Krystalle, die jetzt aus reiner Thonerde bestehen, stellen also eine Art von Pseudomorphose dar.

Um die Zusammensetzung jener krystallisirten Verbindung auszumitteln, wurde eine Portion derselben in Krystallen, in einen Platintiegel gelegt, unter die Evaporationsglocke gestellt, und, da sie dabei vollkommen trocken blieben, auch gar nicht verwitterten, gewogen. Hierauf wurde der Tiegel zum Glühen gebracht, und so lange darin erhalten, bis keine Dämpfe von Salzsäure sich mehr entwickelten, und die rückständige Thonerde, zweimal gewogen, das nämliche Gewicht zeigte. 1,333 Gramm von dem krystallisirten Salz gaben auf diese Art einen Rückstand von 0,288 Grm. Thonerde, d. h. 100 Theile Salz gaben 21,605 Theile Thonerde.

Berechnet man nach diesem Resultate die chemische Zusammensetzung des Salzes, so ergibt sich Folgendes:

Aluminium	11,33	oder Thonerde	21,27
Chlor	43,97	- Salzsäure	34,03
Wasser	44,70		
	<hr/>		
	100,00.		

Und die chemische Formel wird: $\text{AlCl}^3 + 12\text{H}.$

V. *Untersuchung über die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Citronensäure; von J. J. Berzelius.*

(Aus den *Kongl. Vetensk. Academiens Handling. f. 1832.*)

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab ein ausgezeichnete chemischer Forscher, der mich benachrichtigte, daß in meinen früheren Versuchen über die Zusammensetzung der Citronensäure *), besonders in Betreff ihres

*) *Afhandlingar i Physik etc., V p. 562.*

Wasserstoffgehalts, einige Unrichtigkeit enthalten sey, und mich dabei aufforderte, diesen muthmaßlichen Fehler zu berichtigen.

Bei diesem neuen Versuche zur Bestimmung der Zusammensetzung der Citronensäure durch Verbrennung derselben und Wägung des erhaltenen Wassers und der Kohlensäure, fand ich nun zwar meine frühere Angabe, daß die Citronensäure aus gleichen Atomen Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, bestätigt *); dagegen aber wollte es mir nicht glücken, das citronensaure Bleioxyd auf einer solchen Sättigungsstufe zu erhalten, welche die in meinen früheren Versuchen angegebene Zahl von 4 Atomen eines jeden Elements entsprochen hätte. Auf welche Weise ich auch das citronensaure Bleioxyd bereitete, so wollte es mir doch nicht gelingen, dasselbe von einerlei Zusammensetzung zu erhalten, und die Verschiedenheiten waren so groß, daß 100 Theile Citronensäure einmal mit 117 und ein ander Mal mit 223 Th. Bleioxyd verbunden gefunden wurden.

Bei dem Versuche, die Ursache dieser Abweichungen aufzufinden, zeigte sich, daß, wenn Auflösungen von neutralem salpetersauren Bleioxyd und neutralem citronensauren Natron, beide Salze in regelmäßigen Krystallen genommen, vermischt wurden, ein Niederschlag entstand, der offenbar neutrales citronensaures Bleioxyd war. Als dieser auf ein Filtrum gebracht, und, nach dem Durchgang der Mutterlauge, mit Wasser gewaschen, so begann das zuerst Durchgegangene nach einer Weile von dem Waschwasser getrübt zu werden. Ein Theil des Salzes

*) Ich wandte citronensaures Bleioxyd an, welches mit Kupferoxyd verbrannt wurde. 1 Grm. Bleisalz, welches 31 Procent Säure enthielt, gab 0,092 Wasser und 0,4631 Grm. Kohlensäure, entsprechend: 0,010207 Wasserstoff und 0,12805 Kohle, wobei das Fehlende: 0,17175 der Sauerstoffgehalt der Säure ist. Diese Zahlen verhalten sich wie die Gewichte von einem Atome eines jeden Elements.

wurde nun abgenommen und durch Verbrennung analysirt, mit den Vorsichtsmafsregeln, welche ich bei meiner Analyse des weinsauren Bleioxyds angegeben habe *). Es fand sich, dafs darin 100 Th. Citronensäure vereinigt waren mit 199,6 Th. Bleioxyd, statt mit 198,84, wie es der Rechnung nach seyn mufs, wenn $C^4 H^4 O^4$ ein Atom Citronensäure ist.

Bei Fortsetzung des Auswaschens fuhr auch das Durchgehende beständig fort, eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd zu fällen. Endlich zeigte sich das Salz bei einer Analyse aus 223 Th. Bleioxyd und 100 Th. Citronensäure bestehend. Der Versuch wurde nun abgebrochen, da es hinlänglich erwiesen war, dafs beim Waschen des neutralen citronensauren Bleioxyds eine schwache Lösung eines sauren Salzes gebildet wurde, während das auf dem Filtrum Zurückbleibende einen beständig zunehmenden Ueberschufs an Basis erhielt. Wie lange diefs so fortgehe, habe ich zu untersuchen unterlassen; allein das aus 100 Th. Säure und 223 Th. Bleioxyd bestehende Bleisalz röthet feuchtes Lackmuspapier, auf das man es gelegt hat, nach einer Weile noch sehr deutlich, dadurch, dafs das Wasser saures citronensaures Blei bildet, welches sich darin löst.

Setzt man eine Lösung von Citronensäure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein Niederschlag, der, nach gelindem Auswaschen, mehr Basis als das neutrale enthält. Mischt man in umgekehrter Ordnung eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd zur Citronensäure, so fällt ein saures Salz nieder, so lange noch Citronensäure in der Flüssigkeit enthalten ist; und ein Ueberschufs von zugesetztem Bleisalz verwandelt einen entsprechenden Theil des Niederschlags in neutrales Salz.

