Beendigung dieses Gegenstandes, welcher ihm einigermassen angehört, weil er die noch zu studirende Materie entdeckte.

(*Annales de chim. et de phys. mars 1833.*)

Ueber Schéele's künstliche Aepfelsäure

VON

M. R. T. Guérin Varry.

In einer Abhandlung über die Gummiarten, welche ich im November 1831 an dem Institut zu lesen die Ehre hatte, sprach ich meine Zweifel über die Identität der Schéele'schen künstlichen Aepfelsäure mit der aus den Vegetabilien aus. Damals hatte ich nur eine kleine Anzahl Versuche angestellt, allein sie erlaubten mir, die erstere Säure von allen andern bis jetzt bekannten zu unterscheiden. Ich habe mich seitdem mit neuen Untersuchungen über diesen Körper beschäftigt und lege die Resultate derselben hier vor.

Schéele ist der erste, welcher die Entstehung einer besondern Säure bemerkte, als er unter bestimmten Umständen Salpetersäure auf Gummi einwirken ließ; er nannte sie Aepfelsäure. Fourcroy und Vauquelin unterstützten die Schlüsse des berühmten Schweden durch neue Versuche. Seit den Arbeiten dieser Chemiker wußte ich nicht, daß man irgend etwas zur Bestätigung der Identität dieser beiden Säuren publicirt hatte. Jedoch sagt Hr. Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie, Hr. Vogel habe gefunden, daß die mit Zucker und Salpetersäure dargestellte Säure nicht mit der Aepfelsäure aus den Vegetabilien identisch sey. Hr. Liebig spricht ebenfalls in seiner Arbeit über die Zusammensetzung der krystallisirbaren Aepfelsäure der Vegetabilien, von Versuchen des Hrn. Trommsdorff über ver-

schiedene mit dem Namen Aepfelsäure bezeichnete Substanzen und spricht den Wunsch aus, daß der deutsche Chemiker seine Versuche bekannt machen möchte; mir sind sie unbekannt *). In den meisten Lehrbüchern der Chemie findet man angegeben, daß durch die Wirkung der Salpetersäure auf Gummi, Zucker, Stärke und eine Menge anderer Substanzen die Bildung der Aepfelsäure veranlaßt werde.

Als im Jahre 1801 Fourcroy und Vauquelin ihre Versuche bekannt machten, war die Aepfelsäure noch nicht krystallisirt erhalten worden und die organische Chemie war nur so weit fortgeschritten, daß, als sie mehrere Eigenschaften fanden, die den beiden Säuren gemein waren, sie die eine mit der andern verwechselten, ohne die Analyse derselben gemacht zu haben. Aber jetzt, da man die Aepfelsäure der Vegetabilien krystallisirt erhalten hat und deren Eigenschaften vollkommen bekannt sind, hielt ich es für interessant die künstliche Säure, welche sich unter so vielen Umständen bildet, von neuem zu studiren.

Ehe ich zu meinen Versuchen übergehe, muß ich bemerken, daß die Salpetersäure deren ich mich bediente, ein specif. Gewicht von 1,339 bei 10° hatte und daß die Filter vor dem Gebrauche immer mit schwacher Salzsäure gewaschen wurden.

Hydroxalsäure **).

Bei der Analyse des neutralen Salzes, welches diese Säure mit dem Bleioxyd bildet, fand ich:

	Gefunden:	Atome:	Berechnet:
Sauerstoff	64,57	6	63,62
Kohlenstoff	31,35	4	32,42
Wasserstoff	4,08	6	3,96
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00

*) Vergl. die nachfolgende Abhandlung S. 36 ff.

