

## 158. Friedr. Mohr: Ueber die Basicität der Säuren.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Als man anfang die Salze der verschiedenen Säuren zu untersuchen, bemerkte man bald, dass die meisten Säuren mit derselben Base verschiedene Salze bildeten, und registrirte einfach diese That- sachen, ohne darauf ein System zu gründen. Da man eine ganze Reihe sogenannter neutraler Salze, wie schwefelsaures, salpetersaures Kali, Natron, Kalk, Baryt u. s. w. in Händen hatte, so ermittelte man die Mengen der Säuren und Basen, welche darin enthalten waren, und nannte diese Mengen Atome oder Aequivalente. Man bemerkte eben- falls, dass die Eigenschaft, mehrere Salze zu bilden, nicht allein in der Säure lag, sondern auch in der Base; so bildete Schwefelsäure mit Kali und Natron zwei Salze, ein neutrales und saures, abe. mit Kalk, Baryt, Bleioxyd u. a. nur ein Salz, und zwar nur das dem neu- tralen Kalisalze entsprechende.

Andere Säuren bildeten drei Reihen Salze, oder wenigstens einige Salze aus der dritten Reihe, wie Kleesäure, welche einfach, doppelt und dreifach kleesaures Kali gab. Erst später trat ein Ereigniss ein, welches in dieser Sache nöthigte, eine bestimmte Stellung anzunehmen.

Berzelius entdeckte, dass das wasserleere citronensaure Silberoxyd stärker erhitzt noch  $\frac{1}{3}$  Atom Wasser abgab, über dessen Ursprung man sich keine Rechenschaft geben konnte. Es stellten sich zwei Möglichkeiten dar: entweder war das Wasser aus Sauerstoff des Silberoxydes und Wasserstoff der Säure entstanden oder es stammte ganz von den Bestandtheilen der Säure ab. Beim Silberoxyd war die erste Annahme wahrscheinlicher, bei den Salzen mit Kali, Baryt oder Natron als Grundlage, wo dieselbe Ausscheidung von  $\frac{1}{3}$  Atom Wasser statt- fand, war die zweite Annahme annehmlicher, weil man Baryt und Natron nicht unter diesen Umständen ihres Sauerstoffs berauben zu können glaubte. Da aber  $\frac{1}{3}$  Atom nicht nach den Grundsätzen der Atomtheorie gedacht werden konnte, so verdreifachte man die Formel der Säure und zog 1 ganzes Atom Wasser ab. Aus  $3C_4H_2O_4 - HO^*$ ) wurde  $C_{12}H_5O_{11}$ , und dies nannte man nun das Atom der Säure, welche natürlich 3 Atome Basis erforderte, und so stellte sich der Begriff einer mehrbasischen Säure fest. Die Citronensäure wurde nun dreibasisch, und man stellte den allgemeinen Satz auf:

Eine zwei- oder dreibasige Säure ist eine solche, deren einfaches Atom 2 oder 3 Atome Basis zu einem neutralen Salze sättigt.

Diese Bedingung trat ein, wenn sich eine oder mehrere der Atom- anzahlen in der Säure durch die Anzahl der Atome der Basis nicht ohne Rest dividiren liess.

\*) C = 6; O = 8.

Das war bei der obigen Formel der Citronensäure der Fall, wo die beiden Primzahlen 5 und 11 überhaupt keine Division, also auch nicht durch 3, zulassen. Nun werden aber in den neueren Lehrbüchern der Chemie eine Menge Säuren als zwei- und dreibasisch aufgeführt, worin dieser Bedingung nicht genügt ist, sondern worin sich die Atomzahlen der einzelnen Elemente sämtlich durch 2 oder 3 dividiren lassen. Daraus geht aber hervor, dass diese Säuren sämtlich einbasisch sind, wenn sie der Bedingung genügen, dass man die der Analyse entsprechende Formel mit ganzen Atomzahlen für 1 Atom Basis aufstellen kann.

Es herrscht nun über diesen Gegenstand in der Wissenschaft gar kein bestimmter Grundsatz, wonach man die Basicität einer Säure feststellt. Dies hat sehr grosse Nachtheile, sowohl für den Lernenden als den Lehrenden. Der erste wird veranlasst etwas zu glauben, wovon ihm kein vernünftiger Grund angegeben wird, und der Lehrer muss etwas vortragen, wovon er keinen vernünftigen Grund angeben kann. Es ist nun von Interesse, dieser Sache auf den Grund zu gehen und die Berechtigung vieler mehrbasischen Säuren genauer zu prüfen.

Die Dreibasischkeit der Citronensäure war der Ausgangspunkt der ganzen Lehre, welche von Liebig in seiner berühmten Arbeit über die Constitution der organischen Säuren (dessen Annalen Bd. 26, S. 113) grosse Ausdehnung erhielt.