Setzt man zu einer Lösung von citronensaurem Na-

*) *Kongl. Vetensk. Acad. Handl. f. 1830, p. 51. (Ann. Bd. XIX (95) S. 307.)*

tron eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so löst sich anfangs der entstandene Niederschlag beim Umschütteln wieder auf, und dieß dauert bis zu einem gewissen Punkt, wo der Niederschlag bleibend wird. Diese Löslichkeit beruht auf Bildung eines Doppelsalzes, das im Wasser löslich ist. So lange man das essigsaure Bleioxyd nicht im Ueberschuß hinzusetzt und mit dem Niederschlag digerirt, ist man nicht sicher, diesen frei von jenem Doppelsalz zu haben. Wäscht man nun den Niederschlag auf einem Filtrum, ohne ihn öfters umzurühren, so hat man nach oben zu ein basischeres Salz als in der Mitte, und wenn man das Gemenge trocknet, und, ohne es durch Reiben gleichförmig zu machen, analysirt, so findet man unter mehreren Analysen nicht zwei, die übereinstimmen. Ich erwähne dieses Umstandes, um zu zeigen, was sich bei meinen Versuchen ereignete, und was, als ich noch nicht die Ursache dieser Anomalien aufgefunden hatte, nicht wenig die Untersuchung erschwerte.

Ich versuchte nun, eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Citronensäure zu fällen, und den Niederschlag so lange mit Alkohol zu waschen, als dieser noch etwas Bleisalz aufzulösen schien. Ich erhielt nun ein citronensaures Bleioxyd, worin 100 Th. Säure mit 185,36 Th. Bleioxyd verbunden waren, was, mehr als bei irgend einer der zuvor angestellten Bereitungsversuche, mit der Zusammensetzung eines neutralen Salzes übereinstimmt.

Da indess kein Versuch zur Bereitung dieses neutralen citronensauren Bleies so glücken wollte, daß daraus ein sicheres Resultat in Betreff des Atomengewichts der Citronensäure hergeleitet werden konnte, so beschloß ich, die Extreme der Verbindungen dieser Säure mit dem Bleioxyd zu untersuchen.

Saures citronensaures Bleioxyd. Eine siedende Lösung von Citronensäure in Wasser wurde mit einer ebenfalls siedendheißen Lösung von essigsaurem Bleioxyd nach

und nach in kleinen Portionen vermischt. Der anfänglich entstandene Niederschlag löste sich bald auf, und nachdem mit dem Zusatz des Bleioxyds fortgefahren worden war, bis der Niederschlag beständig zu werden anfang, wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und langsam erkalten gelassen, wobei ein Salz in körnigen Krystallblättchen anschofs.

Eine andere Bereitung desselben Salzes ist folgende. Citronensaures Bleioxyd wird, bis zur Sättigung, in sehr verdünnter, siedendheifser Salpetersäure aufgelöst und erkalten gelassen, wobei das saure Salz anschiefst. Kocht man die Mutterlauge auf's Neue mit citronensaurem Bleioxyd, und giefst sie dann auf die zuvor gebildeten Krystalle, so nehmen diese, besonders wenn die Abkühlung der Flüssigkeit nicht zu rasch geschieht, an Gröfse zu. Diefs kann man beliebig oft wiederholen; auch wurde auf diese Weise das Salz in grofser Menge erhalten.

Man erhält es auch, wenn man das neutrale Salz mit einer Lösung von Citronensäure digerirt, welche dabei eine kleine Portion des Bleisalzes auflöst, und beim Erkalten auskrystallisiren läfst.

Dieses Salz wird beim Waschen mit Wasser allmählig zersetzt; dagegen löst es sich leicht und ohne Trübung in ätzendem Ammoniak. Diese Lösung gelatinirt bei freiwilliger Verdunstung und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, ringsum welche an dem Rande sich weifse Efflorescenzen bilden. Diese Masse löst sich in Wasser mit Hinterlassung eines Bleisalzes, welches beim Umrühren der Flüssigkeit flimmert, wie saures mangansaures Natron in einer Seifenlösung. Dieses Salz enthält Ammoniak.

Das saure Salz verliert durch Trocknen bei 120° C. nichts an Gewicht. In einem offenen Porzellantiegel gebrannt, backt es zusammen und schwillt auf, ohne braun zu werden. Dieses Aufblähen findet etwa bei 180° C. statt. Nach der Verbrennung bleibt ein Rück-

stand, der 50 bis 51 Procent vom Gewicht beträgt, und meistens aus reducirtem Blei besteht. Nach Verwandlung dieses Rückstands, durch Rösten, in Oxyd, fand sich, bei mehreren Versuchen, dafs das Salz 53,49 bis 53,76 Proc. Bleioxyd enthielt.

Berechnet man hienach die Zusammensetzung nach der Proportion, dafs sich das Gewicht des gefundenen Bleioxyds zum Gewicht des zerlegten Salzes verhalte, wie das Gewicht eines Atoms Bleioxyd zum Gewicht eines Atoms von diesem Salze, so ergibt sich letztes im Minimo zu 2596,1 und im Maximo zu 2609,1. Nach Abzug des Gewichts von einem Atom Bleioxyd, bleibt im ersten Fall 1199,4, im letzteren 1212,6 für das Atomgewicht der Citronensäure mit oder ohne Wasser. Von dem Atomengewicht der Citronensäure, betrachtet als $C^4 H^4 O^4 = 730,709$, ist diese Zahl kein Multiplum. Nimmt man aber an, wie es fast ohne Ausnahme der Fall ist bei sauren Salzen organischer Säuren, dafs das Salz ein Atom Wasser enthalte, und zieht dieses von jenen Zahlen ab, so bleibt 1086,94 und 1100,12, was sehr nahe das, zwischen diese beiden Zahlen fallende, Gewicht von $1\frac{1}{2}$ Atomen Citronensäure $= 730,709 \times 1\frac{1}{2} = 1096,06$ ist.

Um diefs Verhalten thatsächlich nachzuweisen, wurden 1,00 Th. des bei 100° C. getrockneten Salzes und 3,00 Th. Bleioxyd mit Wasser digerirt, eingetrocknet, und so lange bei 100° C. erhalten, bis das Gemenge nichts mehr an Gewicht verlor. Diefs wog nun 3,9522, hatte folglich 4,78 Procent Wasser verloren. Der Berechnung nach hätte es 4,32 Procent verlieren müssen; eine Abweichung, die leicht erklärlich ist.

Diefs Salz ist folglich so zusammengesetzt, dafs darin die Säure sechs Mal so viel, und das Wasser gleichviel Sauerstoff als das Bleioxyd enthält. Es bekäme also die Formel $Pb + C^6 H^6 O^6 + H$ oder $Pb^2 \bar{C}^3 + 2H$ und in der lateinischen Nomenclatur den Namen *Sesquicitras*.

