

salz dar, und reinigte dieses durch wiederholte Krystallisation. Die Krystalle haben genau dieselbe Krystallform wie das natürliche Salz und schmolzen bei 170° C. Hemiedrische Flächen konnte ich nicht finden. Eine Elementaranalyse des Salzes ergab folgende Resultate:

0.2295 Grm. des Salzes lieferten bei der Verbrennung
0.2692 Grm. CO_2 und 0.131 Grm. H_2O .

	Berechnet.	Gefunden.
C	31.79 pCt.	31.99 pCt.
H	5.96 pCt.	6.31 pCt.

Die Lösung von diesem Salze untersuchte ich nun auf das Drehungsvermögen mit dem Polaristrobometer von Wild. Ich fand, dass mein saures äpfelsaures Ammoniak rechtsdrehend war. Die Grösse des specifischen Drehungsvermögens hoffe ich nachher mit einem vollständigen Berichte meiner Versuche zu veröffentlichen. Ich werde nun aus der Linksweinsäure gleichfalls eine Aepfelsäure bereiten, welche nach meiner Erwartung linksdrehend sein wird, wie die in der Natur vorkommende Säure. In Kurzem denke ich mit dieser Arbeit fertig zu sein; es sei mir darum vorbehalten, diese Untersuchung zu veröffentlichen.

Utrecht, 19. Juni 1875.

256. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

XXVII. Zur Hydrocitronensäurefrage.

Zu meinem Bedauern bin ich durch die in dem vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 732) erschienene Entgegnung genöthigt, auf den oben genannten, leidigen Gegenstand nochmals zurückzukommen, so gern ich das, besonders im Interesse des Hrn. Kämmerer, vermieden hätte.

Es liegt mir jetzt noch genau ebenso fern, wie bei meiner ersten Mittheilung, mich mit Hrn. Kämmerer irgendwie in einen Streit über diese Frage einzulassen, zumal ja von ihm selbst theils direct, theils mehr oder weniger verblümt die Nichtexistenz der sogenannten Hydrocitronensäure zugestanden wird. Und ebenso wenig halte ich es für meine Aufgabe, die Ansicht des Hrn. Kämmerer zu widerlegen, nach welcher der Werth einer chemischen Untersuchung und die Berechtigung zu einem positiven Urtheil von der Anzahl der ausgeführten Wiederholungen der betreffenden Versuche abhängen soll. Ist es Hrn. Kämmerer, wie er ausdrücklich bemerken zu müssen glaubt, trotz der mannigfachsten

Wiederholungen seiner Versuche nicht gelungen, zu einer so positiven Ueberzeugung zu gelangen, wie ich sie ausgesprochen habe, — so ist das freilich zu bedauern wegen der verlorenen Arbeitszeit und -kraft — aber mir kann daraus doch gewiss kein Vorwurf gemacht werden! Ich denke, wenn ich eine Reaction einmal quantitativ studirt und dabei so genau und exact stimmende Resultate erhalten habe, wie ich sie (diese Ber. VIII, S. 155—156) über die Bestimmung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und der unverändert bleibenden Citronensäure mitgetheilt habe, dann kann kein Grund mehr zu weiteren Wiederholungen der Versuche für mich vorliegen. Und die allgemeine Behauptung, dass eine Reaction sich aus ganz unfassbaren Ursachen, „nur unter ganz besonders günstigen, nicht leicht (sic!) zu treffenden Bedingungen“ vollziehen sollte, — kann nach meiner Ansicht keine wissenschaftliche Bedeutung haben. —

Wie gesagt, diese Bemerkungen hätte ich gern vermieden, und ich würde sie auch in der That unterdrückt haben, wenn Hr. Kämmerer nicht an einzelnen Stellen seiner Entgegnung Anspielungen gemacht hätte, die vielleicht von Manchen so gedeutet werden können, als ob ich seine früheren Angaben zu entstellen versucht hätte; und damit bin ich zu dem Punkt gekommen, der mich eigentlich allein zu diesen Bemerkungen veranlasst hat.