Liebig fand bei dem Brechweinstein eine ähnliche Erscheinung, wie bei dem citronensauren Silberoxyd. Das krystallisirte Salz enthält 1 Atom Wasser, welches bei  $100^{\circ}$  entweicht, und es wird dann durch die empirische Formel  $2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5)\text{KO}$ ,  $\text{SbO}_3$  ausgedrückt. Wird dies Salz bis an  $250^{\circ}$  erhitzt, so scheiden sich noch 2 Atome Wasser aus, von denen es ebenfalls fraglich ist, ob sie ihren Sauerstoff aus dem Antimonoxyde oder aus der Weinsäure selbst haben. Diese Frage kann praktisch nicht gelöst werden, und wir bleiben in der Alternative, ob wir den bei  $250^{\circ}$  getrockneten Brechweinstein für  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{KO}$ ,  $\text{SbO}$  oder  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KO}$ ,  $\text{SbO}_3$  halten sollen. Bei der Citronensäure hat man das ausgeschiedene Wasser von der Säure allein genommen, weil die Erd- und Alkalisalze denselben Verlust zeigten. Will man bei der Weinsäure consequent verfahren, so muss man  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_8$  für 1 oder 2 Atome wasserleere Säure erklären. Da sich aber alle Atomzahlen durch 2 dividiren lassen, und noch 2 Atome Basis vorhanden sind, so würde  $\text{C}_4\text{HO}_4$  das Atom der wasserleeren Weinsäure darstellen. Das ging aber durchaus nicht, weil damit die Analysen aller weinsauren Salze nicht stimmten, und weil der Brechweinstein das einzige Salz ist, welches bei höherer Temperatur eine solche Abscheidung von Wasser zeigte. Der bei  $250^{\circ}$  getrocknete Brechweinstein nimmt aber in Wasser sein verlorenes Wasser wieder

auf und zeigt dann nicht mehr die geringste Verschiedenheit von demjenigen, welcher nicht dieser Behandlung unterworfen war. Darum sagt auch Liebig mit Recht (l. c. S. 157): „Der Brechweinstein tritt (bei 250°) aus der Reihe der weinsauren Salze gewöhnlich aus und kann keine Weinsäure mehr enthalten“. Dadurch geschah es, dass man genöthigt war, der Weinsäure ihre frühere Formel  $C_4H_2O_5$  zu lassen, und man hatte nur die Wahl, die im Brechweinstein vorhandene Menge  $C_8H_4O_{10}$  für 1 Atom oder 2 Atome zu halten, und hier macht man den Fehler, diese Menge für 1 Atom zu erklären. Man hatte 2 Atome Basis, nämlich KO und  $SbO_3$ , und da sich alle Zahlen der Formel  $C_8H_4O_{10}$  durch 2 dividiren liessen, so musste nothwendig  $C_4H_2O_5$  auf 1 Atom Basis kommen. Demnach ist die Weinsäure mit der letzten Formel ebenfalls eine einbasische Säure, und das neutrale Kalisalz ist  $C_4H_2O_5, KO$  und nicht  $C_8H_4O_{10}, 2KO$ . Lassen wir den Grundsatz fallen, dass man das für 1 Atom Säure nimmt, was sich mit 1 Atom Base verbindet, so hat die Construction der Salze nach Obigem gar keine Grenze, und man könnte die Weinsäure ebenso gut vierbasisch nennen, wo dann das Kalisalz  $C_{16}H_8O_{20}, 4KO$  würde, was mit der Analyse ebenso gut übereinstimmt, wie die kleinste Formel.

Bei der Weinsäure betrug die Differenz der Theorie gegen die Analyse 1 At. Wasser auf  $C_4H_2O_4$ , dagegen bei der Citronensäure nur 1 At. Wasser auf 3 At. Säure, also die Abweichung von der Analyse viel weniger und daher erklärt es sich, dass bei der Citronensäure der falsche Schluss aus der Theorie nicht so scharf gegen die Analyse abstach. Aber mit demselben Rechte, womit man den bei 250° getrockneten Brechweinstein aus der Reihe der weinsauren Salze ausstrich, musste man auch annehmen, dass die bei 200° getrockneten citronensauren Salze keine Citronensäure mehr enthielten, und dann nicht  $C_{12}H_5O_{11}$  die wasserleere Säure sei, sondern  $C_{12}H_6O_{12}$ , welches nichts anderes ist als 3 At. Citronensäure der älteren Formel  $C_4H_2O_4$ . Da man aber hier auch 3 Atome Basis hatte und sich alle Atomzahlen wieder durch 3 dividiren liessen, was vorher nicht der Fall war, so folgte einfach, dass die Citronensäure wieder in die Reihe der einbasischen Säuren mit der Formel  $C_4H_2O_4$  einrücken musste, und dass nun kein Grund mehr vorhanden war, die im ganzen wunderbare Formel  $C_{12}H_5O_{11}$  beizubehalten, um so weniger, als man damit ein ganz anderes Verfahren, wie bei der Weinsäure eingeschlagen hatte.

Es lässt sich nun auch aus den vorhandenen Analysen nachweisen, dass die Formel  $C_{12}H_5O_{11}$  falsch ist, und mit den Analysen, woraus doch allein die Formel abgeleitet werden konnte, gar nicht stimmt. Bei den weinsauren Salzen herrscht vollkommene Uebereinstimmung mit der Analyse, weil durch die Annahme der Weinsäure als zweibasisch zwar ein Irrthum, aber kein Fehler in die Formel gebracht wird; bei

den citronensauren Salzen fehlt aber wirklich 1 At. Wasser in 3 At. Säure, und das kann nur auf dem Wege des Versuches entschieden werden.

