

*Wirkung der Wärme auf die Traubensäure.*

Nach den Versuchen von *Fremy* verhält sich die Traubensäure, wenn man sie der Einwirkung einer Temperatur aussetzt, bei welcher sich noch keine empyreumatischen Produkte bilden, genau wie die Weinsäure; es entstehen zwei neue Säuren, von denen die eine die Eigenschaften und Zusammensetzung der *Tartralsäure*, die andere die Eigenschaften, Zusammensetzung und Sättigungscapacität der *Tartrelsäure* besitzt; sie hinterläßt ferner in höheren Temperaturen eine mit der wasserfreien Weinsäure in ihren Eigenschaften identische Materie, und zersetzt sich bei der trocknen Destillation wie die Weinsäure in zwei Pyrogensäuren, von denen die eine von *Berzelius* entdeckt und untersucht und als *flüssige brenzliche Weinsäure* beschrieben worden ist.

*Aepfelsäure.*

Formel der wasserfreien Säure:  $C_8 H_8 O_8$ . Symb.:  $\bar{M}$ .

Formel des Aepfelsäurehydrats:  $C_8 H_8 O_8 + 2aq$ . Symb.:  $\bar{M}, 2aq$ .

*Vorkommen und Geschichte:* In der Natur ist die Aepfelsäure sehr häufig verbreitet, sie findet sich in vielen sauer- oder säuerlichschmeckenden Früchten und Pflanzensäften, begleitet von Citronensäure und Weinsäure; sie wurde zuerst von *Scheele* in dem Saft der Aepfel entdeckt, woher ihr Name abgeleitet wurde. *Donavan* fand sie in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), er hielt sie für eine eigenthümliche von der Aepfelsäure sich unterscheidende Säure und nannte sie Spiersäure (*acide sorbique*). *Braconnot* bewies später ihre Identität mit der Aepfelsäure.

*Darstellung:* Das Aepfelsäurehydrat gewinnt man stets aus äpfelsaurem Bleioxid, was man mit warmem Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Sobald die Flüssigkeit beim Umschütteln Geruch von freiem Schwefelwasserstoff zeigt, wird sie von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirt, und anfänglich über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft.

*Eigenschaften:* Das Aepfelsäurehydrat setzt sich aus einer concentrirten Auflösung, wenn sie längere Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen wird, in körnig, undeutlich kristallinischen Krusten ab, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zerfließen. Die bei 120° getrockneten Kristalle enthalten kein Kristallwasser (*Pelouze*). Die wässrige Auflösung schmeckt sehr sauer, im unreinen Zustande aufbewahrt zersetzt sie sich unter Schimmel- und Schleimbildung, sie reducirt Goldsalze und wird durch Salpetersäure in Kleesäure verwandelt. Mit Schwefelsäurehydrat erwärmt zerlegt sie sich unter Entwicklung von brennbarem Gas und einer stechend sauren Flüssigkeit. Sie löst sich in Alkohol ohne Rückstand.

Läßt man die kristallisirte Säure in einem Glas- oder Porcellengefäß längere Zeit an einem nicht über 130 — 140° warmen Orte stehen, so schmilzt sie zuerst, nach einiger Zeit bilden sich in dieser Flüssigkeit feine kristallinische Blättchen, welche beständig zunehmen, zuletzt verwandelt sie sich in eine trockne Masse oder dicken kristallinischen Brei, aus welchem man durch kaltes Wasser unveränderte Aepfelsäure ausziehen kann. Die letztere Auflösung zur Syrupdicke abgedampft und auf dieselbe Weise behandelt, zeigt ganz die nemlichen Erscheinungen, d. h. sie verwandelt sich durch den Einfluß der Wärme in eine in kaltem Wasser schwerlösliche Substanz, von stark sauren Eigenschaften. Der auf diese Weise aus Aepfelsäure sich bildende Körper ist *Fumarsäure*.

