

Dritte Abtheilung.

Chemie.**Ueber den Wassergehalt der krystallisirten Citronensäure;**

von

H. Wackenroder.

§. 1. Bei einer erneuerten Untersuchung über das Verhalten der Citronensäure in der Wärme und gegen Reagentien zum Behufe der Herausgabe einer neuen Auflage meiner »chemischen Tabellen zur Analyse der organischen Körper« — wovon die erste Lieferung nächstens die Presse verlassen wird — bin ich zu Resultaten gelangt, welche nicht durchgängig mit den jetzt herrschenden Ansichten übereinstimmen. Ungeachtet der vortrefflichen Untersuchungen von Berzelius, Baup, Robiquet, Dahlström, Lassaigne u. A. über die, hinsichtlich ihres Wassergehaltes, sonderbare Anomalien darbietende Citronensäure habe ich dennoch keinen genügenden Grund zur Erklärung der bemerkten Abweichungen auffinden können. Es bleibt daher nur die Mittheilung meiner Versuche und Beobachtungen selbst übrig.

Es ist bekannt, daß Berzelius, nachdem derselbe das Verwittern der krystallisirten Citronensäure in der Wärme als eine Eigenschaft dieser Säure angegeben hatte, auf eine entgegenstehende Erfahrung L. Gmelin's (*Dessen Handbuch II*, 86) durch Versuche darthat, daß die Citronensäure mit zwei verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren könne, und zwar in der Art, daß nur die *wasserreichere* krystallisirte Säure an warmer und trockner Luft verwittere, und dann weniger Wasser enthalte, als diejenige, welche mit einer *geringeren* Menge von Wasser krystallisire. (*S. Jahresbericht XIII*, 223.) Dieses Verhältniß läßt sich, wenn man mit Liebig die absolute Citronensäure = $C_{12}H_{10}O_{11}$ setzt,

leicht also ausdrücken: die verwitternde krystallisirte Säure ist $= C + 5 \text{ aq.}$, nach dem Verwittern $= \bar{C} + 3 \text{ aq.}$; die nicht verwitternde, unveränderliche, krystallisirte Citronensäure ist $= C + 4 \text{ aq.}$ Berzelius führt ausdrücklich an, daß die von ihm untersuchte Säure schon bei 50° verwittert sei. Als aber die verwitternde Säure in Wasser von 100° bis zur völligen Sättigung desselben aufgelöst worden, so sei bei *langsamen Erkalten* der Lösung eine Citronensäure herauskrystallisirt, welche bei 100° kein Wasser verloren habe, und bei einer etwas darüber erhöhten Temperatur zu einem farblosen, klaren Liquidum geschmolzen sei, ohne dabei wesentlich von ihrem Wasser zu verlieren. Beim Erkalten sei die geschmolzene Säure zu einem glasartigen Körper erstarrt, und nach ihrer Auflösung in Wasser als unveränderte Citronensäure wieder erschienen. Als aber jene Lösung, aus welcher bei langsamen Erkalten diese unveränderliche Säure (also $C + 4 \text{ aq.}$) angeschossen, der *freiwilligen Verdunstung* überlassen worden, so seien wieder Krystalle von der verwitternden Art der Citronensäure (also $\bar{C} + 5 \text{ aq.}$) erhalten worden.

§. 2. Wenn also hiernach der Unterschied zwischen beiden Arten der krystallisirten Citronensäure bloß von der schnellern und langsamern Krystallisation derselben abhängig gedacht werden muß, so ist zu vermuthen, daß die wohlbekannte, wahrscheinlich aus englischen Fabriken herrührende Citronensäure des Handels die letztere, verwitternde Art ist, da man doch höchst wahrscheinlich größere Mengen von ungelöster Citronensäure nur durch langsames Verdampfen zur Krystallisation bringen konnte. Eine bestimmte Ansicht finde ich jedoch nirgends hierüber ausgesprochen, und nur in Geiger's Handbuch von Liebig ist pag. 871 gelegentlich angeführt, man wisse, daß im Handel zwei Arten von Citronensäure, nämlich mit 4 und mit 5 At. Aq. krystallisirt vorkommen. Eben so wenig finden sich Nachweisungen darüber, ob und wie sich beide Arten der Citronensäure, außer ihrem ganz verschiedenen Verhalten

bei einer Temperatur von $+ 50^{\circ}$ bis 100° , sonst noch, namentlich in ihrer Krystallisation und bei Einwirkung höherer Wärmegrade von einander unterscheiden.