**) So nennt der Verf. die sogen. künstliche Aepfelsäure. d. R.

Die Analyse eines aus 1 At. Säure und 2 At. Oxyd bestehenden Zinksalzes gab mir:

	Gefunden:	Atome:	
Sauerstoff	63,21	6	
Kohlenstoff	33,14	4	
Wasserstoff	3,65	6	
Das Mittel aus beiden Analysen ist:			
	Gefunden:	Atome:	Berechnet:
Sauerstoff	63,39	6	63,62
Kohlenstoff	32,25	4	32,42
Wasserstoff	3,86	6	3,96
	100,00		100,00

Die Aepfelsäure der Vegetabilien fand Hr. Liebig zusammengesetzt aus:

	Gefunden:	Atome:	Berechnet
Sauerstoff	55,879	5	55,888
Kohlenstoff	41,238	5	42,718
Wasserstoff	2,883	2	1,394
	100,000		100,000

Diese Analysen zeigen, wie sehr die künstliche Aepfelsäure in ihrer elementaren Zusammensetzung von der Aepfelsäure der Vegetabilien verschieden ist *).

Gleichgeltende Zusammensetzungen:

1.	4.
Wasserfreie Keesäure 2 At.	Ameisensäure . . . 1 At.
Wasserstoff . . . 6 »	Wasserstoff . . . 2 »
2.	5.
Krystallis. Keesäure . 1 At.	Wasserhaltige Weinsäure 1 At.
Kohlenstoff . . . 2 »	Sauerstoff . . . 1 »
3.	6.
Essigsäure . . . 1 At.	Öelbildendes Gas . . . 2 At.
Sauerstoff . . . 3 »	Kohlensäure . . . 2 »
	Wasser . . . 2 »
	Sauerstoff . . . 2 »

*) Die neueste Analyse der Aepfelsäure von Liebig s. Bd. V S. 145 dieser Annalen. d. R

Da man sich diese Säure als eine Verbindung von Klee-
säure mit Wasserstoff vorstellen kann, glaubte ich sie Hy-
droxalsäure (*Acide oxal hydrique*) nennen zu müssen.

100 Theile derselben neutralisiren eine Quantität Oxyd,
welche 10,603 Sauerstoff enthält, oder $\frac{1}{6}$ von dem der
Säure. Es war mir nicht möglich sie wasserfrei darzustellen.

Wasserhaltige Hydroxalsäure.

Zusammensetzung :

		Atome :	
Hydroxalsäure	94,35	2	1886,3816
Wasser	5,65	1	112,4796
	<hr/>		<hr/>
	100,00		1998,8612

Der Sauerstoff der Säure verhält sich zu dem des Was-
sers wie 12 : 1, welches Verhältniß das Doppelte von dem
des Sauerstoffs der Säure zu dem Sauerstoff der Base in den
neutralen Salzen ist. Man kann diese Säure als ein saures
Salz betrachten, in welchem das Wasser die Stelle der Basis
vertritt. Sie besitzt die Consistenz eines sehr dicken Syrups,
ist farblos, geruchlos und hat einen dem der Klee-
säure sehr ähnlichen Geschmack. Ihr spec. Gew. ist bei 20° — 1,416.
Sie löst sich in jedem Verhältniß in Wasser und in Alkohol;
in kaltem oder siedendem Aether ist sie sehr wenig löslich.
Terpentinöl löst sie in der Kälte nicht; sie erhält nur eine
mehr syrupartige Consistenz davon; siedendes löst nur sehr
wenig.

Sie ist sehr zerfließlich und wenn sie Wasser aus der
Luft angezogen hat, fällt ihr spec. Gewicht auf 1,375. Sie
siedet bei 105°. Der Verlust, welchen sie beim Erhitzen
mit trockenem Massikot erleidet, ist derselbe, gleichviel ob
der Massikot in der zur Sättigung der trocknen Säure genau
hinreichenden Menge oder im Ueberschuß genommen wurde.

Als ich diese wasserhaltige Säure in einem verschlosse-
nen Glase ruhig stehen liefs, setzten sich nach Verlauf eines

Monats Krystalle ab, welche in der Form den Krystallen der Klee-*säure* glichen, sich aber durch ihre übrigen Eigenschaften wesentlich von dieser Säure unterschieden; sie besaßen alle Eigenschaften der Hydroxalsäure. Ich halte sie für krystallisirte Hydroxalsäure, wage aber nicht mit Gewißheit dies auszusprechen, da die Quantität derselben zu einer Analyse nicht hinreichte.