Bringt man Aepfelsäurehydrat in eine kleine Retorte, welche zu  $\frac{3}{4}$  damit angefüllt ist, und unterwirft sie einer raschen Destillation bei lebhaftem Feuer, so destillirt im Anfang Wasser über, später kommt eine flüchtige kristallisirende Säure; bei einem gewissen Zeitpunkte trübt sich die in der Retorte schmelzende und siedende Säure, sie wird dicker und

zäher. Entfernt man nun das Feuer, so geht die Destillation noch einige Augenblicke fort, aber plötzlich erstarrt der Rückstand in der Retorte zu einer kristallinischen, ganz trocknen, weichen Masse, welche ebenfalls Fumarsäure ist.

Je schneller und rascher die trockne Destillation der Aepfelsäure geleitet wird, desto mehr erhält man von der ebenerwähnten flüchtigen kristallisirbaren Säure. Die so eben beschriebenen Zersetzungsercheinungen und die dabei auftretenden Produkte sind von *Pelouze* zuerst beobachtet und untersucht worden, die flüchtige Säure erhielt von ihm den Namen *Maleinsäure*. Die Maleinsäure ist, wie aus dem Verhalten ihrer Silber-salze hervorgeht, eine zweibasische Säure, woraus geschlossen werden muß, daß die Aepfelsäure ebenfalls zweibasisch ist.

### Aepfelsaure Salze.

Die meisten Verbindungen der Aepfelsäure mit Basen sind im Wasser löslich, die unlöslichen lösen sich in Salpetersäure.

*Neutrales äpfelsaures Kali, Natron, Ammoniak* und *Manganoxydul* sind zerfließlich, schwierig kristallisirbar, die sauren Salze dieser Basen lassen sich in regelmässigen Formen erhalten.

Aepfelsaurer Baryt und Kalk verwandeln sich in erhöhter Temperatur in fumarsaure Salze. (*Hagen*.)

Vermischt man wässerige Aepfelsäure mit kohlen-saurem Kalk und Baryt, so verbinden sich unter Entwicklung von Kohlensäure diese Metalloxyde mit der Aepfelsäure, ohne aber daß die Flüssigkeit selbst beim gelinden Erwärmen mit einem Ueberschuß der Basen ihre saure Reaction verliert. Bei der wechselseitigen Zersetzung auflöslicher äpfelsaurer Salze mit andern Metallsalzen fällt häufig mit dem unauflöslichen Salze, was sich bildet, eine Portion des zugesetzten Salzes oder seiner Basis nieder, so daß der Niederschlag häufig eine Doppelverbindung enthält. Aepfelsaures Kali, Natron und Ammoniak bilden mit unauflöslichen äpfelsauren Metalloxydverbindungen Doppelsalze, welche in kaustischen Alkalien wie die entsprechenden weinsauren Salze löslich sind. Die Gegenwart von Aepfelsäure in einer Eisen- oder Kupferoxyd-Auflösung verhindert z. B. die Fällung dieser Oxide durch Alkalien. Unter den äpfelsauren Salzen ist nur das äpfelsaure Eisenoxid in Weingeist löslich.

Kalkwasser mit Aepfelsäure neutralisirt bleibt in der Kälte und Wärme klar, und bei fortgesetztem Abdampfen scheidet sich kristallinischer äpfelsaurer Kalk ab, der sich beim Kochen mit Wasser wieder löst. Dieses Verhalten unterscheidet sie hinlänglich von Kleesäure, Traubensäure, Weinsäure und Citronensäure. Ein anderes Kennzeichen ist die ausgezeichnete Form, welche das frisch niedergeschlagene äpfelsaure Bleioxid beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit annimmt. Der gebildete Niederschlag ist nemlich weiß und im Anfang käseartig, nach und nach bilden sich aber darin, von einem Mittelpunkte ausgehende, concentrisch gruppirte perl-mutterglänzende Nadeln, in die sich nach und nach der ganze Niederschlag verwandelt.

