einschüttet; es entsteht dabei sogleich kein Niederschlag, aber nach Verlauf von einigen Stunden verdickt sich die Masse zu einer Grütze von dem neutralen Salz, welches sich in Gestalt eines körnigen Pulvers absetzt. Wie langsam auch die Absetzung des Salzes geschieht, so wird es doch auf keine Weise krystallisirt. Es läßt sich durch Waschen von der anhängenden Mutterlauge befreien, und muß ohne alle Hülfe von Wärme getrocknet werden, wobei es ein feines Mehl bildet, welches nicht zusammenhaftet. Diefs Salz löst sich etwas beim Waschen. Die durchgehende Lösung setzt nach einer Weile, selbst in der Wärme, einen Theil des Aufgelösten in Gestalt einer weißen Rinde ab, welche sich so fest an das Glas setzt, daß sie nur durch Auflösen fortgenommen werden kann. Bei freiwilliger Abdunstung der Flüssigkeit scheidet sich das Salz an der Oberfläche in Form einer Haut ab, welche allmählig reift, und sich zuletzt in eine Sammlung von aufgebogenen Schüppchen verwandelt, ohne daß dabei etwas Krystallinisches gebildet wird. Geschieht die Abdunstung in der Wärme, z. B. bei 50° bis 60° C., so bleibt das Verhalten dasselbe, aber sowohl die Rinde als die abgesetzten Krystallschuppen werden dann citronengelb. Selbst das trockne Bleioxydsalz wird bei 100° C. gelb, ohne aber bemerkenswerth an Gewicht zu verlieren. Bei 110° C. wird es citronengelb und verliert partiell sein chemisch gebundenes Wasser, welches bei 120° vollständig fortgeht; aber dann ist das Salz brandgelb. 2,0298 Grm. des bei 100° C. in wasserfreier Luft getrockneten Salzes verbrannt, hinterließen, nach Zusatz des Sauerstoffs von dem reducirten Blei, auf

gewöhnliche Weise, 1,13236 Grm. Bleioxyd. Daraus folgt, daß 1 At. Bleioxyd vereinigt war mit 1105,2 Säure und Wasser. Allein die Verbindung von 1 At. Säure und 1 At. Wasser wiegt 1108,36, mithin enthält das Salz 1 At. Krystallwasser, welches 4,48 Procent von dessen Gewicht ausmacht.

Das citronengelbe Salz mit kohlensaurem Natron zersetzt, gab sowohl ein citronengelbes kohlensaures Bleioxyd, als auch eine citronengelbe Auflösung von dem Natronsalz, wovon der größte Theil sich in der gummiähnlichen Modification befand. Die saure Flüssigkeit, welche so nahe wie möglich mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und darauf der freiwilligen Abdunstung überlassen worden, trocknete zu einem gesprungenen gummiähnlichen Salze ein, welches sauer war und von Wasser zersetzt ward, mit Zurücklassung von unlöslichem neutralen Salz.

Die gummiähnliche Modification des Bleisalzes erhält man nur durch Doppelzersetzung mit einem gummiähnlichen Salze, z. B. mit dem Kalk- oder Barytsalze, welches man in Wasser auflöst und durch essigsäures Bleioxyd zersetzt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher leicht und flockig ist, ohne zusammenzusintern.

Das *basische Bleioxydsalz* wird erhalten, wenn man das neutrale mit ätzendem, durch Wasser verdünntem Ammoniak behandelt. Es bleibt dann ungelöst, löst sich aber in geringem Grade beim Waschen. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche zuerst durchgeht, ist bleifrei, aber das Waschwasser trübt sich durch die Kohlensäure der Luft. Doch ist des Aufgelösten sehr wenig. Das erhaltene Salz muß über Schwefelsäure getrocknet werden, damit es sich nicht kohlensäuert. Das Salz wurde durch Verbrennung analysirt, wobei das Fortgehende einen starken Geruch nach Mäuscharn besaß, der lange im Zimmer verweilte. Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich als $\text{Pb}^3\text{p}\bar{\text{U}} + \text{H}$.