Zuerst haben wir hier die Arbeit von Hrn. Berzelius (Poggend. Annal. 27, 281) über die Zusammensetzung der Citronensäure, welche allein schon Material genug darbietet, und durch ihre Zuverlässigkeit, wie Alles, was aus den Händen dieses Herrn kam, die höchste Bedeutung hat; dann die oben citirte Arbeit von Hrn. Liebig, ferner von den HH. Dumas und Piria in den Annal. der Chem. u. Pharm. 44, 66; sodann eine sehr gute Arbeit von Heldt in den Annal. der Chem. u. Pharm. 47, 157, welche ungemein viel Zahlenresultate giebt. Hr. Heldt nimmt im allgemeinen die neuere Formel  $C_{12}H_5O_{11}$  an, ist aber doch vorurtheilsfrei genug, an vielen Stellen die Uebereinstimmung der Analyse mit der älteren Formel anzuerkennen. Eine noch jüngere Arbeit von Hrn. Kämmerer aus dem Jahre 1868 (Annal. der Chem. u. Pharm. 148, 294) bietet wenig Stoff dar, da sie unter dem vorwaltenden Einflusse des Bestrebens geschrieben ist, die Thatsachen mit der „neueren Schreibweise“ in Einklang zu bringen. Was er über die Constitution der Säure selbst sagt, läuft auf die unglückliche „Lagerung der Atome“ hinaus, wovon Hr. Kämmerer doch nichts weiss, und endigt mit bildlichen Darstellungen, die an Rosenkränze und Eierkronen erinnern.

Bei der kritischen Sichtung des Materials können wir uns lediglich an die Resultate der Analysen halten, woraus die jetzt geltenden Formeln abgeleitet sein mussten. Zunächst ist unbestritten, dass die Citronensäure in allen Verbindungen, die nicht bei  $200^{\circ}$  sondern bei  $100^{\circ}$  ausgetrocknet sind, die Formel  $C_4H_2O_4$  im wasserleeren Zustande besitzt, dass die neuere Formel, welche 3 Atome Citronensäure als das Hydrat von  $C_{12}H_5O_{11}$  betrachtet, aus der kleineren Formel entstanden ist, und in vielen Fällen wird der Widerspruch der Analyse mit der Formel dadurch verdeckt, dass man 1 Atom Wasser mehr im Wassergehalt ersetzt. Es wird nur dann sichtbar, wenn eine Verbindung gar kein Wasser enthält, wo dann die Säure als  $C_4H_2O_4$  und nicht als  $C_4H\frac{1}{3}O3\frac{2}{3}$  vorhanden ist. Hr. Berzelius hat die Verbrennungsanalyse mit citronensaurem Blei (Poggend. Annal. 27, 282 Anmerk.) vorgenommen. Dass man das Bleioxydsalz wasserleer darstellen könne, ist unzweifelhaft richtig. Er verbrannte 1 Grm. citronensaures Bleioxyd, welches 0,310 Grm. Säure enthielt. Die Kohlensäure wog 0,4361 Grm. und das Wasser 0,092 Grm.; darin ist enthalten (C=6) 0,1263 Grm. C (Berzelius berechnet nach dem damaligen Atomgewicht 0,12805 Grm.) und 0,0102 Grm. Wasserstoff.

	Gefunden	Berechnet nach	
		$C_4H_2O_4$	$C_{12}H_5O_{11}$
4 At. C = 24	40,74%	41,38	43,64
2 At. H = 2	3,30%	3,45	3,03

Hier hat die neuere Formel entschieden die geringste Uebereinstimmung, indem 2,9% Kohlenstoff zu viel vorhanden sind. Dies ist natürlich, wenn H und O zu wenig angenommen werden. Im Handwörterbuch der Chemie II, 94 heisst es, dass die Formel  $C_4 H_2 O_4$  kaum mehr Anklang fände, und dass sie zum Theil durch die Versuche von Hrn. Berzelius selbst als unstatthaft erwiesen sei.

Dies ist ein vollständiger Irrthum, wie obige Berechnung zeigt, und der Anklang der Thatsachen fehlt. Die neue Formel hat nahezu 3% Kohlenstoff zu viel, während die Abweichung in der älteren Formel nur 0,64% beträgt. Ebenso ist im Wasserstoffgehalt die Abweichung in der älteren Formel 0,19, in der neueren 0,27%.

Ferner heisst es an jener Stelle im Handwörterbuch S. 106: „Es ist Thatsache, dass viele trockne citronensaure Salze der organischen Körper  $C_{12} H_5 O_{11}$  und nicht  $3C_4 H_2 H_4$  enthalten.“ Dies ist ein falscher Ausdruck, denn diese Salze sind ebensowenig citronensaure Salze, als der bei 250° getrocknete Brechweinstein ein weinsaures Salz ist, aber beide werden es wieder durch Aufnahme des verlorenen Wassers.

Wir gehen nun zum citronensauren Silberoxyd über, das eigentlich der Ausgangspunkt der ganzen Lehre von den mehrbasischen Säuren ist.