*Aepfelsaures Ammoniak, saures. M, AdH<sub>4</sub>O, aq (J. L.)*. Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich am besten des unreinen äpfelsauren Bleioxids, was man durch Fällung von Aepfelsaft oder besser des Saftes der Vogelbeeren (welche im Anfang August gesammelt werden müssen oder zu der Zeit, wo die grünen Beeren anfangen roth zu werden) mit essigsäurem Bleioxid erhält. Das kristallinische äpfelsaure Bleioxid übergießt man mit Wasser, erhitzt es damit auf 60 bis 70° und setzt nun nach und nach so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis eine Probe der Flüssigkeit, von dem gebildeten schwefelsauren Bleioxid abfiltrirt, mit Barytsalzen einen schwachen Gehalt von freier Schwefelsäure zu erkennen giebt, man setzt nun eine verhältnißmässige kleine Menge überschüssiges

äpfelsaures Bleioxid hinzu, kocht eine Viertelstunde lang, und filtrirt die tiefrothe saure Flüssigkeit von dem schwefelsauren Bleioxid ab, das man mit Wasser auswäscht. Die erhaltenen sauren Flüssigkeiten, welche unreine Aepfelsäure enthalten, werden vereinigt und auf die Hälfte abgedampft. Man theilt sie alsdann in zwei gleiche Theile (dem Volumen nach), sättigt den einen Theil mit kohlensaurem Ammoniak, schüttet sodann den ungesättigten Theil zu der andern Hälfte der neutralisirten Flüssigkeit, dampft zur schwachen Syrupconsistenz ab und läßt sie ruhig erkalten. Es bildet sich nach 24 Stunden eine reichliche Kristallisation von großen regelmäßigen gefärbten Kristallen von saurem äpfelsaurem Ammoniak, von denen man durch Verdampfen der Mutterlauge noch mehr erhält. Die gefärbten Kristalle werden in heißem Wasser gelöst und der Auflösung so lange frischgeglühtes, mit Wasser wohlausgewaschenes Holzkohlenpulver zugesetzt, bis die Auflösung farblos ist. Beim Abdampfen und Kristallisiren dieser Flüssigkeit erhält man vollkommen klares, farbloses saures äpfelsaures Ammoniak.

Man muß sich hüten, Eisen oder Materien, welche Eisen enthalten, in Berührung mit der Flüssigkeit zu bringen, denn man erhält in diesem Fall gelblich gefärbte Kristalle, denen man durch Kohle oder durch ein anderes Mittel die Farbe nicht entziehen kann. Enthält die Auflösung dieses Salzes bei seiner Darstellung saures schwefelsaures Ammoniak, so wird dadurch eine sehr beträchtliche Menge saures äpfelsaures Salz unkristallisirbar gemacht.

Das saure äpfelsaure Ammoniak kristallisirt in wasserhellen Kristallen von der Form des Bergkristalls; sie lösen sich in 8 Th. kaltem, in weniger siedendem Wasser und sind unlöslich in Alkohol.

*Aepfelsaures Aethyloxid.* *Thenard* erhielt durch Destillation der Aepfelsäure mit Schwefelsäure und Alkohol im Rückstande eine gelbliche öartige Flüssigkeit, schwerer wie Wasser. Bei Destillation von saurem äpfelsaurem Ammoniak, Schwefelsäure und Alkohol, bis zum Schwarzwerden des Rückstandes, erhält man ein höchst angenehm riechendes Destillat, aus welchem Wasser fumarsaures Aethyloxid in Gestalt einer öartigen, ätherartigen Flüssigkeit abscheidet. Man erhält die nemliche ätherartige Substanz, wenn eine Auflösung von Aepfelsäure in starkem Alkohol mit salzsaurem Gas gesättigt und bis zur Trockne abdestillirt wird, wobei sehr geringer schwarzer Rückstand bleibt. Es geht bei dieser Destillation zuerst ein salzsäurehaltiger Alkohol, sodann eine schwere öartige saure Flüssigkeit über, die, mit Wasser vermischt, sich zum großen Theil darin löst, wobei ebenfalls fumarsaures Aethyloxid zurückbleibt.

