

Bemerkungen über die Citronsäure und Gallussäure;

von *J. Robiquet*.

Am Schlusse meiner Bemerkungen*) über die verschiedenen Modifikationen, welche die Citronsäure durch die Hitze erleidet, habe ich von der sonderbaren und schnellen Einwirkung der Schwefelsäure auf dieselbe gesprochen. Ich habe diese Einwirkung studirt und obgleich ich nichts gefunden habe, was meine vorgefasste Meinung bestätigen konnte, will ich doch die Hauptsache davon mittheilen.

Die niedrige Temperatur, wobei die Einwirkung statt findet, war mir besonders aufgefallen; 25° — 30° reichen hin, wenn beide Säuren nur die zu ihrem Bestehen nöthige Menge Wasser enthalten. Wenn man 1 Th. trockene, gepulverte Citronsäure mit 12 Th. concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, so löst sich Erstere leicht nach einigen Augenblicken und ohne die geringste Färbung; erhitzt man aber bis zu der angezeigten Temperatur, so bemerkt man bald eine Art innerlicher Bewegung, einer Gährung ähnlich, welche sich durch eine Menge feiner, allenthalben aufsteigender Gasblasen zu erkennen gibt, die sich mit einer bemerkenswerthen Regelmäßigkeit entwickeln. Diese Gasblasen sind im Anfang fast reines Kohlenoxydgas. Es ist wahrscheinlich, daß es ein wenig Kohlenwasserstoffgas enthält, denn zu seiner Verbrennung bedarf es immer einer etwas größeren Menge Sauerstoff, als die in der dadurch erzeugten Kohlensäure enthaltene beträgt. Auch besitzt dieses Gas gewöhnlich einen schwachen knoblauchartigen Geruch, der fast verschwindet, wenn die Citronsäure ganz rein ist. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Gas-

*) *Annal. d. Pharm.* Bd. XXV. 3. 130.

entwicklung schwächer und würde ganz aufhören, wenn man die Temperatur nicht um einige Grade erhöhte. Das Kohlenoxydgas erscheint rein, bis die Temperatur ungefähr 40° erreicht hat und dann erst erscheint, zuerst in sehr geringer Menge Kohlensäure, die sich aber mit der fortschreitenden Temperatur vermehrt, so daß bei 75° das Kohlenoxydgas gänzlich verschwunden ist und erst bei 100° zeigen sich Spuren von schwefliger Säure. Diese Einwirkung, welche ich 8 Tage lang, jeden Tag die Temperatur um ungefähr 5° erhöhend, unterhalten habe, hat in dem Gemische nur eine leichte citrongelbe Färbung hervorgebracht, und man bemerkte in den Gasleitungsröhren nicht die geringste Menge von Feuchtigkeit. Wenn ich unmittelbar bei 100° operirte, bis sich kein Gas mehr entwickelte, was 5 bis 6 Stunden dauert, war der Verlust, welchen die bei 100° getrocknete Citronsäure erlitt, nie geringer als 53—55 pCt.

Wenn man durch Kalk oder Baryt den Rückstand sättigt, ist man über die geringe Menge organischer Materie erstaunt, welche dabei bleibt. Das unlösliche schwefelsaure Salz, welches entsteht, ist kaum grau gefärbt, wenn es im bedeckten Tiegel calcinirt worden ist und enthält nur Spuren von Schwefelmetall. Die Waschflüssigkeiten hinterlassen beim Abdampfen nur einen fast unwägbaren Rückstand. Wenn man indessen mit größeren Mengen arbeitet und den Rückstand durch kohlenensaures Natron sättigt, so sieht man, wenn die Operation weit genug getrieben worden war, einige braune, harzähnliche, in Wasser unlösliche Klümpchen niederfallen, die sich in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten mit schöner rosenrother Farbe lösen. Es ist dies eine färbende Materie, welche keine Beständigkeit hat, und von der wahrscheinlich die röthliche Farbe herrührt, welche die ganze Flüssigkeit besitzt. Sobald man dem Gemenge der beiden Säuren Wasser zugesetzt hat, entwickelt sich ein deutlicher Geruch nach

Essigsäure oder vielmehr Aceton, obgleich man keine Spur davon in dem Product der Destillation weder vor, noch nach der Sättigung durch kohlensaures Natron entdecken kann. Man erhält beim Abdampfen dieser gesättigten Lösung, eine große Menge schwefelsaures Natron von schwach röthlicher Farbe der Mutterlauge. Man dampft von neuem ab bis zur Krystallisation und fährt so fort, bis man keine Krystalle mehr erhält. Zuletzt bleibt eine sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche man mit Wasser verdünnt und durch essigsaures Blei fällt. Der gewaschene Niederschlag wird in Wasser zertheilt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt; hierauf erhitzt man, filtrirt und dampft unter der Luftpumpe ab. Das Product ist braun, klebrig, unkrystallisirbar und ziemlich sauer, wird weder von Baryt, Strontian, noch Kalk gefällt und seine Verbindungen mit diesen Basen scheinen unkrystallisirbar zu seyn. Diese Säure, welche man nur in geringer Menge erhält und die außerdem nur negative Eigenschaften zu besitzen scheint, hat zu wenig Interesse dargeboten, um sie genauer zu studiren; ich beschränke mich darauf, ihre Existenz anzuzeigen.