Wer in der Originalabhandlung über die vermeintliche Hydrocitronensäure (Marburg. Ber. 1866, 20) die als höchst charakteristisch bezeichneten Reactionen dieser Säure mit „Metalllösungen“ durchliest, wird finden müssen, dass alle diese Reactionen genau denen der Citronensäure entsprechen, mit einziger Ausnahme der besonders hervorgehobenen Umsetzung mit Eisenchlorid, bei welcher ein voluminöser, hellgelber Niederschlag entstehen soll. Meine Angabe (diese Ber. VIII, 156), dass diese Reaction die einzige charakteristische sei, auf Grund welcher das Vorhandensein einer neuen Säure ausgesprochen wurde, ist also unzweifelhaft richtig. Und wenn Hr. Kämmerer meint, weil er später diese „Eisenreaction“ als eine zur Erkennung der Pflanzensäuren höchst unzuverlässige bezeichnet habe, (insofern auch die Citronensäure unter Umständen einen ähnlichen Niederschlag geben könne), so hätte ich in meinen Aussprüchen um so zurückhaltender sein müssen, — so muss ich gestehen, dass der Logik dieses Gedankenganges zu folgen, mir nicht gegeben ist.

Meinen Ausspruch ferner, dass Hr. Kämmerer das von ihm erhaltene Produkt als eine neue Säure angesprochen hat, ohne es analysirt zu haben, will ich nach seinen neueren Mittheilungen gern dahin abändern, dass ich sage: Ohne eine Analyse davon mitzutheilen!

Die jetzt von Hrn. Kämmerer veröffentlichten Analysen weisen

unzweifelhaft auf Citronensäure hin, — die erste auf wasserfreie, die zweite auf die gewöhnlichen krystallwasserhaltigen Krystalle; und das neuerdings von Hrn. Kämmerer vorgeführte Kalksalz, welches 14 Moleküle Wasser enthalten soll, ist in den früheren Mittheilungen nicht erwähnt; ob demselben für sich allein eine Bedeutung zuzuerkennen ist, das dürfte höchst fraglich erscheinen.

Was mir von vornherein namentlich die grössten Zweifel an der Existenz einer neuen Säure erweckte, das war die Angabe, dass dieselbe in Alkohol und Aether vollständig unlöslich sei, eine Eigenschaft, die thatsächlich keine einzige der, dieser Gruppe nahestehenden mehrbasischen Säuren (wenn das auch in manchen Lehrbüchern angegeben sein mag) besitzt. Und die oben erwähnten, jetzt von Hrn. Kämmerer mitgetheilten Analysen sind, das wage ich mit aller Bestimmtheit zu behaupten, gewiss nicht mit einer in Alkohol und Aether unlöslichen Substanz ausgeführt. Uebrigens bin ich gerade durch diese Erwägungen zuerst in dem Gedanken bestärkt worden, dass die sogenannte Hydrocitronensäure nichts Anderes, als ein saures citronensaures Salz sein möchte, und meinen Ausspruch, es sei dieselbe nur saures citronensaures Blei gewesen, möchte ich jetzt dahin erweitern, dass demselben wahrscheinlich auch noch ein saures Natronsalz beigemischt war; denn damit erklärt sich auch leicht die von Hrn. Kämmerer angegebene Zerfliesslichkeit seiner vermeintlichen Säure, und dass citronensaures Blei, durch Fällen des Natronsalzes mit Bleizuckerlösung dargestellt, auch bei noch so langem Auswaschen nicht leicht natronfrei erhalten werden kann, ist ja eine vielfältig bestätigte Thatsache. Ebenso ist es klar, dass beim Neutralisiren dieser sauren Salze mit kohlensaurem Natron, unter Abscheidung von kohlensaurem Blei, neutrales citronensaures Natron entstehen muss, und da Hr. Kämmerer (Marburger Ber. 1866, S. 21) selbst sagt, nur neutrale Salze untersucht zu haben, unter denen besonders das Natronsalz durch seine ausgezeichnete Krystallform charakteristisch sei, und da die Untersuchung dieses Salzes aufs Genaueste mit citronensaurem Natron und dem Krystallwassergehalt desselben (wie schon die früheren Angaben Heldt's — Ann. 97, 175 — zeigen) übereinstimmt, so kann doch gewiss Nichts näher liegen, als die von mir gezogene Schlussfolgerung.

