

Analyse der Wallnufssasche (*Juglans regia*); von *Demselben*.

In 100 Theilen reiner Asche, nach Abzug von Sand und Kohle, sind enthalten :

Kali	27,12
Kalk	19,98
Magnesia	7,72
Eisenoxyd	0,73
Phosphorsäure . .	35,61
Schwefelsaurer Kalk	3,88
Chlorkalium . . .	0,80
Kohlensäure . . .	2,93
Kieselerde	1,13

100,00.

Die Wallnüsse gaben beim Einäschern 0,667 pC. feuerbeständigen Rückstand.

Ueber eine aus rohem Weinstein entstehende, eigenthümliche Säure;

von *J. Nickles*.

(Revue scientifique et industrielle du Docteur Quesneville).

Vor längerer Zeit entdeckte Nöllner*) eine neue Säure, die sich aus rohem Weinstein gebildet hatte und nannte sie,

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII S. 299.

wegen gewisser Aehnlichkeit mit Essigsäure, Pseudo-Essigsäure. Sie bildet sich zuweilen, wenn man eine Auflösung von weinsaurem Kalk, so wie er nach der gewöhnlichen Methode aus dem rohen Weinstein erhalten wird, in der Sommerwärme verdampfen läßt. Es entwickelt sich Kohlensäure und im Rückstand findet man die neue Säure, die zwar mit Essigsäure große Aehnlichkeit zeigt, aber sich durch ihr Atomgewicht und die Salze, welche sie mit Natron, Bleioxyd und Silberoxyd bildet, davon unterscheidet.

Eine einfache Prüfung führte Berzelius*) zu der Ansicht, daß sie ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure ist.

In der That sah Berzelius, daß beim Schütteln mit Aether sich darin eine Säure löste, die mit Buttersäure alle Eigenschaften gemein hatte; das ungelöste gab nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt an kochenden absoluten Alkohol neue Mengen von buttersaurem Baryt und einen Rückstand von essigsaurem Baryt. Die von Berzelius untersuchte Säure hatte daher schon eine Umänderung erlitten, was durch Kochen, oder langes Aussetzen an die Luft, wie bei anderen Säuren, Statt gefunden haben mochte.

Um diesen Umstand zu untersuchen, untersuchte ich eine Probe, welche ich der Güte des Hrn. Nöllner verdankte, aber auch diese Säure hatte schon dieselbe Umänderung erlitten. Sie bildete nicht mehr, wie früher, ein in Octaëdern krystallisirendes Bleisalz und durch Chlorcalcium schied sich eine Schichte Buttersäure ab, während Essigsäure in Lösung blieb. Es handelte sich nun nur noch darum, durch die Analyse die Angabe von Berzelius zu bestätigen, und ich benutzte hierzu die Silber-salze. Die durch kohlensaures Ammoniak gesättigte Säure wurde kochend mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, filtrirt und

*) Berzelius Jahresbericht 1843.

zur Krystallisation hingestellt. Nach einer Stunde hatten sich prächtige Nadeln von essigsaurem Silberoxyd ausgeschieden. Die Mutterlauge lieferte eine neue, der ersten ähnliche Krystallisation, worauf schöne dendritische Krystalle folgten. Im leeren Raum getrocknet, gaben letztere von :

0,399 Grm. Substanz 0,222 Grm. Silber.

0,372 Grm. Substanz 0,334 Grm. Kohlensäure und 0,1269 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C ₈	24,61	24,48
H ₇	3,58	3,87
O ₈	12,35	11,89
AgO	59,46	59,76
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Es war dießs demnach buttersaures Silberoxyd. Von den ersten Krystallen gaben :

0,430 Grm. Substanz 0,278 Grm. Silber.