Wismuthsalz. Geglühtes und geschlemmtes Wismuthoxyd löst sich langsam in brenzlicher Traubensäure auf. Aber man erhält eine Verbindung, welche eingetrocknet ein zäher Syrup wird und wie Wismuthsalze schmeckt. Es trübt sich nicht bei Auflösung in Wasser, und wird weder von ätzenden, noch von kohlensauen Salzen gefällt, wohl aber von Schwefelwasserstoff.

Das **Uranoxysalz** ist löslich in Wasser und sehr schön gelb.

Kupferoxydsalz. Wenn kohlensaures Kupferoxyd mit der Säure gemengt wird, so löst es sich unter starkem Aufbrausen zu einer grünen Flüssigkeit, welche, wenn davon hernach noch mehr aufgenommen wird, das neutrale Salz als einen seladongrünen pulverförmigen Niederschlag absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einem klaren grünen Gummi ein, welches ein saures Salz ist, und welches bei Wiederauflösung in Wasser zersetzt wird.

Das neutrale Salz erhält man auch, wenn man einen größeren Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in eine Lösung des Natronsalzes stellt; die Masse wird dann nach und nach dick von einem entstandenen, fast weissen Niederschlag. Diefs Salz ist ganz trüglöslich in Wasser, und kann deshalb ohne grossen Verlust ausgewaschen werden. Getrocknet, ohne Anwendung von Wärme ¹⁾, ist es fast weifs, aber nach dem Trocknen über Schwefelsäure fängt es an sich in's Blaue zu ziehen, und, nachdem alle hygroscopische Feuchtigkeit entfernt worden, ist es hellblau. In diesem Zustand enthält es 1 Atom Krystallwasser. 2,009 Grm. des so getrockneten Salzes wurde durch Verbrennung und durch Behandlung der

1) Die Ursache der Farbenverschiedenheit, je nach der verschiedenen Bereitungsmethode, scheint mir in der Vertheilung zu liegen, auf gleiche Weise wie z. B. das Pulver des blauen schwefelsauren Kupferoxyds oder des grünen schwefelsauren Eisenoxyduls weifs ist.

gebrannten Masse mit Salpetersäure in Kupferoxyd verwandelt. Letzteres wog 0,62 Grm. Hienach wiegt ein Atom des Salzes = 1606,2. Der Rechnung nach wöge es, mit 1 At. Krystallwasser, 1604,28.

Dieses Salz giebt mit Wasser eine Lösung, die zwar nach Kupfer schmeckt, aber nur einen ganz geringen Stich in's Grüne besitzt. Eintrocknet bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, hinterläßt es das Salz weiß und pulverförmig. In siedendem Wasser löst es sich etwas mehr, und die Flüssigkeit ist deutlich grün. Im Wasserbade abgedunstet, giebt es das Salz in seiner gummiähnlichen Modification, in Gestalt einer durchsichtigen, gesprungenen grünen Masse, welche ziemlich leicht löslich ist in Wasser, und wieder zu einem durchsichtigen Körper wie zuvor eintrocknet. Das Kupferoxydsalz löst sich in ätzendem und kohlen saurem Alkali, ohne Anzeigen von Fällung. Abgedunstet an freier Luft giebt diese Lösung eine durchsichtige, gesprungene, dunkelgrüne Masse, welche leicht vom Glase abläßt. Die Lösung in ätzendem Kali ist dunkelblau und trübt sich grün bei Verdünnung. Kocht man sie, so daß das Kupferoxyd zersetzt wird, so fällt das Kupferoxyd als schwarzbraunes Pulver nieder.

Das *Quecksilberoxydsalz* fällt in Form eines weißen Magma nieder, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung des Natronsalzes gemengt wird. Es ist in kochendem Wasser ein wenig löslich und fällt ohne Anzeigen von Krystallisation nieder. Indefs wird diese Auflösung in der Wärme von einer Zersetzung begleitet, wobei das Ungelöste grau wird. Diese Veränderung geschieht nach einer Weile ohne Mitwirkung der Wärme, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung eines Salzes in seiner gummiähnlichen Modification vermischt wird.