Mir ist seit Jahren, namentlich auch bei Apothekenrevisionen, niemals eine äussere Verschiedenheit an der käuflichen Citronensäure aufgefallen, und da auch die aus verschiedenen Zeiten abstammenden Proben derselben in meiner Sammlung sich vollkommen gleich verhalten: so muß ich zweifeln, jemals eine Citronensäure mit verschiedenem Wassergehalte vor mir gehabt zu haben. Die käufliche Citronensäure besteht bekanntlich in grossen, stumpfeckigen, halbdurchsichtigen bis durchscheinenden, meistens matten Krystallstücken, an denen sich zuweilen auch einzelne Krystallflächen unterscheiden lassen. Eine blättrige Structur derselben ist fast immer wahrzunehmen. Die Spaltungsflächen erscheinen glas- bis perlmutterglänzend. Der Bruch ist eben und glasglänzend. Sie ist bald etwas feucht, bald ganz trocken, und dann spröde und verhältnissmässig sehr hart. Manchmal hängt den Krystallstücken eine ganz weisse, poröse Masse an, welche aber auf dem Bruche glasglänzend ist und sich weder in der Wärme, noch sonst verschieden zeigt von der harten Citronensäure, und dennoch nur eingetrocknete Mutterlauge sein dürfte.

§. 3. Um nun zu sehen, ob diese käufliche Citronensäure die verwitternde Art sei, oder die beständige, wurden 0,625 Grm. der blättrigen Stücke, nachdem sie zuvor zerbröckelt und theils über Schwefelsäure, theils an der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur von 30° nur eine Stunde lang, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden, getrocknet worden, in eine unten verschlossene Glasröhre gebracht. An die Röhre wurde dann mittelst eines Korks eine enge Glasröhre angefügt, so daß bei Erwärmung der Säure entwickeltes Wasser von Zeit zu Zeit mit Fließpapier leicht aus der Röhre weggenommen werden konnte. Der kleine Apparat wurde nun 4 Stunden lang im Wasserbade einer Wärme von 60° bis 70° ausgesetzt. Die Säure hatte dann aber nur

3,8 Proc. am Gewicht verloren. Sie erschien etwas zusammengesintert, aber noch von völlig weißer Farbe. Eine erneuerte 5 Stunden hindurch fortgesetzte Erhitzung, wobei die Temperatur zuletzt bis zu 95° gesteigert wurde, trieb den Gewichtsverlust der Säure bis zu 6,2 Proc. Dieser hätte aber, wenn er 2 At. Aq. gleich kommen sollte, 9,4 Proc. betragen müssen. Daher wurde die Säure aufs neue in einem Kochsalzbade noch 11 Stunden lang einer Wärme von 102° bis 108° ausgesetzt. Gleichwohl hatte sie nach diesem 20stündigen Erhitzen nur 7,2 Proc. an ihrem ursprünglichen Gewichte verloren. Zwar erschien sie zusammengebacken, aber weder geschmolzen, noch pulvrig, wie eine verwiterte Substanz. Ihre angenommene gelbliche Farbe zeigte jedoch den Anfang der Zersetzung der Säure an. Obgleich zu vermuthen war, daß die Säure noch weiter bis zum Schmelzpunkt erhitzt, auch zersetzt werden würde, so wurde sie dennoch in einem Chlorzinkbade einer allmählig steigenden Temperatur ausgesetzt. Ehe sie bis zum vollständigen Schmelzen gelangte, entwickelte sich eine ziemliche Menge von Gas, welches die zähe Masse in großen Blasen auftrieb. Erst als das Chlorzink eine Temperatur von 155° angenommen hatte, war die Säure *vollständig* geschmolzen, aber es entwickelten sich gleichzeitig Luftblasen aus derselben. Deshalb erschien auch die Säure, obgleich sie keinen Moment länger, als zum völligen Schmelzen derselben erforderlich war, erhitzt worden, nach dem Erkalten nicht allein als eine *ganz harte*, nicht krystallinische, bernsteingelbe und durchsichtige, sondern auch als eine *sehr blasige* Masse, welche in der verschlossenen Röhre unverändert blieb. Eine Ablagerung von Wasser in der Glasröhre wurde bei der Steigerung der Hitze nicht wahrgenommen, aber wohl eine Spur flüchtiger Säure. Ihr Gewichtsverlust war jetzt noch um 2,4 Proc. vermehrt worden, aber dieser gehörte offenbar nur Zersetzungsproducten an.