0,685 Grm. Substanz 0,360 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C ₄	14,37	14,32
H ₃	1,79	1,81
O ₃	14,37	14,43
AgO	69,46	69,44
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Dieses letzte Salz ist daher essigsaures Silberoxyd. Vereinigt, besitzen beide Säuren Eigenschaften, die bis jetzt noch nicht bemerkt wurden. So wird die Buttersäure, mit Essigsäure gemischt, nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt; so fällt die von Nöllner erhaltene Probe selbst nicht das dreibasisch-essigsaure Bleioxyd. Sättigt man ein Gemisch von Essigsäure und Buttersäure mit Bleioxyd und bringt einen Ueberschuß von Ammoniak hinzu, so

bilden sich nach kurzer Zeit kleine, rosenrothe Nadeln, von einem in Wasser durch essigsaures Salz löslichen, basisch-buttersaurem Bleioxyd. Dieses Gemenge von buttersaurem und essigsaurem Bleioxyd giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag, der sich beim Bewegen der Flüssigkeit wieder auflöst und erst bei einem Ueberschufs von Chlorbarium ungelöst bleibt. Beide Bleisalze zeigen jedes für sich dieselbe Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade, und beide geben nach einiger Zeit einen Absatz von Chlorblei.

Ich beschäftigte mich hierauf mit der Untersuchung einer anderen Säure von demselben Ursprung, welche ich der Güte des Hrn. Prof. v. Liebig verdanke, der sie, mit Bleioxyd verbunden, von Hrn. Nöllner erhalten hatte.

Zersetzt man dieses Salz durch Schwefelsäure und destillirt, so erhält man eine Säure, die mit Baryt ein in schönen Prismen mit rhombischer Basis krystallisirendes Salz giebt, und außerdem kleine weifse Warzen, die nichts anderes als essigsaurer Baryt sind, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wird.

Diese eigenthümliche Säure wird durch Zersetzung ihres Natronsalzes mit Phosphorsäure rein erhalten; sie begiebt sich in diesem Falle als ölige Schichte auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt ist bei 140° C. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird sie in der Wärme, unter Entwicklung von schwefliger Säure, leicht zersetzt. Ihr Geruch erinnert an Schweiß; mit Kali und arseniger Säure destillirt, giebt sie Alkarsin. Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs Essigsäure und Buttersäure, unter noch unbekannten Verhältnissen, sich in der Art vereinigen, dafs sie eine einzige Säure bilden, welche charakteristische, von beiden einzelnen verschiedene Eigenschaften besitzt; ich werde sie *Butteressigsäure* nennen. Die Krystalle des Barytsalzes sind in heifsem Wasser sehr leicht löslich, aber nur wenig in absolutem Alkohol. Sie verändern sich nicht beim Aufbewahren, entwickeln aber dabei einen Geruch nach ranziger Butter.

Bei 100° verliert das Barytsalz 3,25 pC. Wasser, bei 200° schmilzt es und verliert weitere 2,80 pC.

0,663 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,545 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,640 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,446 Grm. kohlen-sauren Baryt.

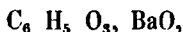
0,686 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,563 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,451 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,4266 Grm. Kohlensäure.

1,1476 Grm. getrocknete Substanz gaben 1,059 Grm. Kohlensäure und 0,370 Grm. Wasser.

0,769 Grm. Substanz gaben 0,728 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel :



wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	25,41	25,81	25,17	25,88
Wasserstoff	3,52	"	3,57	3,58
Sauertoff	16,97	"	17,12	16,45
Baryt	54,10	"	54,14	54,14
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Krystalle enthalten ein Atom Wasser.

Bei der trocknen Destillation giebt dieses Salz einen ölartigen, nicht sauren Körper, den ich in zu geringer Menge erhielt, um zu entscheiden, ob er das Aceton der Butteressigsäure, oder ein Gemenge von Aceton und Butyron ist.

Aus dem Barytsalz wurden die übrigen Salze der Säure dargestellt. Das Kali und Natronsalz sind zerfließlich; das Zinksalz ist in Wasser löslich, wird aber beim Kochen zersetzt.