Vergebens habe ich versucht, eine Verbindung von

Bleioxyd mit mehr Citronensäure hervorzubringen. Als die Flüssigkeit, nach HerauskrySTALLISIRUNG des vorhergehenden Salzes, der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, schloß allmählig nur Citronensäure an.

Basisch citronensaures Bleioxyd. Bekanntlich ist citronensaures Bleioxyd löslich in ätzendem Ammoniak. Bei meinen früheren Versuchen hielt ich diesen Umstand für hinderlich zur Erhaltung eines basischen Bleisalzes unter Mithülfe dieses Alkalis. Die Darstellung gelingt indeß leicht, wenn man ein noch feuchtes, bis zur beginnenden Basicität gewaschenes citronensaures Bleioxyd mit einer geringeren Menge mit Wasser verdünnten Aetzammoniaks behandelt, und zwar, damit das Gemenge keine Kohlensäure anziehe, in einer verkorkten Flasche. Nach 24stündiger Digestion bei 60° C. roch die Flüssigkeit noch stark nach Ammoniak, aber der größte Theil des Bleisalzes war ungelöst. Die Flüssigkeit, die eine Auflösung von einem basischen Doppelsalz in ätzendem Ammoniak war, wurde abgegossen, und das Ungelöste gewaschen, dann getrocknet, zuerst im Wasserbade und zuletzt in einem Strom von 100° warmer wasserfreier Luft. Das Verfahren dabei soll am Schluß dieser Abhandlung angeführt werden.

Es fand sich, daß 0,952 dieses Salzes enthielten 0,6791 Bleioxyd und 0,2729 Citronensäure. Der Sauerstoff des Bleioxyds ist 4,87, und der der Säure 14,94, aber $4,87 \times 3 = 14,61$. Da der Versuch mit wasserhaltiger Citronensäure zeigt, daß das basische citronensaure Bleioxyd nach dem Trocknen bei 100° C. kein Wasser enthält, so kann die Zusammensetzung dieses basischen Salzes durch $\text{Pb C}^3 \text{H}^3 \text{O}^3$, oder durch $4 \text{Pb} + 3 \bar{\text{C}}$ ausgedrückt werden, und es ist darin die Säure mit doppelt so viel Basis gesättigt als in dem eben erwähnten sauren Salz.

Noch ein anderes basisches Bleisalz erhielt ich, als ich ausgewaschenes, noch feuchtes citronensaures Bleioxyd

mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd ($\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$) übergoss und 12 Stunden lang in einem bedeckten Gefäße digerirte. Die darüberstehende Lösung reagirte alkalisch, und enthielt also basisch essigsaures Salz in Ueberschuß. Diefs basisch citronensaure Salz wurde abgeschieden, gewaschen, in einem 100° warmen Strome wasserfreier Luft getrocknet und analysirt. 1,607 Grm. desselben hinterließen 1,2472 Grm. Bleioxyd, hatten folglich enthalten 0,3598 Grm. Citronensäure, deren Sauerstoff beträgt 0,1968. Der Sauerstoff im Bleioxyd ist 0,08944, oder, mit einer sehr geringen Abweichung, die Hälfte von dem der Säure. Diefs Salz ist folglich $\text{Pb}^2\bar{\text{C}}$, und die Säure darin wird mit doppelt so vieler Basis gesättigt als im neutralen Salz.

Citronensaurer Baryt. Diefs Salz erhält man, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von krystallisirtem citronensauren Natron niederschlägt. Wenn die Lösungen nicht vollkommen neutral sind, sondern eine oder die andere freie Säure enthält, so fällt ein Salz mit Ueberschuß an Säure nieder. Diefs kann jedoch durch Digestion mit Barytwasser wieder auf neutrales Salz zurückgeführt werden.

Wenn citronensaurer Baryt an der Luft in gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, so enthält er chemisch gebundenes Wasser, welches er beim Trocknen in der Wärme verliert. Er entläßt vor 100° C. die Hälfte seines Wassers, aber die letzte Hälfte geht nicht eher fort, als bis man ihn anhaltend einem wasserfreien Luftstrom von 100° C. aussetzt.

1,00 Grm. dieses Salzes, gewogen nachdem es bei 16° C. an offener Luft getrocknet worden, verlor durch Trocknen bei 100° C. an fortgegangenem Wasser 12 Procent. Die rückständigen 0,88 Grm. wurden in einem Platintiegel verbrannt, darin der kohlen saure Baryt bis zur Weißhitze geglüht, und dessen fortgegangene Kohlen-

lensäure durch ein wenig kohlensauren Ammoniak ersetzt, so wie auch letzteres durch Eintrocknen bei gelindem Glühen wieder fortgetrieben. Das Salz wog nun 0,64 Grm. — Bei einem anderen Versuche wurden von 1,15 Grm. des wasserhaltigen, aber über Schwefelsäure unter einer Glasglocke bei 16° C. getrockneten Salzes 0,739 Grammen kohlensauren Baryts erhalten.

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Formel $\text{Ba}\bar{\text{C}} + 2\text{H}$, der zufolge das Salz enthalten muß 50,03 Baryt, 38,21 Citronensäure und 11,75 chemisch gebundenes Wasser.

Diese Versuche beweisen also, daß das Citronensäure-Atom besteht aus $\text{C}^+\text{H}^+\text{O}^+$, was ich hier mit $\bar{\text{C}}$ bezeichne, und daß folglich das Resultat, welches ich aus meinen älteren Versuchen zur Analyse dieser Säure gezogen habe, nicht fehlerhaft ist.

Saurer citronensaurer Baryt. Chlorbarium wird nicht von Citronensäure gefällt; wenn man aber zu dem siedendheissen Gemenge beider eine siedendheisse Lösung von citronensaurem Natron hinzusetzt, so lange als noch der zuerst entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, und das Ganze alsdann dem Erkalten überläßt, so setzt sich ein saures Salz in Gestalt eines krystallinischen leichten Pulvers ab. Dasselbe Salz erhält man, wenn eine verdünnte siedendheisse Lösung von Citronensäure mit einer Lösung von essigsaurem Baryt vermischt wird, bis der Niederschlag sich nicht mehr auflöst, dann filtrirt und abdunstet, wobei das Salz sich an der Oberfläche der Flüssigkeit absetzt und nach einiger Zeit zu Boden fällt. Gemengt mit viel neutralem Salze wird es erhalten, wenn man Citronensäure zu essigsaurem Baryt mischt. Endlich wird es auch erhalten, wenn man citronensauren Baryt mit Citronensäure in Ueberschuß behandelt, jedoch mit einem geringeren, als zu seiner Auflösung erfordert wird. Am sichersten erhält man es auch rein, wenn man die

Lösung mit viel kochendheißem Wasser verdünnt, wobei das saure Salz gelöst wird, und das möglicherweise zurückgebliebene neutrale Salz ungelöst bleibt; das saure Salz setzt sich bei Verdunstung der Lösung ab. Diefes Salz wird nicht beim Waschen zersetzt. An der Luft getrocknet, verliert es hernach, wenn es einem wasserfreien Luftstrom von 100° C. ausgesetzt wird, nur eine geringe Menge hygroskopischer Feuchtigkeit.