$C_4 H_2 O_4, Ag O = 174; C_{12} H_5 O_{11} + 3 Ag O = 513$   
 Analysirt von Liebig (Annal. 26, 118).

Er erhielt im Mittel 62,98% Silber, berechnet nach der kleinen Formel zu 62,07%.

	Gefunden (Liebig)	Berechnet nach	
		$C_4 H_2 O_4$	$C_{12} H_5 O_{11}$
C = 13,94	13,99	13,8	14,03
H = 0,979	0,98	1,15	0,974
Ag = 62,98	63,02	62,07	63,11

Es wird nun die Formel  $C_{12} H_5 O_{11}, 3 Ag O$  als die richtige aufgestellt, weil man nach der Formel, welche man der Citronensäure bis jetzt nachwies, 61,93% Silber (nach dem jetzigen Atomgewicht 62,07) hätte erhalten müssen, und ebenso 10,3% Wasser, während man nur 8,52% erhielt. Ich muss nun hier bemerken, dass Liebig auf S. 118 ausdrücklich ein bei 100° getrocknetes citronensaures Silber, welches bei 120° nichts an Gewicht verlor, analysirte. Nun steht es aber doch fest, dass das bei 100° getrocknete citronensaure Silberoxyd bei 200 bis 220° noch  $\frac{1}{3}$  At. Wasser verliert. Woher soll aber dieses Wasser kommen, wenn schon die bei 100° getrocknete Verbindung die Säure  $C_{12} H_5 O_{11}$  enthält? Hier steckt der Fehler. Man hat die dem bei 200° getrockneten, citronensauren Silberoxyd zukommende Zusammensetzung dem bei 100° getrockneten zugeschrieben und wenn es also dann bei 100° die Formel  $C_{12} H_5 O_{11}$  haben soll, so muss

es bei 200° getrocknet, die Formel  $C_{12}H_4O_{10}$  bekommen, die aber nicht existirt, und wofür auch keine einzige Thatsache spricht. Ist aber erst das bei 200° getrocknete Salz  $C_{12}H_5O_{11}, 3AgO$ , was aber kein citronensaures Salz mehr ist, so muss das bei 100° getrocknete  $C_{12}H_6O_{12}$  oder  $3C_4H_2O_4$  sein. Wir finden also hier an der Wiege der ganzen Lehre einen Fehler, der im Bestreben, eine neue Theorie zu begründen, übersehen worden ist. Entweder ist das bei 100° getrocknete Salz  $C_{12}H_6O_{12}, 3AgO$ , oder man muss die Thatsache in Abrede stellen, dass es bei 200° noch 1 At. Wasser verliert. Das ist aber geradezu unmöglich, denn diese Thatsache steht durch die übereinstimmenden Versuche von Berzelius, Pelouze, Dumas und Piria, Liebig, Heldt u. A. fest. Es stellt sich nun noch die Frage dar, ob das bei 200° weggehende Atom Wasser schon bei 100° als solches vorhanden war, oder ob es aus den Bestandtheilen der Säure entstanden sei. Letztere Ansicht ist unbedenklich die richtige, denn ein im Wasser unlösliches Salz kann keine so grosse Bindungskraft für Wasser haben, dass dies nicht bei 120° entweichen sollte. Auch hatte schon Pelouze (Annal. Chem. u. Pharm. 44, 65) eine Ansicht aufgestellt, dass das  $\frac{1}{3}$  At. Wasser (oder 1 At. von 3 At. Säure) in den citronensauren Salzen als fertig gebildetes Wasser, als Krystallwasser anzunehmen sei, und Liebig bestreitet diese Ansicht auf das Bestimmteste an derselben Stelle. Es musste dann also dies Wasser aus den Bestandtheilen der Säure entstanden sein und daraus folgte nothwendig, dass die Säure, ehe sie dies  $\frac{1}{3}$  At. Wasser verlor,  $C_4H_2O_4$  sein musste.

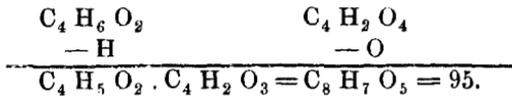
Einen ganz analogen Fall haben wir bei der Honigstein- oder Mellithsäure. Alle ihre Salze mit Erden und Alkalien haben die Zusammensetzung  $C_4H_4O_4, MO$ , und ebenso das Silbersalz  $C_4H_4O_4, AgO$ . Erhitzt man letzteres bis 180°, so verliert es noch 1 At. Wasser und es bleibt dann die wasserstofffreie Verbindung  $C_4O_4, Ag$  übrig. Nahm man diese als wasserleeres honigsteinsaures Silberoxyd an, so musste sie  $C_4O_3, AgO$  geschrieben werden, und die wasserleere Säure war dann  $C_4O_3$ , was aber entschieden unrichtig war, denn sonst müsste man in allen andern Salzen 1 At. Wasser annehmen, das auch durch erhöhte Temperatur nicht ausgetrieben werden konnte. Da aber das Silbersalz das einzige war, welches diesen Verlust zeigte, so konnte man nach diesem nicht alle anderen Salze construiren, sondern es war richtiger anzunehmen, dass das bei 180° getrocknete Silbersalz gar keine Honigsteinsäure mehr enthielt, wohl aber durch Aufnahme von 1 At. Wasser wieder in gemeinsames honigsteinsaures Silberoxyd überging.