Das Kalksalz bildet seidenartige, an der Luft efflorescirende Fasern und ist in Wasser löslich.

Von diesem Salze gaben :

0,412 Grm. 0,309 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,210 Grm. 0,3009 Grm. Kohlensäure und 110 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C ₆	38,72	38,95
H ₅	5,37	5,80
O ₃	25,79	25,03
CaO	30,12	30,22
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Das butter-essigsäure Silberoxyd krystallisirt in Dendriten, die am Licht leicht geändert werden.

0,332 Grm. Substanz gaben 0,198 Grm. Silber.

0,253 Grm. Substanz gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm. Wasser.

	Berechnet	gefunden
C ₆	19,88	19,16
H ₅	2,74	3,35
O ₃	13,30	13,24
AgO	64,08	64,05
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Das Kupfersalz krystallisirt in schiefen Prismen; es ist leicht löslich in Alkohol, aber nur wenig in Wasser; setzt man aber Essigsäure zu, so löst es sich auf und es zeigt sich die den butter-essigsäuren Salzen eigenthümliche Bewegung. Bei 100° in einem trockenen Luftstrom erhitzt, verliert es Wasser, und bei 150° einen Theil seiner Säure. Die Producte dieser trockenen Destillation sind : eine riechende Flüssigkeit, die aus Butteressigsäure und einem ölartigen, in Wasser unlöslichen Oel besteht; ferner Kohlensäure und Kohlenwasserstoff; im Rückstand bleibt Kupfer und Kohle. Bei zweimaliger Wiederholung des

Versuchs konnte ich nie das weisse krystallinische Kupfersalz bemerken, das sich unter gleichen Umständen bei dem essigsauren und buttersauren Kupferoxyd in der Wölbung der Retorte absetzt. Die Säure ätherificirt sich leicht mit Alkohol und Schwefelsäure und giebt ein nach Früchten riechendes Product.

Bringt man Ammoniak zu butter-essigsaurem Bleioxyd, so bilden sich bald auf dem Boden des Gefäßes kleine rosenfarbige Nadeln, die denen gleichen, welche man auf dieselbe Weise aus einem Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Bleioxyd erhält. Bei mehreren Analysen erhielt ich kein genügendes Resultat, sondern immer weniger Kohlenstoff als der Buttersäure und mehr als der Butteressigsäure entspricht.

Ich habe früher erwähnt, dafs ein Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Baryt eine grofse Menge von Chlorblei auflösen kann, ohne eine bestimmte Verbindung zu bilden. Giefst man aber Chlorbarium in eine concentrirte Auflösung von butter-essigsaurem Bleioxyd, so erhält man anfangs einen reichlichen Niederschlag, der beim Bewegen sich wieder auflöst. Führt man aber fort so lange zuzugiefsen, bis der Niederschlag sich nicht mehr löst, filtrirt dann und läfst freiwillig verdunsten, so setzt sich zuerst Chlorblei ab und dann prächtige Krystalle, die quadratische Prismen zu seyn scheinen. Sie lösen sich leicht in Wasser und erzeugen an der Oberfläche die diesen Salzen eigenthümliche Bewegung. Durch Reactionen findet man Chlor, Blei und Barium.

Bei 100° verliert dieses Salz 2,59 pC. Wasser, es enthält Blei und Barium zu gleichen Aequivalenten, ersteres in zwei Zuständen, da beim Glühen sich Bleioxyd und Chlorblei bildet.

Nach mehreren Krystallisationen setzen die Mutterlaugen des butter-essigsauren Baryts kleine weisse Warzen ab, die an der Luft sich nicht ändern und in Wasser ohne Rotation sich leicht lösen; durch Reactionen findet man darin Essigsäure. Dieses

Salz enthält $2\frac{1}{2}$ At. Wasser, bei 100° C. verliert es 13,68 pC. Wasser, bei 160° weitere 2,65 pC. 0,754 Grm. an der Luft getrocknetes Salz gaben 0,591 Grm. schwefelsauren Baryt, daher nach Abzug des Wassers 60,60 pC. Baryt; der essigsäure Baryt enthält 60,82 pC. Baryt.