1,04 Grm. dieses, auf die oben angeführte Art getrockneten Salzes verbrannt, hinterließen 0,645 Grm. kohlensauren Baryts. Verhält sich dieses Gewicht zu 1,04 wie 1 Atom kohlensauren Baryts zu 1 At. von diesem Salze, so wiegt letzteres 1988,6.

0,9925 Grm. Salz gaben 0,618 Grm. kohlensauren Baryts. Nach diesem Versuch wiegt 1 At. Salz 1980,7.

Zieht man von diesen Zahlen das Gewicht von 1 Atom Baryterde, nämlich 956,88, ab, so bleibt im ersten Fall 1031,72, im letzteren 1023,82 für Citronensäure und Wasser. Diefes trifft mit keinem anderen annehmblichen Verhältniss zusammen, als mit dem, daß $1\frac{1}{4}$ Atom Citronensäure und 1 Atom Wasser mit dem Baryt verbunden sind. Das Gewicht einer solchen Verbindung ist 1025,66, und fällt zwischen die gefundenen Zahlen.

Da $1\frac{1}{4}$ Atome ein nicht ungewöhnliches Verhältniss sind, so hielt ich für nöthig zu beweisen, daß das Salz kein Gemenge sey von einem neutralen wasserfreien citronensauren Baryt und einem Sesquicitrat, wogegen auch die Darstellung desselben aus der aufgelösten Form zu sprechen scheint. Ich verbrannte 1 Grm. davon mit Kupferoxyd, und fing das Wasser auf, welches 0,208 wog. Der Rechnung nach hätten es 0,199 seyn müssen. Ein Gemenge von wasserfreiem Citrat und Sesquicitrat von gleicher Zusammensetzung mit jenem Bleisalz, und in solchem Verhältniss, daß es dieselbe Menge Basis wie dieses enthalten hätte, würde nur 0,175 gegeben haben.

Auch ein Versuch mit Bleioxyd und Wasser, auf die beim Sesquicitrat angeführte Weise angestellt, bestätigte, daß das in Rede stehende Barytsalz 1 Atom Wasser enthält. Die Zusammensetzung dieses Salzes kann also dargestellt werden durch die Formeln:

Es enthält 48,27 Baryt, 46,14 Säure und 5,59 Wasser. Sein Atomgewicht ist 1982,54. Die Säure darin enthält fünf Mal so viel Sauerstoff als die Basis.

Zur Bereitung eines Sesquicitrats von Baryterde habe ich keinen Weg aufgefunden. Wenn man die Lösung, aus der sich das vorhergehende Salz durch Verdunstung abgesetzt hat, weiter abdunstet, und, wenn sich aus der dickgewordenen Flüssigkeit nichts mehr absetzen will, bei gelinder Wärme eintrocknet, so bleibt eine farblose, durchsichtige, gummiähnliche Masse zurück, die ganz wie Cremor tartari schmeckt, und nicht undurchsichtig oder krystallinisch wird, auch wenn man versucht, sie bei einer so hohen Temperatur, bei der sie gelb wird, zu trocknen. Diefs Salz löst sich leicht wieder in Wasser; auch löst es sich in Ammoniak, und wenn man die Lösung verdunstet, so bildet sich ein unlösliches Salz, welches in der Flüssigkeit flimmert, wie saures margarinsaures Natron, und welches, außer citronensaurem Baryt, citronensaures Ammoniak enthält. Das gummiähnliche Salz scheint ein Bicitrat von Baryt zu seyn. Der Baryt giebt kein basisches Salz mit Citronensäure.

Citronensaure Kalkerde. Diefs Salz erhält man, wenn citronensaures Natron mit einer Lösung von Chlorcalcium gefällt wird. Der Niederschlag löst sich anfangs wieder auf, wird aber bald beständig. Setzt man das Chlorcalcium in großem Ueberschuß hinzu, so löst er sich auch wieder auf. Beim Verdunsten fällt wieder citronensaure Kalkerde nieder. Am besten ist es, die Salze in dem zu ihrer gegenseitigen Zersetzung erforderlichen

Verhältnisse zu vermischen, jedoch das Kalksalz in geringem Ueberschufs zu nehmen. Das gefällte Salz enthält 1 Atom chemisch gebundenen Wassers, welches es beim Trocknen in einem 100° C. warmen wasserfreien Luftstrom verliert. Das wasserfreie Salz wurde durch Verbrennung analysirt, und die zurückbleibende Kalkerde in schwefelsaures Salz verwandelt. 1,382 Grm. citronensauren Kalks gaben 1,088 Grm. schwefelsauren. Das hienach berechnete Atomgewicht des Salzes ist 1088,8. Nach der Formel CaC ist es 1086,73.

Löst man citronensauren Kalk bis zur vollständigen Sättigung in verdünnter, siedendheifser Citronensäure, und verdunstet die Flüssigkeit, so setzen sich nach hinlänglicher Concentration blättrige Krystalle eines sauren Salzes ab, welches beim Waschen zersetzt wird. Der dann zurückbleibende, auch bei Digestion mit Citronensäure sich nicht lösende, Theil hat eine analoge Zusammensetzung, wie das saure Barytsalz. Bei 100° C. verliert er die Hälfte seines Wassers, und verwandelt sich dadurch in $2\text{CaC}^5\text{H}^5\text{O}^5 + \text{H}$.

Die Citronensäure giebt mit der Kalkerde ein in Wasser leicht lösliches saures Salz, welches zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet, die indess bei vollständiger Austrocknung weifs wird und ganz durch krystallisirt. Diefs Salz scheint ein Bicitrat zu seyn, dagegen das, welches aus dessen concentrirter Lösung anschiefst und vom Wasser zerlegt wird, ein Sesquicitrat. Doch habe ich hierüber keine Versuche angestellt.