Wöhler und Liebig (Poggend. Annal. 18, 161) kamen 1830 durch Verbrennen des Silber-Salzes auf die Formel  $C_4O_3$  der wasserleeren Honigsteinsäure, weil dieses Salz beim Verbrennen keine Spur Wasser gab, also keinen Wasserstoff enthielt. Da aber hier nicht

gesagt war, dass das Salz bei hoher Temperatur getrocknet war, so konnte man glauben, dass dies von einem bei 100° getrockneten Salze gelte. Später (1836) berichtigte Liebig selbst diesen Umstand (dessen Annal. 19,252) und stellte fest, dass das Salz bei 100° im Vacuum kein Wasser abgebe, wohl aber im Chlorzinkbade bei 180°, wo dann erst die Verbindung  $C_4O_4Ag$  oder  $C_4O_3, AgO$  übrig blieb, welche sich durch eine dem Chlorsilber ähnliche Farbe von dem ersten unterschied. Von anderen wasserleeren Salzen dieser Säure liegen keine Analysen vor, nur bemerkt Schwarz (Annal. Chem. u. Pharm. 66, 48) dass das Barytsalz bei 330° noch ein Atom Wasser abgebe, sich also ähnlich der Citronensäure verhalte. Wir sehen also, dass bei der Weinsäure und Honigsteinsäure der erste Schritt zum Irrthum wieder rückgängig wurde, bei der Citronensäure aber verblieb.

Den schönsten Beleg für die Zusammensetzung der Citronensäure giebt der Aethyläther derselben.

Er entsteht, wenn aus 1 At. Alkohol und 1 At. wasserleerer Säure 1 At. Wasser austritt, wovon der Alkohol den Wasserstoff, die Säure den Sauerstoff beisteuert.



Darnach ist

	Gefunden		Dumas neue Formel
	Heldt	Malaguti	
C = 50,52%	50,65	50,95 51,16	52,18
H = 7,36%	7,40	7,29 7,30	7,24
O = 42,12%	41,95	41,76 41,64	40,58
	100	100 100	100

Die Analyse von Heldt stimmt genau mit der alten kleinen Formel, während die neue Formel  $2\frac{1}{2}$  Kohlenstoff zu viel und  $1\frac{1}{2}$  Sauerstoff zu wenig hat. Um die Uebereinstimmung mit der Analyse zu bewirken, fügt Heldt der neuen Formel 1 At. Wasser bei und schreibt  $C_{12}H_5O_{11}, 3AeO, Aq.$  Bis jetzt ist es unerhört, dass ein Aether Wasser in chemischer Bindung enthält; da aber das Wasser wegen der Analyse nicht entbehrt werden kann, so folgt, dass es zur Säure gehört. Die Formel wird dann  $C_{12}H_6O_{12}, 3AeO$  oder  $C_4H_2O_4, AeO$ , was empirisch mit  $C_8H_7O_5$  übereinkommt. Der Aether ist deshalb zu dieser Entscheidung so geeignet, weil er ein kleines Atomgewicht hat, weil er keine unorganischen Körper und kein Wasser enthält. Da sich überhaupt der Streit nur um das  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser dreht, welches die neuere Formel weniger als die ältere enthält, so wird dieser Punkt um so mehr in die Augen fallen, als keine fremden Stoffe vorhanden sind.

Ganz ähnliche Resultate hat das citronensaure Natron ergeben, worüber Analysen von Berzelius (Poggend. Annal. 27, 292) und von Heldt (Annal. Chem. u. Pharm. 47, 163) vorliegen. Nach Berzelius besteht das kryst. Salz aus  $C_4 H_2 O_4, NaO, 3 Aq = 116$ . Von den 3 At. Wasser gehen 2 bei  $100^0$  weg und bei  $200^0$  noch fernere  $1\frac{1}{3}$  At., wovon das  $\frac{1}{3}$  At. aus den Bestandtheilen der Säure entstanden ist. Das bei  $100^0$  getrocknete Salz von der Formel  $C_4 H_2 O_4, NaO Aq$  hat in 4 Versuchen bei  $200^0$  12,12; 12,30; 12,38. und  $12,5\frac{0}{8}$  verloren. Das Salz mit dem Atomgewicht 98 enthält aber nur  $\frac{9 \cdot 100}{98} = 9,19\%$  Wasser.

