Die wirkliche Formel für die Brenzcitronensäure ist demnach $C^5H^4O^3$, und diese nimmt zum Hydrat H^2O auf, wie gewöhnlich.

Kann man nun aus dieser Zusammensetzung Einiges über die Bildung der Brenzcitronensäure schließen? Das wäre wohl zu vortheilhaft, so lange ein so wesentliches Product, als die zuvor erwähnte geistige Flüssigkeit noch nicht genau analysirt worden ist. Ich überlasse daher Hrn. Boullay die Beendigung dieses Gegenstandes, der gewissermaßen ihm angehört, da er die noch zu untersuchende Substanz entdeckt hat.

III. *Ueber die künstliche Aepfelsäure Scheele's; von Hrn. R. T. Guérin Varry.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. LII p. 318)

In einer Abhandlung über die Gummi-Arten, von der in dem nächstfolgenden Artikel das Wesentliche mitgetheilt werden wird, glaubte Hr. Guérin bereits an der Einreihung der künstlichen und der natürlichen Aepfelsäure zweifeln zu dürfen; zur Gewissheit wurde ihm dies aber erst durch die Versuche, deren Beschreibung den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes ausmachen. Das Hauptresultat dieser besteht nun darin, daß die künstliche Aepfelsäure Scheele's eine von der natürlichen verschiedene, eigenthümliche Säure ist, von solcher Zusammensetzung, daß sie sich als eine Verbindung von Oxalsäure und Wasserstoff betrachten läßt. Er nennt sie daher *acide oxalhydrique*, was für das Folgende durch *Hydroxalsäure* (Kleewasserstoffsäure) wieder gegeben seyn mag.

Bereitung der Säure. Man übergieße 1 Th. Mimosengummi mit 2 Th. einer mit der Hälfte ihres Ge-

wichts an Wasser verdünnten Salpetersäure in einer Retorte, welche das vierfache Volum des Gemenges faßt und mit einer tubulirten Vorlage versehen ist. Man erhitze das Ganze gelinde bis das Gummi gelöst ist, und hebe es beim Erscheinen salpetriger Dämpfe vom Feuer. Nach Aufhören der Entwicklung von Salpetergas, die beträchtlich ist, halte man die Flüssigkeit eine Stunde lang im Sieden, verdünne sie mit dem vierfachen Gewichte Wasser, neutralisire sie vollkommen durch Ammoniak, und fälle die Oxalsäure, die sich fast immer in geringer Menge gebildet hat, durch salpetersauren Kalk. Die röthlich gelbe Flüssigkeit filtrire man nun, fälle sie durch essigsaures Blei, bringe den Niederschlag auf ein Filtrum, wasche ihn so lange, bis das Abgelaufene nicht mehr durch Schwefelwasserstoffgas geschwärzt wird, und zersetze ihn darauf durch Schwefelsäure, die mit dem sechsfachen Gewicht an Wasser verdünnt ist.

Die so erhaltene Säure ist gelb; man dampfe sie bei gelinder Wärme ein, neutralisire sie, nach hinreichender Concentration, durch Ammoniak, und fahre mit dem Abdampfen bis zum beginnenden Anschiefen fort. Die erhaltenen, schwarz ausschenden Krystalle entfärbe man durch gereinigte Thierkohle, fälle die entfärbte Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd und behandle den Niederschlag wie zuvor. Die erhaltene Flüssigkeit dampfe man nun in der Wärme bis zur Syrupsconsistenz, und dann, unter der Luftpumpe, bis zur Trockne. Die Abdampfung darf nicht zu weit getrieben werden, denn es tritt ein Punkt ein, wo sie gelb und zersetzt wird.

In diesem Zustand enthält die Säure auf zwei Atome ein Atom Wasser. 1000 Th. Arabin *) mit 2000 Th. Salpetersäure behandelt, geben im Maximo 2,8 Th. Hydroxalsäure. 1000 Th. Zucker mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure liefern im Maximo 3,5 Th., Stärkmehl dagegen 3,1 Th. einer der Hydroxalsäure vollkommen glei-

*) Man sehe den folgenden Aufsatz.

chen Säure. Wahrscheinlich ist es auch diese Säure, welche man nach Thénard und Berzelius erhält, wenn Traubenzucker, Mannazucker, Schwammzucker, Pollenin, fette Oele etc. mit Salpetersäure behandelt werden. Die besondere Säure, welche man nach Berzelius bekommt, wenn man Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Zucker einwirken läßt, konnte Hr. G. nicht erhalten. Er liefs 1 Th. Zucker mit 1 Th. rauchender durch ein gleiches Gewicht Wasser verdünnter Salpetersäure stehen, und digerirte einmal vier Tage lang und ein anderes Mal einen Monat hindurch, konnte aber keine Spur von jener eigenthümlichen Säure auffinden, nur war die Lösung gelblich.