Citronensaures Natron. Diefs Salz krystallisirt träge aus einer sehr concentrirten Auflösung, welche man dem freiwilligen Verdunsten aussetzt. Es ist an der Luft unveränderlich, hat einen angenehmen salzartigen Geschmack und löst sich sehr langsam in Wasser, so dafs man es sehr wohl, ohne grofsen Verlust, von der Mutterlauge durch Abspülen befreien kann. In einem wasserfreien Luftstrom bis 100° C. erhitzt, verliert es $17\frac{1}{2}$ Procent

am Gewicht. Zu dieser Bestimmung wurde das Salz sowohl in Krystallen, als auch in feinem, zuvor bei 16° C. unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure getrocknetem Pulver angewandt. Bei dem Verluste dieses Wassers verändert das Salz sein Ansehen wenig, und es bleibt durchscheinend. War es pulverförmig, so backt es bei 100° C. zu einem Klumpen zusammen, der am Rande undurchsichtig, gegen die Mitte hin aber durchscheinend ist. Löst man das Salz in wenig Wasser, und verdunstet es im Wasserbade, bis es so viel Wasser verloren hat, als es in dieser Temperatur missen kann, so ist das Zurückbleibende fast ganz durchsichtig. Es verliert sodann nichts mehr bei einer bis 110° C. steigenden Temperatur. Das zu meinen Versuchen angewandte citronensaure Natron war bei jeder einzelnen Analyse das Product einer besonderen Bereitung; sogar habe ich zu seiner Bereitung die Citronensäure in den beiden Modificationen ihres Wassergehalts angewandt, allein das Resultat blieb immer vollkommen einerlei und beständig.

Die Analyse geschah auf folgende Weise. Nachdem das Salz in einem wasserfreien, bis 100° erhitzten Luftstrom nichts mehr verlor, wurde es gewägt, verbrannt, das Alkali an Salzsäure gebunden, die Flüssigkeit filtrirt, der kohlige Rückstand gewaschen, das Durchgegangene in einem Platintiegel im Wasserbade bis zur Trockne eingedunstet, und der Rückstand bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit erhitzt.

1,286 Grm. citronensauren Natrons gaben 0,7655 Grm. Chlornatrium. Darnach berechnet wiegt das Atom des Salzes 1232,33.

2 Grm. wasserhaltigen Salzes verloren, in wasserfreiem Luftstrom bei 100° C. getrocknet, 0,35 Grm. Die rückständigen 1,65 Grm. gaben 0,981 Grm. Chlornatrium. Hieraus ist das Atomengewicht = 1233,8. Ich halte es für überflüssig, mehre Analysen anzuführen, weil sie alle auf die befriedigendste Weise übereinstimmen.

Wenn man von des Salzes Atomgewicht das des Natrons $= 390,897$ abzieht, bleibt $842,903$, welches das Atomgewicht von 1 Atom Citronensäure mit 1 At. Wasser ist ($730,709 + 112,479 = 843,186$). Das Salz ist folglich: $\text{Na}\bar{\text{C}} + \text{H}$, und sein Atomgewicht, der Rechnung nach, $= 1234,06$.

Um die Gegenwart des Wassers zu erweisen, wurde das Salz in einer Vorrichtung, die am Schlusse dieser Abhandlung beschrieben werden soll, bis zu höheren Wärmegraden als 100° C. erhitzt. Ich fand dabei, daß das Salz sehr wohl eine Temperatur von 200° C. erträgt, ohne braun oder gelb zu werden. $1,65$ Grm. trocknen Salzes, d. h. $\text{Na}\bar{\text{C}} + \text{H}$, verminderten ihr Gewicht dabei bis $1,442$; wobei die Masse ihre Halbdurchsichtigkeit verlor und milchweiß wurde, fast aussehend wie ein fatiscirtes Salz. Bei Wiederauflösung im Wasser, die vollkommen und farblos geschah, Eintrocknung im Wasserbade und Erhitzung bis zu 109° C. , gab es genau $1,65$ Grm. Salz wieder.

Dieser Verlust ist größer als, er, der Rechnung nach, von 1 Atom Wasser seyn müßte. Diefes veranlaßte eine Menge Versuche, bei welchen 100 Th. des trocknen Salzes an Gewicht verloren: $12,12$, $12,30$, $12,38$ und $12,5$.

Hier das Detail eines dieser Versuche: $1,5233$ Grm. lufttrocknen Pulvers von citronensaurem Natron wurde in einem wasserfreien Luftstrom bei 100° C. getrocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verlor. Der Rückstand wog $1,255$. Der Verlust $0,2683$ entspricht $17,6$ Procent an fortgegangenem Krystallwasser. Diese $1,255$ wurden bis 165° C. erhitzt und eine halbe Stunde lang in dieser Temperatur erhalten. Sie wogen nun $1,103$. Darauf wurden sie fast eben so lang in der Temperatur 190° C. erhalten. Sie wogen nun $1,101$. Bei 200° C. besaßen sie dasselbe Gewicht; eben so bei 230° C. Nach Erhitzung bei 255° wog das Salz aber nur $1,0995$, sah graulich aus, und löste sich mit gelber Farbe in Was-

ser. Bei freiwilliger Verdunstung setzte sich ein dunkelbraunes Pulver in geringer Menge ab, die Farbe verschwand beinah, und es schloß ein farbloses Salz in der gewöhnlichen Form des citronensauren Natrons an.

In diesem Versuch hatte also das bei 100° C. getrocknete Salz bei 190° C. noch 0,154 oder 12,296 Procent Wasser verloren, welche es bei Wiederauflösung in Wasser abermals aufnahm. Aber dießs Wasser ist mehr als das Salz nach der Formel $\text{Na}\bar{\text{C}}+\text{H}$ enthält, denn hiernach beträgt der Wassergehalt nur 9,114 Proc. Es ist bemerkenswerth, daß selbst das Wasser, welches bei 100° C. fortgeht, eine analoge Abweichung zeigt. Verglichen mit der im Salze befindlichen Natron-Menge, beträgt es nämlich mehr als zwei und weniger als drittehalb Atome. Da 100 Th. Salz verlieren 17,5 Th. Wasser und hinterlassen 82,5 Th., so findet man durch eine leichte Rechnung, daß ein Atom des bei 100° C. getrockneten Salzes vereinigt war mit 261,77 Wasser, was genau $2\frac{1}{3}$ Atome ist.