Die wasserhaltige Hydroxalsäure bildet mit den salzfähigen Basen vollkommen charakterisirte Salze. Sie schlägt Kalk, Strontian- und Barytwasser nieder; der Niederschlag löst sich in einem geringen Ueberschuß der Säure wieder auf. Diese Eigenschaft hat sie mit der Weinsäure gemein, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, daß sie eine concentrirte Kalilösung oder die Lösung eines Kalisatzes nicht niederschlägt; mit der Aepfelsäure der Vegetabilien kann sie nicht verwechselt werden, weil diese keine Niederschläge mit obigen 3 Alkalien giebt. Basisch - essigsaures, neutrales essigsaures, salpetersaures Blei und salpetersaures Silber werden von dieser Säure in voluminösen ungefärbten Flocken niedergeschlagen. Zink und Eisen löst sie in der Kälte unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Auf Zinn wirkt sie weder in der Kälte noch in der Wärme.

Die Lösung, welche man erhält, wenn man diese Säure an feuchte Luft setzt, war nach 3 Monaten noch nicht verändert; die Temperatur wechselte dabei von 18° bis zu 25°; verdünnt man diese Lösung jedoch mit Wasser, so zersetzt sie sich schon nach einigen Tagen, indem sie sich mit Schimmel überzieht.

1 Thl. Hydroxalsäure brachte man mit 3 Thl. Salpetersäure in eine Flasche, welcher man nur eine sehr kleine Oeffnung ließ, und stellte das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur einen Monat lang hin, während welcher Zeit man es täglich schüttelte. Es entwickelte sich Stickoxydgas

und Kohlensäure, während sich viel vollkommen krystallisierte Kleesäure absetzt.

Mit Salpetersäure heiß behandelt verwandelt sie sich in wasserhaltige Kleesäure und Kohlensäure, wie sich dies aus der zweiten gleichgeltenden Zusammensetzung (siehe oben) leicht erklärt.

1 At. Hydroxalsäure = $(\ddot{C} + 3 \ddot{H}) + C^2$ und 1 At. Salpetersäure = $\ddot{N}$ geben 1 Atom wasserhaltige Kleesäure = $(\ddot{C} + 3 \ddot{H})$, 2 At. Kohlensäure = $2 \ddot{C}$, 1 At. Stickstoff = N und 1 At. Stickoxydgas = N . (? R.)

Dies sind die theoretischen Resultate. Der Versuch giebt wohl die angegebenen verschiedenen Producte, allein man erhält etwas mehr Kohlensäure als man nach der Theorie erhalten sollte, weil die Salpetersäure auch auf die Kleesäure wirkt. Um diesen Versuch anzustellen, mischt man 2 Thl. Salpetersäure mit 1 Thl. Hydroxalsäure und läßt das Gemisch in einem passenden Destillirapparate sehr gelinde sieden.

Erhitzt man die Hydroxalsäure mit 1 Thl. concentrirter, vorher mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure, so giebt sie Kohlensäure und schweflichte Säure.

Schwefelsäure und Braunstein verwandeln in gelinder Wärme die Hydroxalsäure in Ameisensäure, wie es die 4te gleichgeltende Zusammensetzung zeigt.

geben:

In eine mit tubulirter Vorlage versehene Retorte giebt man ein Gemisch von 1 Thl. Hydroxalsäure mit 1 Thl. Wasser, 2 Thl. gepulverten Braunstein und 2 Thl. eines Gemisches von $\frac{1}{2}$ Thl. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Thl. Wasser. Das Gemisch darf nur zum fünften, oder vierten Theil die Retorte anfüllen, weil sich dasselbe aufbläht. Man erhitzt langsam, bis die Flüssigkeit siedet. Man erhält eine saure farblose Flüssigkeit, welche manchmal einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch besitzt, den sie beim Sättigen mit kohlensaurem Natron und Destilliren des erhaltenen Salzes mit Schwefelsäure verliert. Diese Säure besitzt den Geruch nach Ameisen, mit Quecksilberoxyd gelinde erwärmt giebt sie Kohlensäure; ebenso mit salpetersaurem Silber und Quecksilber. Die Metalle werden dabei reduziert. Mit Kupferoxyd giebt sie ein blaugrünes, in sechsseitigen abgeglatteten Prismen krystallisirendes Salz.