Wollte man nun den unter 100° Erwärmung statt

gehabten Gewichtsverlust von 7,2 Proc. entwickeltem Krystallwasser der Säure zuschreiben, so würde derselbe nur $1\frac{1}{2}$ At. Aq. entsprechen. Man ersieht schon hieraus, daß das ausgetriebene Wasser nur zufällig anhängendes, hygroskopisches Wasser sein konnte. Diese Ansicht bestätigte sich auch dadurch, daß die zuvor bei niedriger Temperatur sorgfältig ausgetrocknete, gepulverte Säure, erst dann eine Spur Feuchtigkeit ausgab, als sie bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Wie begierig aber die Citronensäure Wasser aus der Luft anzieht, namentlich auch aus warmer feuchter Luft, ersieht man leicht beim Aussetzen des Pulvers auf einer Glastafel an die Nachtluft nach einem trocknen Sommertage, beim Anhauchen desselben u. s. w. Die Anziehung des Wassers kann selbst bis zum *gänzlichen* Zerfließen der gepulverten Säure an der Luft fortgehen. Indessen trocknet sie auch an nicht feuchter Luft allmählig wieder ab, wenngleich niemals vollkommen aus. Gerade dieser Umstand ist es, und nicht etwa ein Verwittern, weshalb die käufliche Citronensäure gewöhnlich matt und opak ist, oder es wird beim Aufbewahren in leicht verschlossenen Gefäßen. Die Säure mit anhängendem Wasser schmilzt aber viel leichter, und entläßt alsdann das Wasser nur äußerst langsam wieder selbst bei einer Temperatur, die den Siedpunkt der vorher völlig getrockneten Säure weit übersteigt.

§. 4. Setzt man daher die käufliche Citronensäure, ohne sie vorher noch besonders getrocknet zu haben, in einer Glasröhre der Hitze des kochenden Wassers aus, so schmilzt sie wohl zuweilen schon bei dieser Temperatur, ohne mehr als eine Spur Wasser auszugeben. Gewöhnlich aber erfordert sie doch eine etwas höhere Temperatur zum Schmelzen. Sie bildet dann eine wasserklare, *farblose* Flüssigkeit und bleibt nach dem Erkalten vollkommen durchsichtig, aber *weich*. Erst nach mehreren Stunden fängt sie bei einer Temperatur von 16° an zu krystallisiren, und bildet dann eine theils blättrig-krystallinische, glasglänzende, theils faserige und concentrisch-