Das bei 190° C. fortgehende Wasser, bis auf ein Hundertel zu 12,30 auf 100 Salz angenommen, macht einen ähnlichen Bruch von der Atomenzahl des Wassers aus; denn $100 : 12,30 = 1234,06 : 151,63$, was $1\frac{1}{3}$ Atome ist (die genauere Zahl wäre 149,97).

Diese Drittel vermag ich nicht zu erklären; da sie sich aber beständig einstellen, so können sie nicht von zufälligen Unrichtigkeiten meiner Versuche herrühren. Gewiß giebt es eine längst bekannte Verbindung von 1 Atom Citronensäure mit $1\frac{1}{3}$ At. Wasser; aber man sieht nicht ein, wie deren Daseyn zur Erklärung der hier sich zeigenden Anomalien dienen kann. Wollte man auch dabei die Citronensäure als ganz unbekannt ansehen, so giebt dießs dennoch keine Hoffnung zur Erklärung dieses Bruchs, der aus dem Atomengewicht des Natrons berechnet ist.

Diese Eigenschaft, bei höherer Temperatur mehr Was-

ser abzugeben als darin enthalten zu seyn scheint, kommt nicht allein dem Natronsaltz zu, sondern scheint eine allgemeine Eigenschaft aller citronensauren Salze zu seyn. Auf eine noch interessantere Weise, als beim Natronsaltz, zeigt sie sich beim Barytsaltz, weil dieses bei 100° C. alles in ihm befindliche Wasser verliert.

1,539 Grm. neutralen wasserhaltigen citronensauren Baryts, welcher bei 16° C. in einer Glasglocke 16 Stunden lang über Schwefelsäure gestanden hatte, wurde bis 150° C. erhitzt. Er wog nun 1,355, hatte also 0,184 verloren, was um 0,003 den Gehalt an Krystallwasser übersteigt, der, der Rechnung nach, nur 0,181 beträgt. Bei längerem Stehenlassen in dieser Temperatur wurde der Verlust nicht vergrößert. Als aber das Salz bis 190° C. erhitzt wurde, nahm sein Gewicht bis 1,325 ab; sein Verlust betrug also 0,03, der übrigens bei längerer Fortsetzung dieser Temperatur nicht vermehrt wurde. Da wir zuvor gesehen, daß das Barytsaltz 2 Atome chemisch gebundenen Wassers enthält, und 0,03 ein Sechstel von 0,181 (mit einer, für die angewandte Quantität kaum wägbaren Abweichung) ist, so erhellt deutlich, daß auch hier, bei der höheren Temperatur, aus dem neutralen Barytsaltz $\frac{1}{3}$ Atom Wasser, das zuvor nicht darin enthalten war, fortgegangen ist.

Als das Salz hierauf mit Wasser übergossen, und dann bei einer, wenige Grade über 100° hinausgehenden Temperatur getrocknet wurde, erhielt ich wieder 1,355 Gramm, und das Salz war wieder in citronensaures verwandelt.

Ich versuchte nun, wie das Sesquicitrat von Bleioxyd sich unter gleichen Umständen verhalten würde. Es wurde in kleinen Krystallen eingelegt. Als 2,1 Grm., nach halbstündigem Verweilen in der Temperatur 100° C., 0,01 verloren hatten, sahen sie noch ganz unverändert aus, nur schienen sie in Masse etwas gelb. Bei 186° waren sie aufgeschwollen, gelblich, und brenzlich riechend. Sie

hatten 0,199 an Gewicht verloren. Nach Zersetzung mit Schwefelsäure gaben sie, aufser einer geringen Menge gefärbter Erzeugnisse aus zersetzter Citronensäure, die Citronensäure krystallisirt und meist unzersetzt wieder.

Ganz deutlich ist, dafs bei dieser Gelegenheit das Wasser entweder auf Kosten der Säure oder auf Kosten des Sauerstoffs der Base und des der Säure gebildet wird, und dafs, wenn wieder Wasser hinzukommt, ein entsprechender Theil davon zersetzt wird, und seine Elemente als solche in das neugebildete citronensaure Salz eingehen. Weshalb aber hiebei sich nur $\frac{2}{3}$ Atome Wasserstoff und $\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff zu Wasser vereinigen, das läfst sich nicht einsehen. Es mufs klar seyn, dafs das, was alsdann von der Säure zurückbleibt, nämlich $C^4H^3\frac{1}{2}O^{\frac{3}{2}}$, nicht mehr einen einfachen Körper ausmachen kann, sondern dafs der Rückstand des Salzes angesehen werden mufs als bestehend zum wenigsten aus zwei Salzen, entweder einem Haloïdsalze und unzersetztem citronensauren Salze, oder einem Natronsalze mit zwei Säuren, welche das Wasser wieder in citronensaures Natron verwandelt.

Solche Umsetzungen gehen möglicherweise oft mit organischen Stoffen vor, und vielleicht beruht auf ihnen das Lebens-Phänomen; aber es fehlt die Gelegenheit zu bemerken, wann sie vor sich gehen. Vielleicht ist der hier bei den citronensauren Salzen beobachtete Fall auch bei mehreren anderen Salzen anzutreffen. Die von Braconnot beschriebene, mit der Weinsäure isomerische Säure *), welche durch starke, aber nicht bis zur Destillation getriebene Erhitzung der Weinsäure gebildet wird, und anfangs von dieser Säure sehr verschieden ist, allmählig aber sich wieder in dieselbe verwandelt, sowohl für sich selbst als verbunden mit Basen, beruht vielleicht nur auf dem Umstand, dafs der verlorene Wasser- und Sauerstoff wieder aus dem Wasser aufgenommen wurden. Bra-

*) Annalen, Bd. XXVI (102) S. 322.

connot hat zwar diese Säure isomerisch mit der Weinsteinsäure genannt; da es aber nicht in Folge einer Analyse geschehen ist, die deren isomerische Natur bewiesen hätte, so könnte es möglich seyn, daß dieß Prädicat hier unrecht angewandt worden wäre.