Chlorwasserstoffsäure hat in der Kälte keine Wirkung auf die Hydroxalsäure; in der Wärme wird die Flüssigkeit gelb, ohne Gasentwicklung. Sie fängt bei 106° an gelb zu werden und wird verändert.

Erhitzt man sie in einem Destillations-Apparate, so bläht sie sich beträchtlich auf und giebt alle Destillations-Producte einer organischen nicht stickstoffhaltigen Substanz. Die in der Retorte zurückbleibende Kohle ist sehr voluminös und schwer einzuäschern.

Bereitung. Man giebt 1 Thl. arabisches Gummi mit 2 Thl., mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnter Salpetersäure in eine mit tubulirter Vorlage versehene Retorte, welche nur zum vierten Theil mit dem Gemisch angefüllt seyn darf. Man erwärmt gelinde, bis alles Gummi aufgelöst ist und nimmt das Feuer hinweg, sobald sich salpetriehte Dämpfe zeigen. Es erzeugt sich eine große Menge Stickoxydgas. Wenn keine mehr kömmt, läßt man die

Flüssigkeit eine Stunde lang kochen, verdünnt sie mit 4 Thl. Wasser, sättigt sie mit Ammoniak, und setzt eine Lösung von salpetersaurem Kalk zu, um die gleichzeitig in geringer Menge gebildete Klee- säure niederzuschlagen. Die rothgelbe Flüssigkeit wird filtrirt, mit essigsaurem Blei niedergeschlagen; der Niederschlag wird auf einem Filter so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird und endlich durch einen Strom dieses Gases, oder durch Schwefelsäure zerlegt.

Die so erhaltene Säure ist noch gelb gefärbt, man dampft sie deshalb in gelinder Wärme ab, sättigt sie mit Ammoniak und läßt krystallisiren. Die erhaltenen schwarzen Krystalle werden durch gereinigte Thierkohle entfärbt, die entfärbte Flüssigkeit durch essigsaures Blei niedergeschlagen u. s. w. wie oben.

Die so erhaltene saure Flüssigkeit dampft man bis beinahe zur Syrupconsistenz ein und beendigt das Abdampfen unter dem Recipienten einer Luftpumpe. Man darf das Abdampfen nicht zu weit treiben, sonst wird die Säure gelb und erleidet eine anfangende Zersetzung.

In diesem Zustande enthält der Rückstand 1 At. Wasser auf 2 At. Säure.

Zucker und Stärkmehl geben eine Säure, welche mit der aus dem Gummi vollkommen identisch ist; ich fand dies durch die Elementaranalyse dieser Säure bestätigt.

Von 1000 Thl. arabischen Gummis und 2000 Thl. Salpetersäure erhielt ich in maximo 2,6 Thl. Von 1000 Thl. Zucker und eben so viel Salpetersäure erhielt ich 3,5 Thl. und von Stärke 3,1 Thl. Hydroxalsäure.

Die Herren Thenard und Berzelius sprechen von mehreren anderen Substanzen, welche mit Salpetersäure erhitzt Aepfelsäure geben; es sind dies: Traub- u. u. Schwammzucker, Mannit, Pollenin, fette Oele u. s. w.; es ist wahr-

scheinlich, obgleich ich den Versuch nicht gemacht habe, daß sie dieselbe Säure geben, welche ich soeben beschrieb.

Hydroxalsäure Salze.

Saures hydroxalsaures Ammoniak.

Zusammensetzung:

Hydroxalsäure	89,49	2 Atome
Ammoniak	5,14	1 —
Wasser	5,37	1 —
<hr/>		
	100,00	

Es krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen schief zugespitzten Prismen, ist farblos, unveränderlich an der Luft und besitzt einen leicht sauren Geschmack. 100 Thl. Wasser lösen bei 15° 1,22 Thl. und bei 100° 24,35 Thl. auf. In siedendem Alkohol ist es löslich, nicht aber in kaltem. Bis auf 110° erhitzt färbt es sich unter anfangender Zersetzung gelb. Eine Auflösung dieses Salzes mit Ammoniak neutralisirt und an die Luft gesetzt, gab Krystalle von saurem Salz. Die Darstellung dieses Salzes habe ich schon oben bei der Darstellung der Hydroxalsäure angegeben.