Was mich veranlaßt hat, auf diesen Versuch zurückzukommen, war das Verlangen zu erfahren, was aus der Citronensäure nach dieser Abgabe von Kohlenoxyd würde, was in diesem Falle, wie bei der bloßen Einwirkung der Hitze, sich von Anfang der Operation an entwickelt, mit dem einzigen Unterschiede, daß durch die Schwefelsäure, die Modification bei einer viel niedrigeren Temperatur erfolgt, wodurch ich sie viel bestimmter zu erhalten hoffte. Es ist mir jedoch bei aller Veränderung des Verhältnisses und Concentrationsgrades der Säure, nie gelungen, die Reaction auf die bloße Entwicklung des Kohlenoxydgases zu beschränken, was ohne Zweifel daher rührt, daß das Product der ersten Einwirkung selbst wieder verändert wird und die Entwicklung von Kohlensäure

bedingt. Wie dem auch sey, so findet die grösste Analogie in den Veränderungen statt, welche die Citronensäure einerseits durch Schwefelsäure bei geringer Temperaturerhöhung, andererseits durch die Hitze allein erleidet. In beiden Fällen erzeugt sich Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Wasser und Aceton; denn ich glaube nicht, daß man die Bildung von Wasser durch den Einfluß der Schwefelsäure bestreiten kann. Sie scheint mir hinlänglich bewiesen durch die geringe Menge organischer Materie, welche nach Ausscheidung der Gase zurückbleibt. Was das Aceton betrifft, so offenbart es sich durch den Geruch. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Erzeugung des Wassers Hauptsache ist und daß die übrigen Producte nur die Folgen davon sind. Daraus erklärt es sich auch, daß diese secundären Producte bald in größerer bald in geringerer Menge auftreten und nicht bloß Kohlensäure sind, wie man behauptet hat.

Als ich die Resultate der Einwirkung der Hitze auf die Citronensäure beschrieb, habe ich unter den zahlreichen Producten, welche sich dabei bilden, ein mit blauer Flamme brennbares Gas angeführt, von dem ich sagte, es sey Kohlenoxydgas. Indessen sagt Liebig in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren, wo er von der Citronensäure spricht, daß sie kein brennbares Gas liefere, wenn man sie der Einwirkung der Hitze aussetze. *) Diese Behauptung ist um so auffallender, als es sich nur um eine Thatsache handelt, über die keine Täuschung möglich ist, und die nicht von dem Unterschiede der Temperatur herrühren kann; denn ich habe genau angezeigt, daß dieses Gas sich bei 160° und ein wenig darüber entwickelte. Es ist indessen gewiß, daß, wenn man

*) Ich habe nicht die entfernteste Absicht gehabt, das Auftreten des Kohlenoxydgases bei dieser Destillation zu bestätigen oder zu widerlegen, und habe noch viel weniger daran gedacht, die Beobachtung des Hrn. Robiquet in Zweifel zu ziehen. J. L.

zu schnell erhitzt, sich sogleich auch Kohlensäure in so grosser Menge bildet, daß sie, wenn man sie nicht durch eine alkalische Flüssigkeit absorbiren läßt, die Entflammung des Kohlenoxydgases hindert. Es ist auch begreiflich, daß, da die Menge des Kohlenoxydgases ziemlich unbedeutend ist im Verhältniß zur ganzen Menge der Citronsäure, besonders wenn man die Säure in einzelnen Krystallen anwendet, dieses Gas sehr wohl unhemerkt bleiben kann, wenn man nur mit einer geringen Menge arbeitet. Es verhält sich damit, wie mit dem Aceton, welches zugleich auftritt, denn es gelingt nur, wenn man mit ziemlich grossen Mengen von Citronsäure arbeitet, einige Grammen davon zu erhalten. Man kennt übrigens eine Menge Beispiele dieser Art. Ich weiß, daß man immer eher sich selbst traut, als Andern, wenn es sich aber um eine Thatsache mit so auffallenden Eigenschaften handelt, worüber kein Irrthum obwalten kann, begreife ich nicht, daß man ohne Rückhalt abspricht, was ein Anderer bestätigt hat. Wenn Wittstock sagt, daß die Morphinsalze durch Gerbstoff nicht gefällt werden, so glaube ich es, weil ich es nicht für möglich halte, daß er sich in dieser Beziehung irren konnte. Wenn dagegen Hr. Pelouze behauptet, daß sie gefällt werden, glaube ich es ebenfalls und immer aus demselben Grunde und ich schreibe diese Abweichung besondern Umständen zu, die von dem Einen oder dem Andern nicht genugsam berücksichtigt wurden. Ich muß gestehen, daß ich um so weniger wußte, was ich davon halten sollte, als alle Morphinsalze, welche ich geprüft hatte, durch den Gerbstoff nicht gefällt wurden. Nachdem ich aber, gemeinschaftlich mit Hrn. Bussy, ein Product dieser Art zu studiren Gelegenheit gehabt und gefunden hatte, daß durch dasselbe Agens einmal Fällung eintrat, ein andermal nicht, befanden wir uns auf diese Weise in der Nothwendigkeit, die Sache näher zu untersuchen, und erkannten bald, daß diese Anomalie von dem Zustande