Eigenschaften der Hydroxalsäure. Sie hat die Consistenz eines dicken Syrups, bei 20° C. die Dichte 1,416, ist farb- und geruchlos, schmeckt sehr wie Oxalsäure, ist an der Luft sehr zerfließlich, und kommt dadurch auf die Dichte 1,375 herab, siedet bei 105° C., löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, sehr wenig in Aether, selbst siedendem, auch in Terpenthinöl selbst beim Sieden nur höchst unbedeutend. Mit trockenem Bleioxyd erhitzt, dieses sey in Ueberschuß oder gerade zur Sättigung hinreichend, verliert sie immer gleichviel Wasser.

Diese wasserhaltige Säure, in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel einen Monat stehen gelassen, setzte Krystalle ab, die, hinsichtlich der Form, der Oxalsäure ähnlich waren, in ihren Eigenschaften aber von dieser gänzlich abwichen. Wahrscheinlich waren sie Hydroxalsäure, da sie alle Eigenschaften derselben besaßen.

Die wasserhaltige Hydroxalsäure bildet mit Salzbasen vollkommen charakterisirte Salze. Sie giebt mit Kalk-, Strontian- und Barytwasser Niederschläge, die sich im geringen Ueberschuß der Säure wieder lösen. Sie ähnelt darin der Weinsäure, unterscheidet sich aber von dieser

dadurch, daß sie concentrirte Lösungen von Kali oder Kalisalzén nicht fällt. Mit der natürlichen Aepfelsäure kann sie auch nicht verwechselt werden, da diese die genannten drei Alkalien nicht fällt.

Salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures, basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd werden von der Hydroxalsäure weiß und voluminös gefällt. Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, greift aber Zinn weder kalt noch warm an.

Die an feuchter Luft entstandene Lösung der Säure veränderte sich, bei 18° bis 25°, im Laufe dreier Monate nicht; eine verdünntere Lösung bedeckte sie jedoch nach einigen Tagen mit Schimmel.

1 Th. Hydroxalsäure mit 3 Th. Salpetersäure in einer bis auf eine sehr kleine Oeffnung verschlossene Flasche einen Monat lang, in gewöhnlicher Temperatur, unter täglichem Umschütteln stehen gelassen, hatte nach Ablauf dieser Zeit, unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäure, viele gut krystallisirte Oxalsäure abgesetzt. Erwärmte man das Gemenge bis zum schwachen Sieden, so fand dieselbe Reaction (wahrscheinlich nur schneller) statt.

Mit 1 Th. concentrirter, durch ein gleiches Gewicht an Wasser verdünnter Schwefelsäure erhitzt, giebt sie Kohlensäure und schweflige Säure. Mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd in einem Destillationsgefäße gelinde erwärmt, geht die Hydroxalsäure in Ameisensäure über, erkennbar durch ihre reducirende Wirkung auf Quecksilberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Silberoxyd.

Chlorwasserstoffsäure hat in der Kälte keine Einwirkung auf die Hydroxalsäure; in der Wärme wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich Gas entwickelt.

Bis 106° C. erwärmt, erleidet die Säure eine Veränderung. Im Destillationsgefäße erhitzt, giebt sie unter

Aufschwellen die gewöhnlichen Producte stickstofffreier organischer Substanzen, während eine voluminöse, schwierig einzuzüschende Kohle zurückbleibt.

Zusammensetzung. Durch Zerlegung des Bleisalzes und eines Zinksalzes erhielt Hr. G. folgendes Resultat *):

	Bleisalz.		Zinksalz.	
	Beobachtet.	Berechnet.	Beobachtet.	Atome.
Sauerstoff	64,57	63,62	63,21	6
Kohlenstoff	31,35	32,42	33,14	4
Wasserstoff	4,08	3,96	3,65	6
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

was also sehr von dem Resultat der Liebig'schen Analyse der natürlichen Aepfelsäure abweicht **). Die Schleimsäure enthält etwas weniger Sauerstoff als die Hydroxalsäure; ihre Bildung muß also die der letzteren bei Behandlung des Gummi's mit Salpetersäure kurze Zeit vorangehen.

100 Th. Hydroxalsäure sättigen eine Oxydmenge, die 10,603 Sauerstoff, d. h. ein Sechstel so viel als die Säure enthält.

Wasserfrei konnte Hr. G. die Hydroxalsäure nicht erhalten. Die wasserhaltige enthält 5,65 Procent Wasser, besteht demnach aus 2 Atomen wasserfreier Säure und 1 Atom Wasser.

Salze. Mit *Ammoniak* giebt die Hydroxalsäure zwei Salze, ein neutrales, das nicht krystallisirt, und ein saures. Letzteres ist das bereits zuvor erwähnte, und krystallisirt in vierseitigen zugespitzten Prismen, ist farblos und an der Luft unveränderlich, schmeckt schwach sauer, löst sich in Wasser bei 15° C. zu 1,22 Procent, und bei

*) Das Detail dieser und aller folgenden Analysen ist nicht mitgeteilt. Ihre Richtigkeit wird also nur durch das Zutrauen verbürgt, welches man Hrn. G. schenken will. P.