Hr. Kämmerer behauptet nun neuerdings, die Hydrocitronensäure aufgebend, „dass die von ihm zuweilen (!) nach Einwirkung von Natrium auf Citronensäure beobachtete Säure Carballylsäure oder ein Isomeres derselben wäre.“ Aber wenn er in seiner Entgegnung (diese Ber. VIII, 735) weiter meint, „dass mit dieser Annahme auch alle analytischen Resultate (mit Hinzurechnung von 1 Molekül Krystallwasser zu

der im Vacuum getrockneten Säure), das Verhalten der Säure zu Eisenchlorid in neutraler Lösung, ihre Unlöslichkeit in Aether und die Zusammensetzung der Pyrosäure völlig übereinstimmt,“ — so ist eigentlich jedes Wort in dieser Behauptung, soweit sie die Carballylsäure betrifft, zu widerlegen, oder besser gesagt, durch allbekannte Thatsachen widerlegt; denn von der Carballylsäure weiss man, dass sie nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure frei von Krystallwasser erhalten wird und dass sie in Aether nicht unlöslich, sondern löslich ist. Was ferner das Verhalten derselben gegen Eisenchlorid anbelangt, so hat ja Hr. Kämmerer kaum 3 Seiten vorher hervorgehoben, dass er diese Reaction als eine völlig unzuverlässige nachgewiesen habe; und die aus der Carballylsäure entstehende Pyrosäure (?) ist ja bekanntlich noch gar nicht dargestellt! — Die Behauptung aber, dass alle die von Hrn. Kämmerer angegebenen Thatsachen mit den Eigenschaften der Carballylsäure oder (?) eines Isomeren derselben (das bekanntlich auch noch nicht dargestellt ist) völlig übereinstimmen, die entzieht sich wohl einer jeden Kritik.

Schliesslich meint Hr. Kämmerer, so sehr er auch die Mängel der von ihm beigebrachten experimentellen Erhebungen fühle, fände er für die Wahrscheinlichkeit seiner Annahme eine Stütze in den Resultaten, welche er beim Studium anderer Citronensäurederivate erhalten habe, und in dieser Hinsicht führt er das von ihm erhaltene Amidocitronensäuretriamid an. Ueber diese Verbindung muss ich mich selbstverständlich vor der Hand jeder Bemerkung entschlagen; aber wenn dieselbe wirklich existirt, so ist jedenfalls der von Hrn. Kämmerer daraus abgeleitete Schluss, — dass damit bewiesen sei, „das sogenannte alkoholische Hydroxylatom (?) in der Citronensäure müsse sehr leicht zu Umsetzungen geneigt sein“ — äusserst hypothetischer Natur; denn eine ganze Reihe anderer Thatsachen beweist auf das Evidenteste, dass dieser, in alkoholischer Bindung befindliche Hydroxylrest nicht leicht den Angriffspunkt für einfache Umsetzungen bietet, und wenn, wie Hr. Kämmerer angiebt, bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den Citronensäureäther ein derartiger, einfacher Austausch des Hydroxylrestes gegen den Amidorest erfolgt, so gestattet diese einzelne Reaction den bekannten Thatsachen gegenüber gewiss noch lange keinen allgemeinen Schluss auf die Umsetzungs-fähigkeit der Hydroxylgruppe anderen Agentien gegenüber.

XXVIII. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureäther.