strahlige, seidenglänzende, krystallinische Masse. Kann sie Feuchtigkeit anziehen, so erscheint auf ihrer Oberfläche auch wohl eine dünne Schicht Flüssigkeit, offenbar nur Mutterlauge, aus welcher kleine 6seitige Tafeln entstehen. Eine solche an der Luft gelegene Citronensäure kann man nicht allein bis zu 150° erhitzen, wo sie zu kochen beginnt, oder bis zu 160° , wo sie in volles Kochen kommt, sondern man kann sie auch bei 170° eine Weile in lebhaftem Kochen erhalten, ohne daß sie sich im mindesten zersetzt und färbt. Nach dem Erkalten ist sie durchsichtig und klar, und stets *weich* und *zähe*. Erst bei fortgesetztem Kochen verliert sie allmählig das hartnäckig anhängende Wasser gänzlich, wird alsdann *citronengelb* und entwickelt nun erst, namentlich bei 180° bis 190° mit Heftigkeit ein Gas, von welchem Robiquet (*Annal. der Pharm. Bd. 25. p. 138*) gezeigt hat, daß es Kohlenoxydgas mit Kohlensäure sei. Zugleich wird ein saures Destillat erzeugt, worin sich Brenzcitronensäure befindet, so wie auch bisweilen ein nadelförmiges Sublimat in geringer Menge. Von dieser Brenzcitronensäure oder Baup's Citricidsäure ($= C_{10}H_{12}O_8$) hat Hr. Crasso neuerdings (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 35. p. 63*) gezeigt, daß sie eigentlich *Brenzaconitsäure* sei, weshalb Hr. Crasso sie auch *Itaconsäure* (It) zu benennen vorschlägt. Die Itaconsäure wird, nach Crasso's Angabe, durch neue Destillation in eine mit Wasser krystallisirbare, mit der Itaconsäure isomere Säure verwandelt, welche von ihm *Citraconsäure* genannt worden ist, und das obenerwähnte Sublimat sein dürfte. — Hat man die Citronensäure so lange bei einer Temperatur von 170° bis 190° kochen lassen, bis sie pomeranzengelb bis braungelb geworden ist, so bleibt sie beim Erkalten völlig klar, durchsichtig und *zähe*. Läßt man aber die Röhre, worin sie sich befindet, geöffnet einige Tage an der Luft liegen, so zieht sie Wasser an, und auf ihrer Oberfläche entstehen nadelförmige Krystalle, die *Aconitsäure* (oder Baup's Citridicsäure $= C_4H_2O_3 + H_2O$) sein dürften. Das Entstehen dieser

Säure, in der bei 200° erhitzten Citronensäure hat zuerst Dahlström (*Berzelius's Jahresbericht Bd. 15. p. 270*) nachgewiesen. Robiquet konnte die Aconitsäure zwar nicht erhalten (*Ann. der Pharm. Bd. 30. p. 229*); man kann sie aber gar nicht verfehlen, wenn man, wie ich eben anführte, die luftfeuchte Citronensäure in einer Glasröhre bis zur braungelben Färbung, oder auch die vorher getrocknete Säure, in einem Chlorzinkbade bis zu 155° erhitzt und alsdann mit Schwefeläther übergießt. Sie löst sich darin mit gelber Farbe auf, jedoch bleibt ein kleiner Theil derselben von Syrupconsistenz zurück. Läßt man die gelbe ätherische Lösung in einer weiten, unten verschlossenen Glasröhre langsam verdampfen, so hinterbleibt ein gelber Syrup, welcher nach längerem Stehen an der Luft außer blättriger Citronensäure auch kleine körnige Krystalle oder Krystallgruppen liefert. Daß diese Krystalle wirklich Aconitsäure oder die eigentliche Brenzcitronensäure sind, bestätigt auch die Untersuchung des Hrn. Crasso, dessen Annahme von der Schwerlöslichkeit der Citronensäure in Aether jedoch eben so wenig, als die frühere Angabe Robiquet's mit meiner Erfahrung übereinstimmen will. Uebrigens muß ich bemerken, daß die Abhandlung des Hrn. Crasso erst dann zu meiner Kenntniß gelangte, als meine Untersuchung bis auf die Elementaranalyse bereits beendet war. Robiquet behauptet nämlich, daß die Citronensäure in absolutem Aether auflöslich sei, aber nach einigem Stehen wieder auskrystallisire. Ich habe aber gefunden, daß rectificirter, möglicherweise aber nicht völlig absoluter Aether sowohl die luftfeuchte und vollständig getrocknete, als auch die farblos oder mit gelber Farbe geschmolzene Citronensäure *sehr reichlich* und leicht, und nur mit Hinterlassung einer sehr geringen Menge wahrscheinlich wasserhaltiger Säure auflöste. Die Lösungen trübten sich durchaus nicht in verschlossenen Gefäßen, hinterließen beim Verdampfen einen Syrup, welcher trocknes Lackmuspapier nur wenig röthete. Erst bei längerem Stehen der syrupartigen Säure an der

Luft, indem nur Auflösungswasser von ihr angezogen wurde, ging sie in den gewöhnlichen krystallisirten Zustand über.