der Saturation des Salzes abhing und daß die Fällung nur bei vollkommener Neutralität stattfand. Diese Beobachtung veranlaßte uns, uns zu überzeugen, ob nicht derselbe Fall auch bei den Morphinsalzen statfinde und wir fanden in der That, daß das salzsaure Salz, welches sich bei der Prüfung mit Lakmuspapier als neutral erwies, demungeachtet aber durch Gerbstoff nicht gefällt wurde, diese Eigenschaft augenblicklich erlangte, wenn man einen Tropfen äußerst schwachen Ammoniaks zufügte. Die dazu nöthige Menge war so gering, daß es hinreichte, der Oberfläche der Auflösung eine mit Ammoniak befeuchtete Röhre zu nähern, um augenblicklich einen weißen käsigen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag entstehen zu sehen.

Ich hatte auch in meiner Abhandlung über die Citronensäure gesagt, daß es mir gelungen sey, die Citronensäure von Baup darzustellen; ich habe selbst die sehr einfache Bereitungsart angegeben, welche darin besteht, daß man die Pyrocitronensäure lange Zeit in einem Destillirapparat auf 130° erhitzt. Fast die ganze Menge der Pyrocitronensäure geht über, während die Citronensäure krystallinisch zurückbleibt, und es ist leicht, sie durch bloße Auflösung und Krystallisation zu reinigen. Ich habe die Analyse nicht wiederholt, aber alle charakteristische Merkmale an ihr gefunden, die Herr Baup angibt und besitze davon noch vielleicht 30 Granmen. Ihr Geschmack, ihre Löslichkeit, ihre Krystallform sind so verschieden, daß man sie nicht verwechseln kann.

Was die seit langer Zeit durch Dahlsröhm angezeigte Säure betrifft, so hätte ich ebenfalls gewünscht, sie mir zu verschaffen, meine Versuche waren jedoch vergeblich, was ohne Zweifel daher rührt, daß wir darüber zu wenig Mittheilungen besitzen. So sagt Berzelius bloß von ihr, daß sie entstehe, wenn man die Citronensäure bei ungefähr 200° handle und er fügt hinzu, daß sie eine um so stärkere Me-

dification erleide, als man die Hitze länger darauf einwirken lasse. Dahlström sagt, daß diese neue Säure in Aether löslich sey und ich glaubte darin ein vortreffliches Mittel, sie auszuziehen, zu finden. Es hatte indessen nicht den Erfolg, welchen ich davon erwartete, doch hat es mir Gelegenheit gegeben, eine ziemlich interessante Bemerkung zu machen. Die Citronsäure schmilzt, wie ich schon angeführt habe, bei 100° und wenn man sie nach dem Erkalten mit wasserfreiem Aether behandelt, löst sie ich vollständig darin; es bedarf sogar dazu nur einer sehr geringen Menge Aethers, was ich mir aber nicht zu erklären weiß, ist, daß nach einigen Stunden eine Menge von kleinen Krystallen niederfallen, die um so beträchtlicher ist, als die Säure kürzere Zeit erhitzt worden war und, wenn man sich blos auf die zum Schmelzen erforderliche Zeit beschränkt hat, bleibt fast nichts in Auflösung. Es ist zu bemerken, daß alles dieß im vollkommen verschlossenen Gefäße stattfindet und ohne daß man es einer Verdunstung zuschreiben könnte und, was noch auffallender ist, wenn diese Krystalle sich einmal abgesetzt haben, sind sie nicht mehr merklich löslich in Aether. Ich glaubte anfänglich, daß diese gerade die Säure von Dahlström sey, aber diese Krystalle haben bei genauer Untersuchung alle Charactere der gewöhnlichen Citronsäure gezeigt. Mit kohlensaurem Natron gesättigt und durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt, lieferte das entstandene citronsäure Silberoxyd bei der Analyse genau die durch J. Gay-Lussac angezeigten Verhältnisse. Ich habe auch bei dem citronsäuren Silberoxyd die von J. Gay-Lussac und Liebig angezeigte Erscheinung des Verpuffens beobachtet und es ist mir nur dadurch gelungen, es zu vermeiden, daß ich das Salz mit Alkohol befeuchtete. Ehe ich diese kurze Notiz schliesse, will ich noch über das gallussaure Ammoniak eine Auskunft geben, von dem Liebig in seiner Abhandlung spricht. Dieser be-

