

Dieser Niederschlag wird unzweifelhaft dadurch gebildet, dafs bei der Oxydation des Eisens die Verwandtschaft, welche das Oxyd in dem basischen Salze mit der Quellsäure verbindet, die Verwandtschaft dieser zum Ammoniak in ihrem neutralen Salze weit übersteigt, und dafs diefs Alkali sich überdiefs der Kohlensäure des Eisenoxyduls bemächtigt, und, wenn die Bildung an der Oberfläche geschieht, zum Theil mit derselben sich verflüchtigt. Der Niederschlag von kohlensaurem Kalk beruht vermuthlich auf einer Verdunstung von Kohlensäure, und die übrige Fällung auf der allgemeinen Neigung schwerlöslicher Körper, sich in geringer Menge mit den in ihren Lösungen entstehenden Niederschlägen abzuscheiden, wie wir Kieselerde aus Flüssigkeiten, welche dieselbe enthalten, von allen Niederschlägen mit fortgerissen finden. Dafs das Eisenoxydul, beim Kochen des Porlawassers in einer sauerstofffreien Atmosphäre, vereinigt mit Quellsäure niederfällt, ist deutlich eine Folge davon, dafs das Ammoniak, welches zuvor mit dieser Säure verbunden war, beim Kochen als kohlensaures fortging.

(Schluss im nächsten Hefte.)

II. Ueber die Zusammensetzung der Brenzcitronensäure;

von *Hrn. J. Dumas.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LII p. 295.*)

Vor einigen Jahren lehrte Hr. Lassaigne diese neue Säure kennen und gab von ihr und einigen ihrer Salze eine Analyse. Da diese Resultate indefs nicht mit der Proportionslehre stimmten, so war klar, dafs Hr. L. in Betreff der Salze vergessen hatte, auf das in einigen derselben etwa enthaltene Krystallwasser Rücksicht zu neh-

men; und was die Elementar-Analyse der Säure anbelangt, so hatte Derselbe einen damals ziemlich gewöhnlichen Fehler begangen, ihr nämlich mehr Wasserstoff beigelegt als sie wirklich enthält. Da die brenzlichen Säuren im Allgemeinen arm an Wasserstoff sind, so schien mir diese Analyse immer einer Wiederholung zu bedürfen.

Nicht hiedurch allein aber wurde ich bestimmt, die Brenzcitronensäure aufs Neue zu zerlegen; was mich dazu bewog, war vielmehr die Anomalie, welche die Citronensäure hinsichtlich ihres Wassergehaltes im getrockneten Zustand darbietet. Es stand zu hoffen, daß die Producte ihrer Destillation auf diesen in der Geschichte der Säuren einzigen Umstand einiges Licht werfen würde.

Sehr auffallend ist es übrigens bei der Destillation der Citronensäure zu sehen, daß dieselbe dabei gewissermaßen ganz übergeht, kaum einen kohligen Rückstand hinterläßt. Dieser Umstand deutet auf eine einfache Reaction; allein welche Sorgfalt man auch auf die Destillation verwendet, so bleibt doch immer etwas Kohle zurück. Die reinste Citronensäure, im Vacuo destillirt, liefert dieselbe so gut wie die gewöhnliche Säure bei der Destillation unter dem Druck der Atmosphäre.

Das Ansehen des Destillats ist sehr merkwürdig: eine ölig aussehende Flüssigkeit, begleitet von einer wässrigen und sauren, die einen beträchtlichen Theil des Products ausmacht. Allein diese ölige Flüssigkeit hat nur eine ephemere Existenz; schon durch bloße Einwirkung des Wassers, dem sie viele Brenzcitronensäure abtritt, wird sie zersetzt, und noch schneller unter dem Einfluß von Basen. Endlich findet man nur Brenzcitronensäure und Wasser unter den flüssigen Producten der Destillation, wenn man die Sättigung oder Reinigung der Brenzcitronensäure an freier Luft vornimmt.

Es bildet sich auch jedesmal ein anderer Körper, welcher Hrn. Lassaigne entgangen ist, nämlich eine gei-

stige, flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch an den des Essiggeistes erinnert. Polydore Boullay, welcher die Bildung derselben aufgefunden hat, wird die Beschreibung und Analyse derselben unternehmen, sobald er von dem schweren Unfall, der ihn seit zwei Jahren von allen chemischen Arbeiten abhält, hergestellt seyn wird. Ohne Zweifel wird die genaue Kenntniss dieser Flüssigkeit viel Licht verbreiten über die Reaction, welche die Brenzcitronensäure und vielleicht die brenzlichen Säuren im Allgemeinen erzeugt.

Die Brenzcitronensäure, welche ich analysirte, stammt aus der Destillation einer schön krystallisirten, vollkommen von Schwefelsäure befreiten Citronensäure her. Die übergegangene Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit reinem kohlensauren Natron gesättigt, und darauf durch Blutkoble entfärbt.