§. 5. Da also eine geringe Menge hygroskopischen Wassers schon einen merklichen Unterschied in der Schmelzbarkeit der Citronensäure hervorzubringen vermag, so wäre auch möglich, daß der geschmolzene *harte* Rückstand der vorher völlig getrockneten Säure und der *weiche* der bis zum Gelbwerden erhitzten luftfeuchten Citronensäure bei der weiter fortgesetzten zerstörenden Destillation etwas abweichende Producte liefern, worauf auch Liebig (a. a. O.) hindeutet, dabei aber die Citronensäure mit verschiedenem *Hydratwasser* im Sinne hat. Ein merklicher Unterschied findet übrigens auch statt bei der Erhitzung der luftfeuchten und völlig trocknen Säure im Platinlöffel. Die erstere schmilzt sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und läßt sich eine Weile kochen, ohne sich zu färben. Nach dem Erkalten ist sie klar, durchsichtig, zähe und *weich*. Die trockne Säure aber schmilzt nicht so leicht und färbt sich dann *zugleich* schwach gelblich. Nach dem Erkalten ist sie ziemlich hart und *spröde*, und etwas blasig von der Entwicklung von Kohlenoxydgas während des Schmelzens. Bei rascher Erhitzung kocht die luftfeuchte Säure mit stärkerem Umherspritzen, als die ganz trockne, und die stechend sauren, weißen Dämpfe der ersteren verbrennen nach der Anzündung auch nicht so rasch, als die der letzteren.

§. 6. Im Vorhergehenden sind, wie ich glaube, genügende Beweise geliefert worden, daß

1) die käufliche Citronensäure kein Krystallwasser enthält, welches sie bei Erhitzung, selbst bis zum Schmelzen ausgeben kann, also die Säure mit 5 At. Aq. nicht ist; und daß sie

2) beim Liegen an der Luft, obgleich wenig, doch immer so viel hygroskopisches Wasser anzieht, um bei der Erhitzung andere Erscheinungen darzubieten, als bei gänzlicher Abwesenheit dieses Wassers, namentlich bei

einer wohl um 50° niedrigeren Temperatur zu schmelzen, so wie auch bei einer um 20° höheren Temperatur, als bei welcher die trockne Säure schmilzt und zugleich sich zu zersetzen beginnt, eine Weile hindurch zu kochen, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Nun war zunächst zu untersuchen, ob nicht aus dieser Citronensäure die verwitternde Art herzustellen sei, gleich wie Berzelius aus der von ihm untersuchten verwitterten Citronensäure die beständige Säure hervorbringen konnte. Es war aber voranzusehen, daß unsere Citronensäure eine in der Wärme gesättigte wässrige Lösung geben würde, aus welcher sich beim Erkalten nur schwierig Krystalle absetzen würden. Wirklich entstand auch, als in kochendes Wasser, mehr als das Doppelte an Säure eingetragen und die Flüssigkeit beständig im Kochen gehalten wurde, nur eine farblose syrupdicke Flüssigkeit, in welcher sich auch bei langem Stehen in verschlossenem Gefäße keine Krystalle bildeten. Weil aber bei diesem Verfahren der Siedpunct der Lösung weit über 100° steigen mußte, von Berzelius aber besonders dieser Wärmegrad genannt wird, so wurde die Sättigung des Wassers mit Citronensäure nur mit Hülfe der Wärme des Wasserbades vorgenommen. Als von der successive eingetragenen zerbröckelten Säure nichts mehr aufgelöst wurde, erschien die Flüssigkeit ebenfalls dickflüssig, aber es schieden sich aus ihr ebensowenig Krystalle beim Erkalten und längerem Stehen ab. Beide Lösungen lieferten indessen große, wasserklare, glänzende Krystalle, wenn sie in einem offenen Cylinderglase mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 16° bis 30° an die Luft oder über Chlorcalcium unter den Recipienten der Luftpumpe hingestellt wurden. Als aber in der abgegossenen Mutterlauge ein Theil der auskrystallisirten Säure bei 100° wieder aufgelöst und die Lösung in einem verschlossenen Glase hingestellt wurde, entstanden jedoch auch nunmehr Krystalle, welche aber mit den langsam und bei Verdunstung erzeugten, sowohl