Im Mittel sind also mehr entwickelt worden, als vorhanden war, 3,1 pCt., welches  $\frac{1}{3}$  von 9,19 ist. Als dies Salz wieder in Wasser gelöst und bei  $109^0$  eingetrocknet wurde, kam genau das erste Gewicht des bei  $100^0$  getrockneten Salzes heraus; es hatte also nicht nur das  $\frac{1}{3}$  Atom, sondern auch das ganze Atom Wasser wieder aufgenommen. Natürlich war in dem bei  $200^0$  getrockneten Salze keine Citronensäure mehr vorhanden, sondern 1 Atom minus  $\frac{1}{3}$  Atom Wasser, oder 3 Atome minus 1 Atom Wasser d. h.  $C_{12} H_5 O_{11}$ , und auch hier wurde der Fehler gemacht, dass man das für Citronensäure nahm, was keine mehr war. Heldt giebt dem citronensauren Natron die Formel  $C_{12} H_5 O_{11}, 3 NaO, 11 Aq$ . Er erhielt von 1,215 Gramm des lufttrockenen Salzes einen Verlust bei hoher Temperatur von 0,312 Gramm, den er fälschlich zu 27,67 pCt. berechnet, während  $\frac{0,312 \cdot 100}{1,215}$  nur 25,67 pCt. beträgt. Durch diesen Fehler war er veranlasst, 11 At. Wasser anzunehmen. Berechnen wir aber, dass das wasserhaltige Salz mit dem Atomgewicht  $= 116 \frac{3}{2}$  Atome oder 30 pCt. Wasser verliert, so ergibt dies  $\frac{30 \cdot 100}{116} = 25,85$  pCt., welches mit dem richtig berechneten Resultate von Heldt's Versuch sehr genau stimmt. Es ist also hier ein Rechnungsfehler aufgedeckt der lange der Formel  $C_{12} H_5 O_{11}$  als Stütze gedient hat.

Dem citronensauren Baryt giebt Heldt die Formel  $C_{12} H_5 O_{11}, 3 BaO, 7 Aq$ . Legt man davon ein Atom Wasser der Säure zu, so entsteht die viel einfachere und wahrscheinlichere Formel  $C_4 H_2 O_4, BaO, 2 Aq$ . Das lufttrockene Salz verlor bei  $100^0$  12 pCt.; die Berechnung nach der letzten Formel erfordert 11,9 pCt. Berzelius (Pogg. 27, 296) trocknete den wasserhaltigen citronensauren Baryt bei  $16^0$  über Schwefelsäure. 1,539 Gramm verloren 0,184 Gramm  $= 11,9$  pCt., wie oben. Es sind dies die 2 Atome Wasser und das Salz ist nun wasserleer. Bei fernerm Erhitzen verlor es noch 0,030 Gramm; diese 0,030 Gramm machen genau  $\frac{1}{3}$  von dem zuerst über Schwefelsäure oder bei  $100^0$  entwichenen Wasser. Die 2 Atome

Wasser betragen für 1,539 Gramm Salz 0,181 Gramm, und sechsmal 0,030 macht gerade 0,180 Gramm.  $\frac{1}{8}$  von 2 Atomen Wasser ist aber  $\frac{1}{4}$  Atom Wasser. Es verhält sich also das Barytsalz wie das Natronsalz, und nimmt, auch in Wasser gebracht und wieder bis 100° getrocknet, das  $\frac{1}{4}$  Atom Wasser wieder auf.

Diese Fälle liessen sich aus den vorhandenen Analysen noch vermehren, allein die vorgebrachten genügen, um zu zeigen, dass alle Beweise, welche man von der Citronensäure für die Lehre der mehrbasischen Säuren entnommen hat, auf Irrthum, auf Rechenfehlern und Inconsequenz beruhen. Der Irrthum war, dass man eine durch innere Verbrennung um eine gewisse Menge Wasser verminderte Säure für die wasserleere hielt; die Inconsequenz, dass man Weinsäure, Mellithsäure nicht mit dieser Verminderung aufstellte, sondern nach den Resultaten der Verbrennungsanalysen.

Da das Silberoxyd so leicht seinen Sauerstoff abgibt, so sollte man gerade die Silbersalze der organischen Säuren nur mit der grössten Vorsicht zur Bestimmung der wasserleeren Säure anwenden, denn bei dem honigsteinsäuren Salze veranlasste es Liebig zu dem Irrthum, dass die Säure frei von Wasserstoff sei, was er jedoch selbst später auffand und verbesserte; bei der Citronensäure war es der Ausgangspunkt einer Lehre, die in ihren Grundlagen falsch war und jetzt mit einer Unmasse falscher Formeln durch alle Lehrbücher läuft. Die Citronensäure ist also ganz einfach eine einbasische Säure mit der Formel  $C_4 H_2 O_4$  im wasserleeren Zustande, die Weinsäure mit  $C_4 H_2 O_5$ , die Honigsteinsäure mit  $C_4 H O_4$ .

Werfen wir nun noch einen Blick auf die Formeln, welche die neuere Chemie der Citronensäure giebt, so finden wir bei Butlerow (Deutsche Uebersetzung S. 388) die Citronensäure als  $C_6 H_8 O_7$ , und bei Kämmerer (Ann. Chem. Pharm. 148, 295)  $C_6 H_5 O_7$ .

Diese Formeln sind einfach Unwahrheiten.