**) Selbst von dem der neuesten (Annal. Bd. XXVII S. 195), nach welcher diese Säure isomer ist mit der Citronensäure. P.

bei 100° zu 24,35 Procent, ist unlöslich im kalten und löslich im siedenden Alkohol, fängt an sich bei 110° C. zu zersetzen; seine Lösung giebt, mit Ammoniak neutralisirt, beim Verdampfen an der Luft wieder Krystalle vom sauren Salz. Es besteht nach Hrn. G. aus 89,49 Proc. oder 2 Atomen Säure, 5,14 Proc. oder 1 Atom Ammoniak und 5,37 Proc. oder 1 Atom Wasser.

Mit dem *Kali* giebt sie gleichfalls ein saures und ein neutrales Salz. Erstes wird durch unvollkommene Sättigung der Säure mit doppelt-kohlensaurem Kali erhalten, und schieft in durchsichtigen nadelförmigen Prismen mit schiefer Basis an; letzteres, nach vollkommener Sättigung mit jenem Bicarbonat entstehend, bildet durchsichtige schiefe Prismen mit rhomboëdaler Basis.

Von den *Natrons*salzen ist weder das neutrale noch das saure krystallisirbar.

Neutrales *Baryts*salz fällt in weissen Flocken nieder, wenn das neutrale Ammoniaksalz mit Chlorbarium in concentrirter Lösung vermischt wird; es ist in vielem kalten Wasser löslich, und schieft, beim Abdampfen, nur in Plättchen an. Ein saures Salz, das bei freiwilliger Eindunstung einen gummiähnlichen Rückstand hinterläßt, entsteht durch Anwendung der Säure in Ueberschuß.

Neutrales *Strontians*salz bereitet und verhält sich wie das neutrale Barytsalz; das *saure* krystallisirt dagegen in Prismen. Das neutrale *Kalks*alz ist, selbst warm, sehr wenig löslich und unkrystallisirbar, das saure krystallisirt in 4seitigen Prismen.

Das *Zink* giebt ein Sesquisalz, bestehend aus 68,98 Proc. oder 3 At. Säure, 24,64 Proc. oder 2 At. Zinkoxyd und 6,38 Proc. oder 2 At. Wasser. Es ist in kaltem Wasser gar nicht, in siedendem sehr wenig löslich, löslich aber in seiner eigenen Säure. Seine Lösung röthet Lackmus. Es wird bereitet durch Auflösung von gekörntem Zink in verdünnter Hydroxalsäure, wobei es unter Wasserstoffentwicklung als weisses Pulver niederfällt.

Das *Bleisalz* besteht aus 40,34 Proc. oder 1 Atom Säure und 59,66 Proc. oder 1 At. Oxyd, enthält kein Krystallwasser, löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in siedendem sehr wenig und fällt daraus beim Erkalten in Blättchen wieder heraus, ist unlöslich in überschüssiger Säure und in Alkohol, fängt bei 120° C. an gelb zu werden, schmilzt bei 135° zu gelben Tropfen, die bei 140° roth und bei 150° zersetzt werden, giebt, in einer Röhre verkohlt, einen Rückstand, der, noch heifs in die Luft geschüttet, glühende Funken mit nachziehendem weissen Rauche bildet, entflammt sich bei Erbitzung mit Salpetersäure wie Pulver, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure anfangs einen dem Weinöl ähnlichen Geruch und später schweflige Säure.

Eisen wird unter Wasserstoff-Entwicklung von der Hydroxalsäure gelöst, und die Lösung hinterlässt eingedampft einen gumartigen Rückstand.

Kupfer, und noch besser *Kupferoxyd* lösen sich in ihr, aber das bläuliche Salz krystallisirt nicht.

Quecksilberoxyd giebt ein weisses, fast unlösliches Salz, das Lackmus röthet.

Chromoxydul liefert ein sauer reagirendes Salz in durchsichtigen, farblosen, schiefbasigen Prismen.

IV. Ueber die Gummiarten; von Hrn. R. T. Guérin.

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. XLIX p. 249.)

Unter dem Namen Gummi versteht der Verfasser alle die Pflanzenstoffe, welche sich durch Salpetersäure in Schleimsäure umwandeln lassen, ohne dabei krystallisirbar zu seyn, wie der Milchzucker, dem sonst auch die nämliche Eigenschaft zukommt *). Hauptsächlich sind es

*) Um das Schwankende in der bisherigen Begriffsbestimmung vom Gummi fühlbar zu machen, bemerkt der Verfasser, dass Hr. Ro-