Das *Quecksilberoxydsalz* erhält man am besten, wenn man Quecksilberoxyd als feines Pulver so lange

der verdünnten Säure zuzugibt, als noch etwas aufgelöst wird. Ist die Säure sehr concentrirt, so setzt sich lange vor der Sättigung der Säure eine Portion Salz ab. Nachdem die Säure, nach ihrer Sättigung, ein Paar Stunden mit überschüssigem Oxyd in Berührung gestanden, wird die Flüssigkeit abfiltrirt. Diese ist farblos und schneect wie Quecksilberchlorid. Bei freiwilliger Abdunstung setzt sie eine weißse Kruste von neutralem Salze ab, und die darüberstehende Flüssigkeit trocknet sodann zu einer glasähnlichen, etwas in's Gelbe fallenden Masse ein. Diese ist ein saures Salz, welches vom Wasser zersetzt wird, indem sich ein noch saureres Salz auflöst und ein basisches abscheidet. Auch das neutrale Salz wird vom Wasser zersetzt. Wenn in einer gesättigten Auflösung von Quecksilberchlorid ein entsprechendes Atomgewicht von Natronsalz aufgelöst wird, so entsteht kein Niederschlag, aber wenn man das Gemenge dem freiwilligen Verdunsten überläßt, setzt sich das Quecksilberoxydsalz in einer weißen Kruste an das Glas. Die Lösung des brenzlich traubensäuren Quecksilberoxyds in Wasser wird von kohlen saurem Alkali niedergeschlagen, aber der Niederschlag löst sich wieder, wenn man mehr hinzusetzt. Dabei geschieht eine Zersetzung; es setzt sich ein graues Oxydulsalz ab, und wenn die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird, setzt sie mehr und mehr von einer weißen Oxydulverbindung ab. Vom ätzenden Ammoniak wird das Quecksilberoxydsalz gefällt, ohne daß ein Ueberschuß des Alkalis den Niederschlag wieder löst. Das *basische Quecksilberoxydsalz*, welches das Wasser bei Auflösung des trocknen Salzes abscheidet, ist schneeweiß, aufgeschwollen und unlöslich in siedendem Wasser.

Das *Silbersalz* erhält man am besten, wenn man die reine verdünnte Säure kalt mit noch feuchtem, frisch gewaschenem Silberoxyd sättigt, und so viel davon hinzusetzt, daß es in Ueberschuß kommt. Das neugebil-

dete Salz setzt sich sogleich in einer krystallinischen blättrigen Masse ab, wodurch zuletzt alles eine dicke Masse wird. Nachdem die Säure gesättigt zu seyn scheint, fügt man siedend heißes Wasser hinzu, bis alles Salz aufgelöst ist, filtrirt siedendheiß und läßt erkalten, je langsamer, desto besser, und zwar an einem dunkeln Orte. Das Silbersalz schießt dann in großen, glänzenden, weißen Schuppen an, wovon die Masse gewöhnlich gesteht. Das Salz kann auch auf die Weise erhalten werden, daß man eine gesättigte Lösung von Natronsaltz mit neutralem salpetersauren Silberoxyd vermischt. Es wird nicht sogleich gefällt; allein nach einer Weile ist die Masse durch und durch krystallisirt. Die Mutterlauge wird abgeschieden, die Krystalle werden ausgepreßt, in etwas siedendheißem Wasser gelöst und wieder anschließen gelassen. Ich habe zwei Mal versucht, das Salz mit kohlen-saurem Silberoyd zu bereiten, aber beide Mal geschah es, daß ein großer Theil des Silbers reducirt ward, und daß das nicht zersetzte Salz in einer zusammenhängenden Kruste graugelb anschloß und nicht rein erhalten werden konnte, welches dagegen immer der Fall war, wenn das kohlen-säurefreie Oxyd angewandt wurde.

Das Silbersalz, im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet, bildet eine Masse von glänzenden Schuppen, nicht unähnlich der Borsäure, aber mehr milchweiß. Es fühlt sich saft an wie Talkpulver. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird es leberbraun. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser, und erträgt eine Hitze von 100° C., ohne gelb zu werden oder sich sonst zu verändern. Das Salz ist ziemlich schwerlöslich im kalten Wasser, so daß die bis 0° abgekühlte Lösung nur unbedeutend Salz enthält. Beim Abdunsten in der Wärme setzt die Lösung allmählig ein braunes Pulver ab, ist aber noch farblos, und giebt dann beim Erkalten blättrige Krystalle von dem reinen Salze. Allmählig wird die Flüssigkeit gelb, und giebt dann das gelbliche veränderte Salz. Wird sie

in diesem Zustand bis zum Sieden erhitzt, so entsteht ein Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure und es fällt Silber in Form eines grauen Metallpulvers nieder ¹⁾). Da reine Salz dagegen, d. h. das, was nicht anfang eine Veränderung zu erleiden, kann in gesättigter Lösung eine Weile gekocht werden, ohne sichtbare Aenderung in seiner Zusammensetzung. Das Silbersalz wird vom kohlensauren Alkali zersetzt mit Hinterlassung von kohlensaurem Silberoxyd; aber es wird von Ammoniak gelöst.