Es fragt sich nun, ob die Formel der Butteressigsäure nicht verdoppelt werden muß, so daß :



In diesem Falle wäre die Säure zweibasisch; da sie aber ohne Veränderung flüchtig ist, was bei keiner zweibasischen Säure der Fall, so ist diese Annahme nicht wahrscheinlich. Außerdem steigt mit dem Aequivalent einer Säure auch ihr Siedepunkt. Die Essigsäure siedet nun bei 118° , die Buttersäure bei 164° ; es kann demnach die Säure $C_{12} H_{12} O_8$ nicht bei 140° siedeten; nimmt man dagegen ihre Formel zu $C_6 H_6 O_4$, so gehört sie in die Reihe der Säuren $(CH)_n O_4$, und ihr Siedepunkt stimmt mit dem dafür berechneten überein.

Ferner tritt bei der Gährung stets eine Spaltung zusammengesetzter Atome ein; es ist demnach nicht wahrscheinlich, daß aus der Weinsäure mit 8 At. Kohlenstoff durch Gährung eine Säure mit 12 At. Kohlenstoff entsteht.

Die Formel $C_6 H_6 O_4$ ist dieselbe, wie die der Metaceton-säure, welche Gottlieb vor einiger Zeit aus Zucker, Stärke etc. durch Behandlung mit Kalihydrat, und Redtenbacher durch Gährung des Glycerins und Oxydation der Fette erhielt.

Beide Säuren zeigen indessen bedeutende Verschiedenheiten. So ist die Metaceton-säure in Wasser nur wenig löslich, während die Butteressigsäure sich darin in jedem Verhältniß löst. Erstere bildet mit Natron und Silberoxyd Salze, die sich mit den essig-sauren Salzen derselben Basen zu Doppelsalzen vereinigen; die butter-essig-sauren Salze von Natron und Kali krystallisiren getrennt.

Ferner krystallisirt ein Gemenge von metacetonsaurem und essigsaurem Kupferoxyd und Kalk nicht, während die Gegenwart von Essigsäure die Krystallisation der butter-essigsauren Salze nicht hindert und der Baryt selbst ein gutes Mittel zur Trennung beider Säuren abgiebt.

Man könnte vielleicht annehmen, daß die Butteressigsäure aus den Unreinigkeiten sich bildet, welche stets der rohe Weinstein enthält. Aber diese Meinung verliert jeden Werth, sobald man sich erinnert, daß eine Lösung von krystallisirter Weinsäure oder Citronensäure nach einiger Zeit eine beträchtliche Menge von Essigsäure enthält, welche Nöllner auch stets aus rohem Weinstein ohne Kalk erhielt.

Die reine Weinsäure kann demnach ohne Einwirkung von fremden Substanzen, die anders als Ferment wirken, Essigsäure liefern; es hindert demnach nichts, anzunehmen, daß der Kalk die Reactionen in der Art ändert, daß sich aus den Elementen der Weinsäure eine gewisse Menge Buttersäure bildet, die durch Vereinigung mit Essigsäure Butteressigsäure erzeugt.

Es liegt den Fabrikanten der Weinsäure nun ob, auf diese Metamorphosen aufmerksam zu seyn, welche auf drei verschiedene Arten Statt findet :

- 1) Die Weinsäure zerlegt sich in freiem Zustande, oder in der Verbindung mit Kali in Essigsäure und Kohlensäure.
 - 2) Sie zerfällt in Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure, wenn das Kali durch Kalk ersetzt wird.
 - 3) Sie bildet Kohlensäure, Essigsäure und Butteressigsäure in noch zu bestimmenden Umständen.
-