Neutrales hydroxalsaures Ammoniak.

Ist sehr löslich und nicht krystallisirbar.

Hydroxalsaures Kali.

Neutrales. Wenn man die Hydroxalsäure mit doppelt kohlensaurem Kali neutralisirt und die Auflösung an der Luft stehen läßt, so krystallisirt ein neutral reagirendes Salz in schiefen, durchsichtigen Prismen mit rhombischer Basis heraus.

Saures. Wenn man anstatt die Säure vollkommen zu neutralisiren, einen sehr kleinen Ueberschuß derselben läßt, so erhält man ein Lakmus röthendes Salz in durchsichtigen nadelförmigen Prismen mit schiefer Basis.

Hydroxalsaures Natron.

Die Hydroxalsäure bildet mit dem Natron ein neutrales und ein saures Salz, welche beide nicht krystallisiren.

Hydroxalsaurer Baryt.

Neutraler. Wenn man concentrirte Lösungen von neutralem hydroxalsaurem Ammoniak oder Kali und von Chlorbaryum zusammenmischt, so bildet sich ein weißer, flockiger Niederschlag. Derselbe reagirt neutral, löst sich in kaltem Wasser auf; die Lösung abgedampft giebt nur Blättchen.

Saurer. Baryt in geringem Überschuss mit Hydroxalsäure zusammengebracht giebt beim freiwilligen Verdampfen einen trocknen gummiähnlichen Rückstand.

Hydroxalsaurer Strontian.

Das neutrale Salz wird wie das Barytsalz dargestellt und besitzt dieselben Eigenschaften. Das saure Salz krystallisirt in geraden durchsichtigen kreuzförmig gruppirten Prismen.

Hydroxalsaurer Kalk.

Die Darstellung des neutralen Salzes ist wie die des Barytsalzes; es ist in der Kälte wie in der Wärme sehr wenig löslich und krystallisirt nicht. Das saure Salz krystallisirt in viereckigen durchsichtigen Prismen.

Auderthalb - hydroxalsaures Zinkoxyd.

Zusammensetzung:

Hydroxalsäure	68,98	=	3 Atome.
Zinkoxyd	24,64	=	2 »
Wasser	6,38	=	2 »

100,00

Es stellt ein weißes, in kaltem Wasser unlösliches, in siedendem Wasser wenig lösliches Pulver dar. Die Lösung röthet wenig das Lakmuspapier. In seiner eignen Säure ist es löslich. Man stellt es durch Erwärmen mit Wasser ver-

dünnter Hydroxalsäure mit gekörntem Zink dar; es entwickelt sich viel Wasserstoffgas und das beschriebene saure Salz schlägt sich als weißes Pulver nieder.

Hydroxalsaures Bleioxyd.

Zusammensetzung:

Hydroxalsäure	40,34	1 Atom.
Bleioxyd	59,66	1 „
<hr/>		
	100,00	

Das hydroxalsaure Bleioxyd enthält kein Krystallwasser, ist ungefärbt, unlöslich in einem Ueberschuß der Säure, in Alkohol und kaltem Wasser. Siedendes Wasser löst eine geringe Menge, welche sich beim Erkalten desselben in kleinen Flitterchen wieder absetzt. Bei 120° fängt es an sich zu zersetzen und wird gelb, bei 135° hat man gelbe geschmolzene Kügelchen, bei 140° werden dieselben rothgelb und bei 150° endlich sind sie stark zersetzt. In einer Glasröhre bis zum Verkohlen erhitzt bleibt ein Rückstand, welcher noch heiß an die Luft gebracht glühende Kügelchen nebst Spuren eines dicken Dampfs giebt.

Mit Salpetersäure erhitzt entzündet es sich wie Pulver. Gießt man concentrirte Schwefelsäure auf das Salz, so entwickelt sich bei gelinder Wärme ein dem des süßen Weinöls ähnlicher Geruch, die Materie nimmt die Farbe der Weinhefe an und wenn man zu erhitzen fortfährt, so entwickelt sich schweflichte Säure.