Verwandeln wir diese Formeln in die hier angewendeten Atomgewichte mit  $C=6$  und  $O=8$ , so ist die Citronensäure nach Butlerow  $C_{12} H_8 O_{14}$  d. h. wasserleere Citronensäure + 3 Atome Wasser =  $C_{12} H_5 O_{11}$ , 3Aq. Ein solches Hydrat existirt aber gar nicht. Die gewöhnliche Säure ist  $3 C_4 H_2 O_4$ , 4Aq. Dass man das durch Basen austreibbare Wasser nicht getrennt aufführt, ist geradezu ein Fehler der Methode, denn woran will man der Formel  $C_{12} H_8 O_{14}$  ansehen, dass gerade nur 3 Atome Wasser und nicht auch bis zu 8 Atomen vertreten werden können.

Die Formel von Kämmerer würde in unsere Atomgewichte übertragen  $C_{12} H_5 O_{14}$  lauten. Hier stecken nun die 3 Atome Sauerstoff, welche die Basis mitbringt, schon drin. Das existirt aber gar nicht, und ist einfach eine Unwahrheit. Es ist auffallend, welche Mühe sich die Herren geben, die fürchten verstanden zu werden, ihre

Gedanken zu verbergen. Wenn wir auch diese 3 Atome Sauerstoff abziehen, so ist die Formel doch falsch, wenn nicht das bei 100° getrocknete Silbersalz die Säure  $C_{12}H_5O_{11}$  enthält, was aber unmöglich ist, weil diese Zersetzung erst bei 200° eintritt.

Es folgt nun die Frage, ob es überhaupt mehrbasische Säuren giebt und welche, so wie nach welchen Grundsätzen die Basicität einer Säure zu beurtheilen und festzustellen ist. Liebig hat in seiner ersten Arbeit (l. c. S. 138) neun organische Säuren aufgeführt, bei denen die gewöhnliche Vorstellung, dass dasjenige das Atom der Säure vorstelle, was sich mit 1 Atom einer Basis verbinde, eine Ausnahme mache, und diese sind nach ihm Meconsäure, Komensäure, Citronensäure, Pyrocitronensäure (später Aconitsäure genannt), Cyanursäure, Asparaginsäure, Gallussäure, Gerbsäure, Weinsäure. Auf alle diese Säuren passt der Begriff mehrbasisch nicht, weil die Formel derjenigen Menge Säure, die sich mit 1 Atom Basis verbindet, mit ganzen Atomzahlen geschrieben werden kann. Um hier einigermaassen zu einer bestimmten Norm zu gelangen, muss doch wohl ein Grundsatz aufgestellt werden, wonach man die Mehrbasigkeit einer Säure feststellen zu können glaubt. Die Principienlosigkeit der Lehrbücher bringt es nöthwendig mit sich, dass dieselbe Säure von verschiedenen Autoren für ganz verschieden in ihrer Basicität angesehen wird, und es entstehen daraus Auswüchse, dass wir schon 6 basische Säuren haben, und vielleicht bald auch 12 basische Säuren haben werden.

Die gewöhnliche Erklärung geht darauf hin, dass eine Säure ebensovielbasisch ist, als sich Wasserstoffatome in ihr durch Metalle vertreten lassen.

Die organischen Säuren bilden mit Wasser krystallinische Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, und in der Regel nehmen sie soviel Atome Wasser auf als auch Atome von basischen Oxyden. Die wasserhaltigen Säuren sind also von den wasserleeren Salzen mit festen Basen in nichts verschieden, als dass sie Wasser, welches eine sehr schwache Basis ist, statt eines Oxydes enthalten. Man hat nun den Fehler gemacht, dass man dieses Wasser den Bestandtheilen der Säure hinzufügte, während es nur eine Verbindung ist und in vielen Fällen durch einfaches Erhitzen, in allen aber durch eine Basis angetrieben werden kann. Da wir durch die mechanische Theorie der Affinität den Grund kennen, warum Wasser in seiner Hydratur nicht mehr die Eigenschaften des freien Wassers hat, weil es bei einer Verbindung unter Wärmeausscheidung an Spannung und Flüchtigkeit verloren hat, so müssen wir in allen Verbindungen Wasser als fertig ansehen, wo es durch einen andern Körper noch einmal unter Freiwerden von Wärme ausgeschieden werden kann. Zersetzung findet statt, wenn der dritte Körper mit einem der Bestandtheile mehr Wasser erzeugt, als dieser bei einer Verbindung mit dem andern erzeugt hat;

oder concret: Schwefelsäure treibt Kohlensäure aus, weil Schwefelsäure mit der Basis mehr Wärme entwickelt als Kohlensäure mit derselben Basis; oder: Kali fällt Bittererde aus neutralen Salzen, weil etc. Wir müssen also auch annehmen, dass, wenn eine Basis aus einem Säurehydrat Wasser ausscheidet, nicht Wasserstoff durch ein Metall, sondern Wasser durch ein Oxyd ersetzt werde.