in der Krystallform, als auch in ihrem Verhalten in der Wärme vollkommen übereinstimmen.

Die bei langsamer Verdunstung entstehenden sehr regelmässig ausgebildeten Krystalle der Citronensäure zeigten sich mir von ganz ähnlicher Gestalt, als welche Brooke (S. L. *Gmelin's Handbuch*. 3. Aufl. II, 87.) von der Citronensäure angegeben hat. Ein *gerades rhombisches Prisma* sehe ich als die Grundform derselben an. Die Krystalle sind theils die Grundgestalt mit Abstumpfung der spitzen Ecken bis zur Zuschärfung des Prisma, theils und gewöhnlich aber wegen hinzugetretener Abstumpfung der beiden stumpfen Ecken, mit einer mehr und weniger vollständigen vierflächigen Zuspitzung, mit welcher letzteren eine Abstumpfung der Seitenkanten verbunden ist, woraus irreguläre 8seitige Prismen entstehen. Bei gestörter Krystallisation, namentlich wenn die Krystalle mit wenig Wasser geschmolzen worden, oder wenn ihre wässrige Lösung auf einer Fläche eingetrocknet, bildet die Säure eine krystallinisch-blättrige oder auch strahlige Masse. Die Krystalle selbst sind meistens wasserklar, glasglänzend und von stark lichtbrechender Kraft. An der Luft werden sie abwechselnd feucht und trocken, wodurch sie, gleich der im Handel vorkommenden Säure, allmähig ihren Glanz verlieren und matt werden. Legt man die Krystalle zur Entfernung der Mutterlauge auf Fließpapier und dann über Chlorcalcium unter den Recipienten der Luftpumpe, so bleiben sie, selbst wenn die Temperatur bis auf 30° und 40° erhöht wird, stets unverändert klar und durchsichtig. Sie sind nach dem völligen Austrocknen *sehr hart* und spröde, und geben beim Zerreiben ein schneeweißes Pulver. Dieses aber zieht aus der Luft begierig Wasser an und kann in dünnen Lagen sehr bald *völlig* zerfließen.

Wenn schon hiernach die Identität der langsam gebildeten Krystalle mit der gewöhnlichen käuflichen Citronensäure sehr wahrscheinlich wird, so wird sie auch

außer Zweifel gesetzt durch das vollkommen gleiche Verhalten beider in der Wärme.