Die Citronensäure giebt mit Natron zwei saure Salze. Das Sesquicitrat wird gebildet, wenn man das Gewicht von 1 At. citronensauren Natrons mit dem Gewicht von $\frac{1}{2}$ Atom wasserhaltiger Citronensäure vermischt und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überläßt. Es schießt fast durch seine ganze Masse in zarten prismatischen Krystallen an, welche sich an der Luft nicht verändern. Es schmeckt angenehm sauer. Das Bicitrat erhält man, wenn 1 Atom citronensauren Natrons mit 1 Atom wasserhaltiger Citronensäure vermischt und dann abgedunstet werden. Es bildet eine gummiähnliche durchsichtige Masse, welche Sprünge bekommt, in welcher aber bei fortgesetzter gelinder Erhitzung sich Krystallisationspunkte bilden, welche herauswachsen, bis die ganze Masse zu einem an der Luft unveränderlichen Salze angeschossen ist. Dieß Salz ist bis zu einem gewissen Grad löslich in Alkohol. Eine beim Sieden gesättigte Lösung setzt beim Erkalten etwas Salz krystallinisch ab. Das Zurückgebliebene wird nach dem Verdunsten gummiähnlich.

Kali giebt ähnliche Salze wie das Natron

Lithion giebt ein neutrales Salz, welches nicht anschießt, und in der Wärme zu einer farblosen, durchsichtigen, harten Masse eintrocknet. Die sauren Salze desselben können nicht krystallisirt erhalten werden.

Wasserhaltige Citronensäure Das Verhalten der Citronensäure zum Wasser, wie es meine früheren Versuche angeben, zeigt eine Abweichung von dem gewöhnlichen Verhalten anderer Säuren, die nämlich, daß in der krystallisirten Säure die trockne Säure drei Mal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält, während in den neutralen citronensauren Salzen der Sauerstoff der Säure

das Vierfache von dem der Basis ist. Es ist diese Verbindung, in welcher man ein Atom Säure als verbunden mit $1\frac{1}{3}$ Atom Wasser ansehen kann. Bei einer gelinden Wärme verliert sie die Hälfte dieses Wassers, und es bleibt also eine Verbindung, in welcher der Sauerstoff der Säure das Sechsfache von dem des Wassers ist.

Dieses anomale Verhalten der Citronensäure hat durch Prout's Analyse der krystallisirten Citronensäure seine Bestätigung gefunden. Bei dieser Analyse fand er die relativen Mengen von Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff $= C^3 H^5 O^4$, was ganz dasselbe ist wie $C^3 H^3 O^3 + H$. Der Vergleich der Prout'schen Analyse mit den Angaben der Formel liefert folgendes Resultat:

	Prout.	Formel.
Kohle	34,28	34,77
Wasserstoff	3,76	4,56
Sauerstoff	60,96	60,65.

Ich wäre also sicherlich nicht an die Untersuchung des Verhaltens der Citronensäure zum Wasser gegangen, wenn nicht Leopold Gmelin in seinem vortrefflichen Handbuch der Chemie (3. Auflage, Bd. II S. 86) angeführt hätte, dafs, nach seinen Versuchen, die krystallisirte Citronensäure weder undurchsichtig werde, noch etwas an Gewicht verliere, wenn man sie auch mehrere Tage bei $+100^\circ$ C. erhalte. Der Widerspruch dieser Angabe eines so zuverlässigen Chemikers mit meiner eigenen Erfahrung, veranlafste mich, diesen Gegenstand aufs Neue zu prüfen.

Das von mir angegebene Verhalten wurde an Citronensäure-Krystallen beobachtet, von denen ich noch eine Quantität besafs. Ich verschaffte mir eine andere Citronensäure von einem Droguisten, und versuchte auch diese. Sie verlor, als sie in Pulverform 24 Stunden lang an der Luft getrocknet wurde, zuerst einige Zeit bei 40° C. und sodann bei 100° C., 8,5 Proc. an Gewicht; das Pulver

sah aufgeschwollen aus, und glich dem Mehle eines fatescirten Salzes. Als sie sogleich der Temperatur 100° C. ausgesetzt wurde, schmolz sie in der Mitte und wurde sodann durchscheinend, erlitt aber denselben Gewichtsverlust. Vermischt mit dem Doppelten ihres Gewichts an Bleioxyd, übergossen mit Wasser, längere Zeit damit digerirt, endlich eingetrocknet und in einem wasserfreien Luftstrom auf 100° C. erhalten, so lange, bis sie nichts an Gewicht mehr verlor, hatte sie noch andere 8,5 Procent Wasser ausgegeben.

Zur Gegenprobe wurde das Gewicht von 1 Atom $C^3H^3O^3 + H$ abgewogen und mit dem Gewicht von einem Atom frisch geglühten kohlen sauren Natrons vereinigt. Diefs gab ein ganz neutrales Salz. Ich löste diese Säure in Wasser, so lange dieses bei 100° noch etwas von ihr aufnahm, und liefs dann die gesättigte Lösung langsam erkalten, an einer Stelle, deren Temperatur endlich $+4^{\circ}$ C. ward. Die Krystalle, welche sie hierbei bildeten, wurden herausgenommen und abtröpfeln gelassen. Sie waren nicht durchsichtig, sondern blofs durchscheinend und so in einander gewachsen, dafs selbst einzelne Krystalle davon ein Aggregat von hervorspringenden Krystallkanten, deren Flächen alle durchschnitten waren, darstellten. Das Pulver dieser Krystalle, bei 16° an offener Luft getrocknet und sodann bis 100° erhitzt, veränderte weder sein Ansehen, noch verlor es mehr als ein Paar Tausentel an Gewicht. Als diefs sodann vorsichtig stärker erhitzt wurde, schmolz es ohne alle Art von Kochen oder Blasenbildung; die geschmolzene Masse war farblos und so vollkommen durchsichtig, dafs sie nach dem Erkalten einem Glase glich. Durch das Schmelzen hatte sie nicht mehr als $\frac{2}{3}$ Procent an Gewicht verloren. Sie löste sich wieder farblos in Wasser auf.

Eine andere Portion derselben Säure wurde mit Bleioxyd und Wasser vermischt; nach Vertreibung des Wassers fand sich, dafs sie 14 Procent am Gewicht ver-

loren hatte. Diefs stimmt nahe mit HC überein, denn diese Formel setzt 13,34 Procent Wasser in der Säure voraus. Als diese Krystalle nach abgewägtem Atomenverhältnifs mit kohlensaurem Natron gesättigt wurden, erhielt ich ein völlig neutrales Salz.