Es ist unmöglich anzunehmen, dass in diesem Falle Wasser und Kali ihren Sauerstoffgehalt austauschen, sondern das Wasser nimmt seinen eignen Sauerstoff mit, und das Kali bringt seinen eignen. Nun ist aber auch bekannt, dass sich die Säuren der verschiedenen Basen ganz ungleich verhalten, und gerade die organischen am meisten, die Citronensäure bildet mit Natron ganz andere Verbindungen, wie mit Baryt und mit Blei. Es ist also ganz unberechtigt, wenn man die Basicität einer Säure nach einer einzigen Basis feststellen will, und das geschieht jedesmal, wenn man bestimmt, wie viele Atome Wasser durch ein Oxyd abgeschieden werden, denn das Wasser ist der Säure gegenüber eine schwache Basis. Es ist möglich und kommt auch vor, dass eine Säure mehrere Hydrate hat und eine ganz andere Anzahl von Wasseratomen als Atome Basis in einem Salze. Es folgt daraus, dass man die Basicität einer Säure nur durch die Analyse ihrer Salze, und zwar für jede Basis besonders, bestimmen muss, und nicht auf das Hydrat gründen soll, was zwar in vielen Fällen angeht, aber keinen inneren Grund hat.

Die Kleesäure ist eine einbasische Säure, weil sich die Menge, welche sich mit 1 At. Basis verbindet, durch die ganzen Zahlen  $C_2O_3$  ausdrücken lässt. Sie hat eine krystallisirte Form mit 3 At. Wasser ( $C_2O_3, 3Aq$ ) und diese 3 At. Wasser lassen sich durch 1 At. Bleioxyd, Kalk, Kali etc. austreiben, dagegen hat sie keine Salze mit 3 At. Basis, und das ist der Fall, den wir oben erwähnt haben. Die Citronensäure als einbasische Säure hat mindestens zwei Hydrate, wenn nicht drei, und 1 At. Basis treibt aus allen ungleiche Mengen Wasser, aber die ganze Menge desselben aus. Wenn in den Säurehydraten durch Sättigung mit einer Basis Wasserstoff durch ein Metall (z. B. Kalium) ersetzt würde, so muss man auch den Versuch zugeben, dass man ein Säurehydrat mit Kalium behandle. Man bringe aber Essigsäurehydrat mit Kalium zusammen und man wird finden, dass mehr als ein Atom Wasserstoff ausgeschieden wird, dass also auch mehr Atome Wasserstoff durch Kalium als vertretbar angenommen werden müssen; dagegen kann durch Bleioxyd oder Kali nur 1 At. Wasser abgeschieden werden. Es ist deshalb die landläufige Ansicht, dass die Metalle bloß den Wasserstoff eliminirten, ganz ohne Grund und unhaltbar.

Uebersieht man unter diesen Gesichtspunkten die ganze Reihe der organischen Säuren, so findet sich keine einzige darunter, welche mit

Nothwendigkeit etwas anderes, als einbasisch ist. Verdoppelt oder verdreifacht man das Atom einer Säure, so muss sie auch 2 oder 3 At. Basis aufnehmen. Man hat sie dann zwei- und dreibasisch gemacht, aber sie ist es nicht. Wenn weinsaures Kali  $C_4H_2O_5, KO$  ist, warum schreibt man es  $2(C_4H_2O_5, KO)$  oder  $C_8H_4O_{10}, 2KO$ . Hier lassen sich alle Atomzahlen der Weinsäure durch 2 dividiren, weil man sie durch Multiplication erhalten hat. Wenn also überhaupt Grundsätze bei Beurtheilung der Basicität festgehalten werden können, so müssen es die folgenden sein:

- 1) Jeder Säure das möglichst kleinste Atomgewicht zu geben;
- 2) diejenige Menge Säure für das Atom zu halten, welche sich mit 1 At. Basis verbindet, wenn die Formel der Säure ganze Atomzahlen gestattet;
- 3) für mehrbasische Säuren nur diejenigen zu halten bei denen sich die Atomzahlen der Säuren nicht ohne Brüche durch die Anzahl der Basisatome dividiren lassen.

Mehrbasische Säuren sind bis jetzt die *b* und *c* Phosphorsäure und die Arsensäure.

Wenn phosphorsaurer Kalk  $PO_3, 3CaO$  ist, so kann man hier weder die Atome des Phosphors, noch des Sauerstoffs ohne Rest durch 3 dividiren, denn um die Phosphorsäure einbasisch zu machen, müsste man das Kalksalz  $P\frac{1}{3}O\frac{1}{3}, CaO$  schreiben, was natürlich unzulässig ist. Ebenso ist arsensaurer Baryt  $AsO_3, 3BaO$ .

Die einzige bis jetzt bekannte zweibasische Säure ist die Pyrophosphorsäure, da von der Arsensäure keine Pyrosäure bekannt ist.

Es ist mir wohl bewusst, dass die obigen Entwicklungen sehr stark gegen die in der Wissenschaft jetzt geltenden Ansichten anlaufen, dass sie als ein Zurückgehen auf einen überwundenen Standpunkt angesehen und vielleicht mit Achselzucken werden aufgenommen werden. Wenn es gelingt, damit die obigen ins Feld geführten That-sachen zu beseitigen, so kann ich mich leicht dabei beruhigen.

## 159. J. König: Vorkommen und Elementarzusammensetzung des Pflanzenwachses.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Hr. R. Radziszewski erwähnt (diese Berichte, 1869, 639), dass im Getreidestroh ein fester, weisser Körper, ein Wachs vorkomme.

Bei einer Arbeit über die Elementarzusammensetzung der Pflanzen-