Wie ich vor einiger Zeit (diese Ber. VIII, 157) gelegentlich erwähnte, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Roennefahrt Versuche

ausgeführt, um die Reaction von Natriumamalgam auf Citronensäureäther zu studiren. Meine damalige Angabe, dass bei vollständigem Abschluss von Wasser gar keine Einwirkung stattfindet, haben wir wiederholt bestätigt gefunden, und zwar nicht nur, wenn die beiden Körper allein mit einander zusammengebracht wurden, sondern auch, wenn absoluter Aether als Verdünnungsmittel diente. — Sobald Wasser mit ins Spiel kommt — mag es aus der atmosphärischen Luft angezogen oder tropfenweis zugesetzt werden — erfolgt eine Einwirkung, die sich aber niemals auf eine Aenderung in der Zusammensetzung der Citronensäure erstreckt, niemals eine Reduction derselben ergiebt. Den für unsere Versuche nöthigen Citronensäureäther haben wir auf die gewöhnliche Weise dargestellt; und es möchte dabei nur zu bemerken sein, dass es zur Erzielung einer günstigen Ausbeute vortheilhaft ist, die mit Salzsäuregas übersättigte, alkoholische Lösung zunächst noch einige Stunden lang in einem Kolben auf dem Wasserbade zu erhitzen und dann in einer offenen Schaaale soweit einzudampfen, bis fast alle Salzsäure verschwunden ist. Die rückständige Masse wird mit Aether und einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, und aus der getrennten ätherischen Schicht, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, der Aethyläther im Wasserbad abgezogen. Der so als Rückstand erhaltene Citronensäureäther ist fast rein, liefert jedoch bei der Destillation zunächst immer Zersetzungsprodukte. Je öfter man aber das Destillat erneuten Fractionirungen unterwirft, um so geringer wird die Menge dieser Zersetzungsprodukte, und nach fünf- bis sechsmaliger Destillation treten sie nur noch in so unbedeutender Quantität auf, dass sie sich dem Nachweis durch die Analyse entziehen. Eine, mit auf solche Weise dargestelltem Aether, der nach unserm Thermometer einen ziemlich constanten Siedepunkt von 283° C. (uncorr.) zeigte, ausgeführte Analyse ergab:

$$\text{C} = 52.9 \text{ pCt.}, \quad \text{H} = 7.7 \text{ pCt.}$$

$$\text{Berechnet: } \text{C} = 52.15 \text{ pCt.}, \quad \text{H} = 7.2 \text{ pCt.}$$

Die Produkte, welche bei Gegenwart von wenig Wasser ¹⁾ aus der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureäther hervorgehen, bestehen — abgesehen von unverändertem Citronensäureäther — im Wesentlichen aus citronensaurem, monoäthercitronensaurem und diäthercitronensaurem Natron, und zwar treten die beiden letzten Salze in um so grösseren Mengen auf, je langsamer und spärlicher der Wasserzusatz gegeben war. Nach dem Unterbrechen der Reaction versetzt man am besten, wenn nicht von vornherein Aether sulfuricus hinzugegeben war, die ganze Masse mit solchem, lässt das Quecksilber ablaufen und schüttelt die ganz trübe, viel feine Theilchen suspendirt

¹⁾ Bei Gegenwart von vielem Wasser entsteht nur citronensaures Natron.

enthaltende, ätherische Lösung mit etwa dem gleichen Volumen destillirten Wassers. Während der Citronensäureäther in der ätherischen Schicht gelöst bleibt, gehen natürlich die drei oben genannten Salze in die wässrige Lösung. Diese dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne und extrahirt den erhaltenen, festen Rückstand mit starkem Alkohol. Ungelöst bleibt hierbei alles citronensaure Natron und ein Theil des monoäthercitronensauren Salzes, während der andere Theil des letzteren zugleich mit der ganzen Menge des diäthercitronensauren Salzes von dem Alkohol aufgenommen wird. Concentriert man diese letztere Lösung, so krystallisirt beim Erkalten reines monoäthercitronensaures Natron aus, von dem man also das in Alkohol bedeutend leichter lösliche, diäthercitronensaure Salz durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol leicht trennen kann. Den andern Theil der Monoäthercitronensäure kann man aus dem in Alkohol unlöslichen Gemenge mit citronensaurem Natron am besten dadurch gewinnen, dass man in Wasser löst und mit salpetersaurem Blei die Citronensäure ausfällt. Die Monoäthersäure, deren Bleisalz in Wasser leicht löslich ist, befindet sich im Filtrat und kann, nach passendem Concentriren desselben, durch Zusatz von Silbersalpeter als Silbersalz gefällt werden.