Bringt man die über Chlorcalcium unter dem Recipienten der Luftpumpe völlig ausgetrockneten Krystalle in eine Glasröhre und setzt sie der Wärme eben so aus, wie oben bei der käuflichen Citronensäure angegeben worden, so geben sie durchaus kein Wasser aus. Noch bei 140° bleiben ihre Ecken und Kanten vollkommen scharf, wenn sie auch da, wo die Glasröhre den Boden des erhitzten Gefäßes berührt, einen Anfang der Schmelzung zeigen. Den Gewichtsverlust, den sie bei dieser Temperatur erleiden, fand ich zu $\frac{1}{3}$ Proc. Bei 150° sah ich sie unvollkommen und bei 155° vollständig zerfließen zu einer weingelben, klaren Flüssigkeit, aus welcher feine Gasblasen aufsteigen und ein, erst beim Abkühlen wahrnehmbarer, Lackmuspapier röthender Dunst sich entwickelte. Nach dem Abkühlen in der verschlossenen Röhre blieb die Säure klar, zeigte sich aber *hart*. Am ursprünglichen Gewicht hatten sie kaum 1 Proc. verloren. Da es nicht möglich ist, das von den zusammenhängenden Krystallen eingeschlossene Wasser ohne Temperaturerhöhung fortzuschaffen, obwohl ich aus der Krystallrinde beim Auspumpen des Recipienten zuweilen eine Flüssigkeit hervordringen sah, so habe ich die zu Pulver zerriebenen Krystalle mehrere Tage lang über Chlorcalcium im luftleeren Raume bei einer Temperatur von 16° erhalten. Dieses Pulver verlor bei der Erhitzung im Chlorzinkbade bis zu 140° gar nichts am Gewicht, und blieb vollkommen locker. Erst bei 154° war es vollständig geschmolzen, jedoch bedeckte ein feiner Schaum die Oberfläche der Flüssigkeit. Die Gewichtsverminderung betrug nicht ganz $\frac{1}{4}$ Proc., also nicht mehr, als auf Rechnung der mit dem Schmelzen eintretenden Zersetzung der Säure zu setzen ist.

§. 7. Die Evidenz dieser Versuche ist zu schlagend, um nicht anzuerkennen, daß die käufliche Citronensäure nur ein und dieselbe Menge von Wasser beibe-

halte, auch wenn sie aus ihrer wässrigen Auflösung erst im Laufe mehrer Tage in Folge verdunstenden Wassers krystallisirt. Nun kam es aber darauf an, zu untersuchen, ob sie wirklich die Citronensäure mit 4 At. Aq. sei, da sie die mit 5 At. Aq. nicht sein konnte. Obwohl die herrschende Ansicht in dieser Hinsicht keinen Zweifel zuläfst, so erschien doch eine neue Analyse der krystallisirten Citronensäure nunmehr nothwendig.

Ich habe dazu die Krystalle angewendet, welche sich aus der concentrirten wässrigen Lösung der käuflichen Citronensäure an warmer Luft im Verlauf mehrer Tage abgesetzt oder zum Theil schwebend darin erzeugt hatten. Nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet, dann zerrieben und das Pulver abermals über Chlorcalcium bei höchstens 16° getrocknet worden, wurde dasselbe mit Kupferoxyd gemengt. Dabei war jedoch, weil schon eine andauernde geringe Wärme eine partielle Zersetzung der Citronensäure bewirken kann, die Anwendung der Wärme gänzlich zu vermeiden. Daher wurde das frisch geglühte Kupferoxyd noch sehr heiß in ein verschließbares Glas geschüttet und der völligen Erkaltung überlassen. Dann wurde es portionenweise in die Verbrennungsröhre eingefüllt, das trockne Krystallpulver aufgeschüttet und die innige Mengung mit einem gewundenen Kupferdrahte sehr leicht und vollständig bewirkt. Dafs dabei alle Feuchtigkeit vollkommen abgehalten worden, ergab sich aus der gänzlichen Abwesenheit eines Thaues in der Chlorcalciumröhre und in dem vordern Theile der Verbrennungsröhre bei der beginnenden Erhitzung der Letzteren. Die Verbrennung geschah übrigens nach der von Liebig befolgten Methode in dem von ihm beschriebenen Ofen, der jedoch dahin verändert war, dafs auf die gabelförmigen Stützen ein dünner canalförmiger Streifen von Eisenblech gelegt worden, eine, wie mich dünkt, zur Erhaltung der Glasröhre sehr zweckmäfsige, die Verbrennung aber nicht störende Veränderung. Die Erhitzung geschah so langsam, dafs anderthalb Stunden Zeit dazu gebraucht wurden.