In dem Zustand, welcher der gummiähnlichen Modification entspricht, erhält man es, wenn man ein Salz von dieser Modification in Wasser auflöst und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher sich aber im Anfang wieder löst, doch bald beständig wird. Er ist weiß, flockig und leicht, etwas löslicher in warmem Wasser als in kaltem, setzt sich aber beim Erkalten wieder ab, ohne alle Anzeigen von Krystallisation. In dieser Modification erträgt das Salz eine geringere Erhitzung als in der vorhergehenden, und färbt sich leicht gelb, worauf reducirtes Silber anfängt sich abzusetzen.

- 1) Dießs Pulver, welches ganz wie metallisches Silber aussieht und beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt, ist Kohlenstoffsilber. Es wurde siedend mit kohlensaurem Alkali behandelt, um zu sehen, ob sich etwas davon auflösen würde; was aber nicht der Fall war. Es wurde darauf ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. 1,636 Grm. hinterließen nach dem Glühen in einem offenen Tiegel ein matt weißes Silber, 1,464 Grm. wiegend. Es hatte also 0,172 Grm. Kohle verloren, welche verbrannt war. Dießs giebt auf 1 Atomgewicht Silber 158,79, was so nahe mit 2 At. Kohle (152,875) übereinkommt, daß die Verbindung als AgC^2 angesehen werden kann. Wenn das Silbersalz in einer kleinen Röhre destillirt wird, so erhält man eine stark nach Essigsäure riechende brenzliche Traubensäure von gelbbrauner Farbe, und der in der Röhre geglühte Rückstand ist grau und metallglänzend. Er ist Kohlenstoffsilber, aber ein damit angestellter Versuch zeigte, daß er weniger als 2 At. Kohlenstoff auf 1 At. Silber enthielt, jedoch mehr als 3 At. vom ersteren auf 2 At. des letzteren.

Des *Platins* Chlorür oder Chlorid wird nicht von brenzlicher Traubensäure oder deren Salze zersetzt, nicht einmal bei langer Digestion oder beim Kochen. *Goldchlorid* dagegen, und dessen Doppelsalze, obwohl sie in gewöhnlicher Temperatur nicht von der brenzlichen Traubensäure verändert werden, erleiden beim Kochen eine vollständige Reduction, sowohl von der Säure als von deren Salzen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, enthält aber kein Gold mehr. Das gefällte Gold hat Metallglanz.

II. Ueber den Gerbstoff und die Gallussäuren; von J. Pelouze.

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 337.*)

Vielleicht ist keine organische Substanz so häufig untersucht worden als der Gerbstoff, und doch läßt unsere Kenntniß von ihm noch heute viel zu wünschen übrig. Es wäre zwecklos aufzuzählen, welche Meinungen man bisher über seine Natur aufgestellt, welche mehr oder weniger complicirten, aber immer mangelhaften Verfahrensarten man zu seiner Darstellung angegeben, und welche zuweilen so widersprechende Eigenschaften man ihm in Folge seiner Unreinheit beigelegt hat. Ich will vielmehr sogleich zur Sache gehen, und zunächst das Verfahren beschreiben, durch welches ich den Gerbstoff rein erhalten habe.

Ich bediene mich dazu des von den HH. Robiquet und Boutron in ihrer Abhandlung über das flüchtige Bittermandelöl beschriebenen Apparats, bestehend aus einem laugen und schmalen Scheidetrichter, der auf einer Flasche steht und oben durch einen Glasstöpsel verschließbar ist ¹).

1) *Annal. Bd. XX S. 497.* — VViewohl diese Andeutung für den erfahrenen Chemiker hinreichend ist zum Verständniß des eben