Aus dieser Flüssigkeit bereitete ich das brenzcitronensaure Blei, welches ich analysiren wollte, dadurch, dafs ich salpetersaures Blei tropfenweise in die noch heifse Flüssigkeit that und noch brenzcitronensaures Natron im Ueberschuß liefs. Auf diese Weise erhält man das brenzcitronensaure Bleioxyd etwas sandig, und es läfst sich dann besser auswaschen als das in der Kälte bereitete; letzteres ist mehr aufgequollen und bildet zuweilen eine Art von gallertartigem Magma.

So erhalten, wurde das brenzcitronensaure Blei anfangs durch Abgiefsen und dann auf dem Filtrum gewaschen; bald zeigte sich indess, dafs das Salz löslich war, selbst in der Kälte, so dafs die Waschung immer eine bleihaltige Flüssigkeit lieferte. Als bereits mehre Liter destillirten Wassers zu zwei bis drei Grammen Salz verbraucht worden waren, glaubte ich damit einhalten zu müssen, wiewohl die Flüssigkeit immer noch mit Blei beladen war. Zuweilen versuchte ich den Niederschlag zu trocknen und dann auf's Neue zu waschen; allein das Resultat blieb sich gleich, das Salz löste sich auch jetzt.

In der Kälte ist die aufgelöste Menge vom Salz gering; siedendes Wasser nimmt aber weit mehr auf, und setzt es beim Erkalten in Flocken ab.

Das Bleisalz wurde durch Schwefelsäure analysirt, nachdem es in einem Oelbade bis 180° C. erbitzt und damit eine Zeit lang im Vacuo gehalten worden war. Behufs der Analyse wurde das Salz in einer dünnen Platinschale mit reiner Schwefelsäure angefeuchtet, dann die Flamme einer Weingeistlampe mittelst eines Löthrohrs von oben herab auf dasselbe geleitet, und, in Richtung und Stärke, nach dem Fortgange der Verdampfung regulirt. Als die Masse trocken zu seyn schien, wurde die Schale mittelst der Lampe von unten bis zur Rothgluth erbitzt, dann gewägt, falls das schwefelsaure Bleioxyd rein zu seyn schien, und die Einwirkung der Schwefelsäure mit den eben genannten Vorsichtsmafsregeln wiederholt. Gewöhnlich veränderte die Schale ihr Gewicht nicht bei dieser zweiten Probe.

0,5 eines anscheinend wohl ausgewaschenen brenzcitronensauren Bleioxyds gaben bei zwei Analysen 0,453 und 0,454 schwefelsauren Bleioxyds.

0,5 des nochmals gewaschenen Salzes lieferten in zwei Proben 0,450 und 0,451 schwefelsauren Bleioxyds.

Zur gröfseren Sicherheit wurde abermals Säure bereitet, dieselbe an Blei gebunden, wieder davon abgeschieden und abermals in Bleisalz verwandelt, doch immer mit Anwendung von essigsaurem Blei statt des früher gebrauchten salpetersauren.

0,5 dieses brenzcitronensauren Bleioxyds gaben 0,4505 schwefelsaures.

Sieht man das brenzcitronensaure Bleioxyd als neutral an, so würde das Atomgewicht der Säure, den drei letzten Proben zufolge, 711, 706 und 707. Da dieses Gewicht sich bei allen Versuchen als constant erwies, so ist nicht an seiner Richtigkeit zu zweifeln.

Die Analyse des brenzcitronensauren Bleioxyds ist

so leicht, daß ich hier, was den Kohlenstoff betrifft, bloß die Resultate des letzteren Salzes gebe. 1 Grm. dieses Salzes gaben 0,119 Wasser und 0,661 Kohlen-säure. Hienach wird die Zusammensetzung der trocknen Säure:

	Beobachtet.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	54,30	54,07	5 *)
Wasserstoff	3,63	3,53	4
Sauerstoff	42,07	42,40	3
	<hr/> 100,00	<hr/> 100.	

Die Gegenwart einer, wie man sieht, so geringen Menge Wasserstoff und die Schwierigkeit, die Zusammensetzung der Brenzcitronensäure auf die der Citronensäure zu beziehen, haben mich veranlaßt mehre Proben zu machen, um den Wasserstoffgehalt des Bleisalzes genau zu constatiren.

Bei einer derselben verbrannte ich 2,207 brenzcitronensaures Blei, nachdem die das Gemenge einschließende Röhre getrocknet worden war, im Vacuo bei 115° C. Die Verbrennung, wie gewöhnlich geleitet, gab 0,248 Wasser. Wegen des Wasserdampfs in der zur Reinigung des Apparates angewandten Luft war diese Menge zu groß. In einem vergleichenden Versuche fand ich, daß die Luft 0,012 Wasser geliefert haben mußte; dieß bringt die wirklich bei der Verbrennung der Säure entstandene Wassermenge auf 0,236 herab. Hienach enthält die Brenzcitronensäure 3,52 Procent Wasserstoff, was genau mit der Rechnung stimmt.