rühmte Chemiker sagt, daß er nicht wisse, wie das krystallisirte gallussaure Ammoniak bereitet sey, von welchem er eine Probe von mir erhalten hat. Ich glaubte es ihm mitgetheilt zu haben und lasse hier folgen, was ich im Juni 1836 darüber bekannt gemacht habe. „Ich habe gefunden, daß, wenn man unter gewissen Umständen diese beiden Körper (Ammoniak und Gallussäure) mit einander in Berührung bringt, eine wirkliche Verbindung und Bildung eines Salzes stattfindet, welches in kaltem oder heißem Wasser gelöst werden kann, krystallisirbar ist, Krystallwasser enthält und an der Luft keine Veränderung erleidet. Aber nur das saure gallussaure Salz verhält sich so und wenn man von wasserfreier Säure so viel trocknes Ammoniakgas verschlucken läßt, als sie aufnehmen kann, so erhält man immer ein basisches Salz, selbst wenn man es lange Zeit im luftleeren Raume stehen läßt, um alles anhängende Ammoniak zu entfernen. Es reicht nicht hin, den Ueberschuß an Base zu sättigen, um ein unveränderliches Salz zu erhalten, man muß durchaus die Menge der Säure verdoppeln, d. h. ein Bigallat bilden. Auf diese Weise war das bereitet, was Hr. Liebig analysirt hat.“

Hr. Liebig zieht, bei der Entwicklung seiner theoretischen Ansichten über die Pyrogallussäure, die Constitution derselben, so wie sie durch die neuesten Arbeiten festgestellt worden ist, in Zweifel und hält es für möglich, daß die Gallussäure der Einwirkung der Hitze ausgesetzt, sich nicht bloß in Pyrogallussäure und Kohlensäure zersetzt. Er nimmt sogar an, daß 4 Atome Gallussäure sich zersetzen in zwei Atome Pyrogallussäure, ein Atom Metagallussäure und 4 Atome Kohlensäure. Ich will bei dieser Gelegenheit daran erinnern, daß ich in meiner Notiz über die Wirkung der Hitze auf die Gallussäure*) ausdrücklich bestätigt habe, daß ich bei der Subli-

*) *Annal. d. Pharm.* Bd. XXV. S. 161.

mation der Gallussäure nie weniger als 20 pCt. Rückstand und nicht mehr als 50 pCt. Pyrogallussäure erhalten konnte.

Endlich bleibt mir noch eine letzte Bemerkung über diese Säure zu machen übrig. Hr. Liebig macht in seiner Abhandlung darauf aufmerksam, daß die Formel des Gerbstoffs sich ausdrücken läßt durch zwei Atome Gallussäure und ein Atom Essigsäure und daß hiernach seine Zersetzung durch den verlängerten Einfluß von Wasser und Luft sehr einfach scheint. Dieselbe Idee findet sich sehr deutlich in meiner ersten Notiz von Febr. 1837 ausgesprochen, ich setzte sogar hinzu, daß ich mir vorgenommen hätte, diese Vermuthung durch den Versuch zu bestätigen; aber leider werden nicht alle Schlüsse, die sich so einfach aus den Formeln ableiten lassen, durch die Resultate der Versuche gerechtfertigt, auch zieht man oft vor, und dies ist das klügste, nicht eher Formeln aufzustellen, als nachdem die Thatsachen gesprochen haben. Gewiß ist, daß ich mir die größte Mühe gegeben habe, die Essigsäure in der Flüssigkeit aufzusuchen, welche über der in einem verschlossenen Gefäße aus Galläpfeln gebildeten Gallussäure steht, ohne die geringste Spur davon zu finden. Ich hatte gleichfalls einer andern möglichen Umwandlung Erwähnung gethan, ohne sie durch das Experiment bestätigt zu finden. Man wird also wohl warten müssen, bis andere Thatsachen oder Vermuthungen kommen, die Erklärung zu geben, die man schon gefunden zu haben glaubte und die entwischte.

(Journal de Pharm. Fevr. 1839.)