Wirkung einiger Metalle und Metalloxyde auf die Hydroxalsäure.

Die Hydroxalsäure entwickelt mit Eisen Wasserstoffgas und bildet eine Salzlösung, welche beim Abdampfen einen gummiartigen Ueberzug hinterläßt. Sie löst das Kupfer, besser noch das Kupferoxyd auf; die blaue Lösung krystallisirte nicht. Quecksilberoxyd giebt mit dieser Säure ein wei-

ses, beinahe unlösliches, Lakmus röthendes Salz. Chromoxyd giebt damit ein sauer reagirendes Salz, welches in ungefärbten durchsichtigen Prismen mit schiefer Basis krystallisirt.

Schlussfolgerungen.

Die in dieser Abhandlung aufgezählten Thatsachen berechnen mich zu nachfolgenden Schlüssen :

1. Wenn man unter gewissen Umständen Salpetersäure auf Gummi, Zucker und Stärke wirken lässt, so bildet sich nicht, wie man seither glaubte, Aepfelsäure, sondern eine neue Säure, welche ich Hydroxalsäure (oder Oxal-Wasserstoffsäure R.) nenne und deren elementare Zusammensetzung und Eigenschaften sehr viel von denen der Aepfelsäure aus den Vegetabilien verschieden sind.

Da die Schleimsäure etwas weniger Sauerstoff enthält als die Hydroxalsäure, so muß die Bildung der letzteren sehr nahe auf die der ersteren folgen, wenn man Gummi mit Salpetersäure behandelt.

Es ist wahrscheinlich daß die Einwirkung der Salpetersäure auf Substanzen, wie Traubenzucker, Schwammzucker, Mannit u. s. w. ebenfalls die Bildung von Hydroxalsäure und nicht die der Aepfelsäure veranlaßt.

2. Man kann sich diese Säure zusammengesetzt denken aus 1 At. wasserhaltigster Kleeensäure und 2 At. Kohlenstoff, oder aus 1 At. Ameisensäure und 2 At. Wasserstoff.

3. Alles läßt glauben, daß die Krystalle, welche sich nach einem Monat aus Hydroxalsäure, die 2 At. Säure und 1 At. Wasser enthielt, absetzten, von derselben Natur sind wie die Säure.

4. Die Hydroxalsäure unterscheidet sich von allen bis jetzt bekannten Säuren dadurch, daß sie mit Kalk-, Baryt- und Strontian-Wasser einen in einem geringen Ueberschuß der Säure wieder auflöslchen Niederschlag giebt, während

sie eine concentrirte Lösung von Kali oder eines Kalisalzes nicht fällt.

(Ann. de chim. et de phys. Mars 1833.)

Zur Vervollständigung des Geschichtlichen über diese Säure geben wir hier die früheren Versuche von Trommsdorff in dessen Journ. Bd. 20 St. 2 S. 1 ff. i. Ausz. d. R.

Ueber die vermeintliche Aepfelsäure, welche bei der Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure erhalten wird

VON

J. B. Trommsdorff.

Sechs Unzen Zucker wurden mit eben so viel reiner Salpetersäure von 1,20 in einer geräumigen Retorte übergossen und gelinde erwärmt. Die Auflösung kam bald ins Sieden und entwickelte eine große Menge Salpetergas. Als dieses nachließ, wurde die Destillation beendigt, und die zurückbleibende gelbbraune Flüssigkeit mit gepulverter Kreide neutralisirt. Es wurde hierauf filtrirt, wobei eine kleine Menge oxalsaurer Kalk auf dem Filter blieb.

Zu der durchfiltrirten Flüssigkeit wurde nun so lange starker Alkohol gesetzt, als noch ein käseartiger Niederschlag erfolgte. Man ließ denselben absetzen, wusch ihn mehrmals mit Alkohol ab und sammelte ihn auf einem Filter. Getrocknet sah derselbe schmutzig weiß aus. Er wurde nun in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst, und die Auflösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Blei versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Die überstehende Flüssigkeit war fast ganz entfärbt; sie ward abgeseigt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser ausgewaschen