Um dergleichen Bestimmungen rasch zu machen, braucht man nur dem Liebig'schen Apparat, nach beendeter Verbrennung, eine Flasche voll Wasser anzufügen,

*) Nämlich $C=76,437$ gesetzt, wie es Berzelius annimmt. Hr. Dumas nimmt, nach Gay-Lussac, das Atomgewicht der Kohle halb so groß, und meint, die französischen Chemiker würden die Ueberzeugung haben, daß dieß richtiger sey. P

und durch den Ausfluß des Wassers, den man mittelst eines Hahns nach Belieben reguliren kann, die Luft aus-saugen lassen *). Nach der ersten Wägung der Röhre mit Chlorcalcium bringt man sie wieder an die Flasche und beginnt von Vorne. Der Gewichtsüberschuß, welchen sie erlangt, muß von dem Ergebniß der ersten Wägung abgezogen werden. Der Erfolg dieser Methode hängt einzig davon ab, daß ich die Sorgfalt nehme, die Gemenge von Kupferoxyd und der Substanz durch geröstete Drehspäne sehr zu zertheilen; denn bei reinem Kupferoxyd bedarf es eines weit stärkeren Saugens, als mit der in der Flasche enthaltenen Wassersäule möglich ist. In diesem Fall könnte man sich ohne Zweifel des Quecksilbers bedienen.

Im Allgemeinen kann man sagen, daß bei der Sorgfalt, welche man gegenwärtig zur Vermeidung des hygrometrischen Wassers trifft, und welche selbst ohne Anwendung des Vacuums hinlänglich ist, der beobachtete Ueberschuß an Wasserstoff vom hygrometrischen Wasser der Luft herrührt; auch ist dieser Ueberschuß fast constant, welche Substanz und wie viel von ihr man auch der Analyse unterwerfe; er kann nur mit dem hygrometrischen Zustand der Luft schwanken, der seinerseits in den meisten Laboratorien sich kaum verändert.

Uebrigens reicht dieser Wasserstoff-Ueberschuß gemeiniglich nicht hin, um die atomischen Verhältnisse zu stören, vor Allem wenn man die Sorgfalt trifft, den Wasserstoff etwa 0,2 Procent niedriger anzunehmen als die directe Analyse ihn gegeben hat.

Die Brenzcitronensäure war offenbar trocken in dem oben analysirten Salz vorhanden; um indeß davon überzeugt zu werden, wollte ich noch ein anderes Salz analysiren, und wählte dazu das doppelt-brenzcitronensaure Bleioxyd.

*) Eine ähnliche Idee wurde bekanntlich von Liebig bei seinem Trocken-Apparat ausgeführt. S. Annal. Bd. XXVII S. 679. P.

Dieses Salz bildet sich leicht wenn man das neutrale Bleisalz in einem großen Ueberschuß von Brenzcitronensäure auflöst, und die hinreichend eingeeengte Flüssigkeit zum Krystallisiren hinstellt.

Das doppelt-brenzcitronensaure Blei schießt in kleinen schwach gelblichen Krystallen an. Es wurde auf die vorhin angegebene Weise mit Schwefelsäure analysirt.

0,6 dieses Salzes lieferten 0,390 schwefelsaures Bleioxyd, oder, was dasselbe ist, 1394 Bleioxyd waren mit 1522 Säure verbunden; folglich ein Atom mit zwei Atomen Säure und einem Atom Wasser; denn dies gäbe 1527, eine kaum von der vorhergehenden abweichende Zahl.

Bei der Elementar-Analyse gaben 0,852 des Salzes: 0,791 Kohlensäure, 0,172 Wasser. Hienach ist die Zusammensetzung der in diesem Salze enthaltenen Säure, sehr übereinstimmend mit dem aus der früheren Analyse hervorgehenden Atomgewicht der wasserhaltigen Säure, folgende:

	Beobachtet.	Berechnet.	Atom.
Kohlenstoff	49,6	50,08	10
Wasserstoff	4,3	4,08	10
Sauerstoff	46,1	45,84	7
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Um jede Ungewißheit über den wirklichen Wassergehalt zu vermeiden, war das Salz bei 140° C. im trocknen Vacuo getrocknet worden.

Man sieht aus dieser Analyse, daß das doppelte Salz anzusehen ist als bestehend aus einem Atom neutralen brenzcitronensauren Bleioxyds und einem Atome wasserhaltiger Säure *). Man könnte es ein Doppelsalz von Bleioxyd und Wasser nennen, worin jede der Basen ein Drittel des Sauerstoffs der Säure enthält.

*) Eine analoge Zusammensetzung hat bekanntlich das saure schwefelsaure Kali. Siehe Annal. Bd. XVIII S. 152. P.

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 dieß 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-