Die Monoäthercitronensäure, durch Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt, krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung beim Eindunsten über Schwefelsäure in fächerförmig gruppirten, nadelförmigen Säulchen mit abgestumpften Endflächen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge ein Destillat, welches die Lieben'sche Alkoholreaction (Jodoformbildung) deutlich zeigt. Die Säure selbst haben wir nicht analysirt.

Das Natronsalz ist in Wasser äusserst löslich und leicht zerfliesslich — es krystallisirt in durchsichtigen, meist schön ausgebildeten, prismatischen Formen, in der Gestalt zwei auf einander gelegten Sargdeckeln ähnelnd. Seine Lösung giebt weder mit Chlorbarium, noch mit essigsäurem Blei Niederschläge; sobald man dieselbe aber mit Aetzbaryt erwärmt, scheidet sie unter Alkoholbildung citronensauren Baryt aus. — Die Analyse des aus alkoholischer Lösung erhaltenen Salzes ergab, nach dem Trocknen bei 100° C., einen Gehalt von 17.21 pCt. Na (berechnet 17.4 pCt.).

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich, und kann, bei vorsichtigem Arbeiten, aus der heissen, wässrigen Lösung, ohne wesentlich Reduction zu erleiden, in fast farblosen, rhombischen Krystalltäfelchen erhalten werden. Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung erfolgt Reduction, jedoch ohne Bildung eines Silberspiegels. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Krystalle ergab:

C = 22.17 pCt., H = 2.29 pCt., Ag = 49.79 pCt.

Berechnet: C = 22.1 pCt., H = 2.3 pCt., Ag = 49.77 pCt.

Wir haben ausserdem durch Neutralisiren der freien Säure das Barytsalz und das Bleisalz dargestellt. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich, das erstere kann in übereinander geschobenen, treppenförmigen Krystallaggregaten erhalten werden, das letztere dunstet über Schwefelsäure zu einer undeutlich krystallinischen Masse ein — bei längerem Erhitzen auf 100^o C. erleiden sie beide Zersetzung, indem Alkohol entweicht und Citronensäure entsteht.

Von der Diäthercitronensäure haben wir im Ganzen nur geringe Quantitäten unter Händen gehabt. Die freie Säure scheint kaum im krystallisirten Zustande erhalten werden zu können. Wir haben uns darauf beschränkt, ihre Zusammensetzung durch eine Analyse des Natronsalzes festzustellen, sowie den Nachweis zu liefern, dass sowohl die freie Säure, wie ihre Salze beim Kochen mit überschüssiger Base Alkohol entstehen lassen und citronensaure Salze bilden.

Das Natronsalz, das, wie oben erwähnt, in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist, zerfliesst nach dem Eindampfen an der Luft. Die eingedampfte, bei 100^o C. zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab bei der Analyse einen Natriumgehalt von 8.89 pCt. (berechnet 8.52 pCt.).

Blei- und Barytsalze, aus der freien Säure durch Neutralisiren mit den kohlen sauren Metalloxyden dargestellt, sind in Wasser sehr leicht löslich und liefern beim Eindunsten über Schwefelsäure unkry stallinische, syrupartige, äusserst hygroskopische Massen, die durch längeres Erhitzen auf 100^o C., unter Abgabe von Alkohol, Citronensäure entstehen lassen.

Ich beabsichtige nicht, die Untersuchung dieser Säuren weiter fortzusetzen.

Freiburg, den 25. Juni 1875.

257. Stahlschmidt: Die Constitution des Chlorkalks.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Scheibler.)

Ich habe nach vielfachen Versuchen die Ansicht gewonnen, dass der Chlorkalk sich nach folgender Formel bildet



Derselbe ist danach ein Kalkhydrat, in dem ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Kommt derselbe mit Wasser in Berührung, so zersetzt sich die Verbindung CaHClO_2 in CaCl_2O_2 und CaH_2O_2