Es ist also klar, dafs die Citronensäure zwei Arten wasserhaltiger Krystalle bilden kann. Die eine entsteht, wenn eine bei 100° C. gesättigte Lösung im Wasser beim Erkalten anschiefst. Sie ist, übereinstimmend mit den neutralen Salzen der Citronensäure, so zusammengesetzt, dafs die Säure vier Mal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält, und verliert von diesem Wasser nichts durch Erhitzung. Es müssen diese Krystalle gewesen seyn, welche Leopold Gmelin zu seinen Versuchen angewandt hatte.

Die andere Art bildet sich bei freiwilliger Verdunstung einer Lösung von Citronensäure. Aus derselben Lösung, welche die eben angeführten Krystalle gegeben hat, erhält man späterhin durch freiwillige Verdunstung grofse durchsichtige und regelmässige Krystalle, von der Gestalt, welche Gmelin nach Brooke beschrieben hat. Diese verlieren, wie angeführt, durch Erhitzung bis 100° C., 8,5 Procent an Gewicht, und ihre Zusammensetzung entspricht vollkommen der des basischen Bleisalzes, welches man erhält, wenn citronensaures Bleioxyd durch kaustisches Ammoniak zersetzt wird. Die Verbindung, welche nach der Verwitterung dieser Krystalle zurückbleibt, ist dem Sesquicitrat proportional. Hiedurch kommen diese Verbindungen wieder in Uebereinstimmung mit den übrigen citronensauren Salzen.

Endlich mufs ich in Betreff dieser Salze hinzusetzen, dafs sie eine grofse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen haben, wodurch es geschieht, dafs sich viele Niederschläge bei Gegenwart von überschüssigem citronensauren Salz wieder auflösen. Ich habe indess keins dieser Doppelsalze untersucht.

Obgleich die Untersuchung, deren Resultate ich hier mitgetheilt habe, gewiß auf's Vollkommenste die Richtigkeit meiner älteren Angaben über die Zusammensetzung und das Atomengewicht der Citronensäure beweisen, so ist doch mit Allem diesen die Frage: *Wie ist die Citronensäure zusammengesetzt?* nicht so leicht ganz genügend zu beantworten.

Wir haben gesehen, daß Bleioxyd, Kalk- und Baryterde sich wirklich zu einem Atom vereinigen mit einem Atom einer Verbindung, die aus $C^4H^4O^4$ besteht, und wir als wasserfreie Citronensäure annehmen. Von diesen Salzen enthält das Bleisalz kein chemisch gebundenes Wasser, und die andern beiden verlieren das ihre bei 100° .

Beim Natronsalz dagegen sieht es aus, wie wenn die Säure nicht mehr dieselbe wäre, sondern $C^4H^6O^5$, weil dieß Salz in einer Temperatur, bei welcher neutrale Salze, und besonders die des Natrons, alles Krystallwasser verlieren, ein Atom Wasser zurückhält, und, wenn dieses fortgeht, auch Wasser mitfolgt, dessen Elemente deutlich Bestandtheile der Säure waren. Dabei kann der eine Theil des Wassers eben so gut ein Bestandtheil der Säure gewesen seyn als der andere, und es wäre möglich, daß die Säure, bei Abscheidung von dem Natron, ihre Bestandtheile auf eine mit dem stattfindenden Verhalten übereinstimmende Weise umgelegt hätte.

Wir haben ferner gesehen, daß aus der Verbindung $C^4H^4O^4 + H$ kein Wasser bei höherer Temperatur ausgeschieden werden kann, ohne daß nicht zugleich die Säure zersetzt wird; wogegen aus der Verbindung $C^6H^6O^6 + H^2$ die eine Hälfte des Wassers bei einer noch nicht bis 100° C. reichenden Temperatur fortgeht, so daß die Säure alsdann mit $\frac{1}{2}$ weniger Wasser als im ersten Fall verbunden ist. Es muß eine Ursache geben, weshalb im ersten Fall die Säure nicht ein Drittel ihres Wassers verliert, oder weshalb sie im letzteren dieß Drit-

tel nicht behält. Wäre die Säure, ihrer inneren Construction nach, wenn ich so sagen darf, eben so identisch als hinsichtlich der relativen Menge ihrer Bestandtheile, so scheint, es müßte auch bei gleicher Temperatur eine gleiche Menge Wasser zurückgehalten werden. Dieß geschieht aber nicht, und dieser Umstand scheint mir die Thatsache zu erklären, daß in den Verbindungen, welche in dem Vorhergehenden Sesquicitrate genannt wurden, eine Säure enthalten ist, die aus 6 Atomen von jedem Elemente besteht, wogegen die in den neutralen Salzen nur 4 At. jeden Elements einschließt. Man könnte hiedurch zu der Vermuthung geleitet werden, daß die Citronensäure mehre polymerische Verhältnisse bildete *), welche nach Umständen eben so leicht zu Stande kämen als in einander übergingen, so daß die Citronensäure z. B. Atomen bildete, zusammengesetzt aus 3, 4, 5 oder 6 Atomen eines jeden Elements. Daß die Anzahl der Atome der Elemente in der Citronensäure gleich ist, unterstützt diesen Umstand sehr, und macht, daß mit dieser Säure eine größere Anzahl polymerischer Verhältnisse möglich wird, als bei irgend einer anderen Pflanzensäure.

Inzwischen ist auch diese Vermuthung hinkend, denn sie erklärt nichts in Betreff der beim Natronsalz beobachteten Abweichung von den gewöhnlichen Regeln, auch nicht den Verlust von $\frac{1}{3}$ Atom Wasser, den neutrale citronensaure Salze bei stärkerer Erhitzung erleiden. Die richtige Theorie müßte doch zu erkennen geben, wie alle diese beobachteten Thatsachen mit Naturgesetzen in Uebereinstimmung zu bringen sind.

*) Da der Ausdruck: Polymerische Verhältnisse, noch wenig bekannt ist, so muß ich denselben erläutern. Er bezeichnet solche Fälle, wo Körper zusammengesetzt sind aus einer gleichen relativen, aber ungleichen absoluten Anzahl Atome derselben Elemente. Vergl. *Kongl. Vetensk Acad. Årsberätt. för de Phys. Vetensk. År. 1832, p. 66.* (Diese Ann. Bd. XXVI (320)).