Das Gas trat ganz regelmässig durch das Aetzkali und hörte zuletzt plötzlich auf. Das nach Abbrechen der Spitze der Verbrennungsröhre hindurchgezogene Gas war völlig geschmacklos. Es wurde nur so viel Gas durch den Kaliapparat gezogen, als, dem Augenmaße nach, der in den leeren Theilen des Apparats enthaltenen Luft gleichkam. Deshalb erschien auch eine Correction der gewonnenen Resultate als unstatthaft. Das in dem vorderen leergelassenen Theile der Chlorcalciumröhre angesammelte Wasser war völlig limpide und geschmacklos, folglich auch ohne alle Reaction auf die Reactionspapiere. Ich führe diese Umstände nur an, um zu zeigen, daß ich allen Grund hatte, den Versuch für einen in jeder Hinsicht vollkommen gelungenen, und eine Wiederholung desselben für ganz überflüssig zu halten.

Es lieferten nun 0,906 Grm. ganz trockne Citronensäure 1,244 Grm. Kohlensäure und 0,344 Grm. Wasser.

Aus diesem Resultate läßt sich aber folgende Zusammensetzung der Citronensäure ableiten:

		berechnet	gefunden
12 At. Kohlenstoff.....	91,7220	37,948	37,965
16 » Wasserstoff.....	9,9836	4,130	4,213
14 » Sauerstoff.....	140,0000	57,922	57,822
	241,7056	100,000	100,000.

Die überraschend genaue Uebereinstimmung zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate, die kaum zufällig sein möchte, beweist unumstößlich, daß die analysirte Citronensäure das Hydrat mit 3 At. Aq. ist, welches durch die Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O$ repräsentirt wird.

Gleichwie also die beiden bisher angenommenen Arten der Citronensäure mit 4 und 5 At. Aq. entweder gar nicht existiren, oder doch mindestens aus der *gewöhnlichen* Säure unter bekannten Bedingungen niemals entstehen, eben so wenig kann die krystallisirte Citronensäure bestehen mit weniger, als 3 At. Aq. Denn nicht allein bei der Temperatur von 150^0 , bei welcher sie

anfängt zu schmelzen, sondern auch bei lange dauernder Einwirkung einer geringern Wärme beginnt ihre Zersetzung in Aconitsäure, Aceton, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Ob diese Zersetzung nur bedingt werde durch Abscheidung des Hydratwassers, oder ob die Bestandtheile des Wassers dabei thätig sind, scheint, ungeachtet der größern Wahrscheinlichkeit des erstern Falles, einer nähern Prüfung nicht unwerth. Jedenfalls geht die Umwandlung der Citronensäure in Aconitsäure stufenweise vor sich, bei Abwesenheit jeder kleinen Menge von hygroskopischem Wasser schon bei 150° , bei Anwesenheit desselben erst in höherer Temperatur. Dieses beweist auch die Untersuchung des Hrn. Crasso, nach dessen gewiß richtiger Meinung die Zersetzung der Citronensäure mit der Entwicklung von Aceton und Kohlenoxyd beginnt. Diese aber nimmt, wie man jetzt sieht, schon mit dem Schmelzen der *krystallisirten* Säure ihren Anfang. Die wässrige Flüssigkeit, welche Hr. Crasso zu Anfang der trocknen Destillation erhielt, und für Krystallwasser ansah, kann man jetzt nur noch für *hygroskopisches* Wasser halten. Ebenso ist die Citronensäure, welche Hr. Crasso aus der bis zum Abnehmen der weißen Nebel erhitzten rückständigen Säure durch Auflösen und Krystallisiren erhielt und mittelst einer Analyse als $3\text{Aq} + \overline{\text{C}}$ erkannte, nun nicht mehr als die bei 100° getrocknete Säure anzusehen, sondern überhaupt als die unverändert gebliebene gewöhnliche *krystallisirte* Citronensäure.



Ueber das Guajakholz und die darin vermuthete Benzoessäure;

von

Franz Jahn in Meiningen.

Jedermann, wer das wässrige Guajakholzextract bereitet hat, wird bemerkt haben, daß sich, wenn auch gerade nicht beim Auskochen des Holzes, aber doch beim spätern Verdampfen des Extracts ein eigenthümlicher