*Aepfelsaurer Baryt.*  $\bar{M}$ ,  $2BaO$  und  $\bar{M}$ ,  $2BaO$ ,  $4aq$ . Eine Auflösung von kohlensaurem Baryt in Aepfelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur gemacht ist, setzt beim Verdampfen an der Luft dünne durchsichtige Blätter von wasserhaltigem neutralem äpfelsaurem Baryt  $\bar{M}$ ,  $2BaO$ ,  $4aq$  ab, die sich in kaltem Wasser mit großer Leichtigkeit lösen. Die Flüssigkeit, in der sich diese Kristalle gebildet haben, reagirt stark sauer. Erhitzt man die gesättigte Auflösung dieses Salzes in kaltem Wasser zum Sieden, so trübt sie sich und es bildet sich ein starker Niederschlag von wasserfreiem Salz  $\bar{M}$ ,  $2BaO$ , was sich bei anhaltendem Kochen in mehr Wasser wieder löst. Eine sauer reagirende Auflösung von kohlensaurem Baryt in Aepfelsäure setzt wasserfreies Salz beim Abdampfen in der Wärme in weißen farblosen, in kaltem Wasser sehr schwerlöslichen Krusten ab.

*Aepfelsaurer Kalk.* Die Aepfelsäure bildet mit Kalk ein saures, in heißem Wasser sehr lösliches, leicht kristallisirbares und ein neutrales schwerlösliches Salz. Da man sich des sauren Kalksalzes zur Darstellung des äpfelsauren Bleioxids und damit zur Darstellung der Aepfelsäure am vortheilhaftesten bedient, so soll seine Gewinnung aus Vogelbeersaft ausführlich beschrieben werden. Die im August gesammelten, rosenroth gewordenen unreifen Vogelbeeren werden in einem Mörser von Eisen zer-

stampft, der Saft ausgepresst durch ein Tuch filtrirt und in einem kupfernen Kessel so lange mit einer dünnen Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit anfängt ihre Farbe zu ändern. Der rothe Saft wird beim Uebersättigen mit Kalk dunkelgrün, beinahe schwarz. Der Kalk darf nicht bis zur Erscheinung dieser Farbe zugesetzt werden, sondern die Flüssigkeit muß eine schwach saure Reaction behalten und eine dunkelbraunrothe Farbe besitzen. Wird sie bei diesem Zeitpunkte zum Sieden erhitzt und im Kochen erhalten, so schlägt sich weißer, grobkörnig kristallinischer, neutraler äpfelsaurer Kalk in großer Menge nieder, den man mit durchlöcherten großen Löffeln beständig aus der Flüssigkeit herausnimmt. Wenn sich von diesem Niederschlag nichts mehr absetzt, setzt man wieder Kalkmilch mit der nemlichen Vorsicht zu und verfährt wie vorher, wo man eine neue Quantität Niederschlag gewinnt.

Aller gewonnene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser abgewaschen und feucht in eine kochende Mischung von 1 Theil Salpetersäure mit 10 Theilen Wasser getragen, so lange sich darin noch auflöst, die heisse concentrirte Auflösung läßt man alsdann erkalten, wo man eine reichliche Portion von farblosem saurem äpfelsaurem Kalk in großen regelmäßigen Kristallen erhält. Man reinigt sie durch Auflösung in reinem Wasser, ein Zusatz von Kohle ist hierbei nur selten nöthig. Die salpetersauren Mutterlaugen sättigt man zuletzt mit Kreide und dampft sie ab, wo wieder neutraler äpfelsaurer Kalk gewonnen wird, den man wie vorher behandelt.

Unreifer Vogelbeersaft giebt nahe an 12 p. c. sauren äpfelsauren Kalk, welcher 64,74 Aepfelsäurehydrat, 13,67 Kalk und 21,59 Kristallwasser enthält.

Die Zusammensetzung des kristallisirten sauren äpfelsauren Kalks wird durch die Formel  $\bar{M}, \begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{aq} \end{matrix} \left\{ 6\text{aq} \right.$  ausgedrückt, bei 100° verlieren die Kristalle 2 Atome Wasser, bei 185° 5 Atome und werden zu  $\bar{M}, \begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{aq} \end{matrix} \left\{ \right.$  Die Kristalle sind durchsichtig und farblos, sie lösen sich in 20 Th. kaltem, in ihrem gleichen Gewicht siedendem Wasser.

*Neutraler äpfelsaurer Kalk.*  $\bar{M}, 2\text{CaO}$ . Beim Sättigen von Aepfelsäure mit kohlenisaurem Kalk erhält man eine saure Auflösung, welche, zum Sieden erhitzt, zu einem kristallinischen Brei gerinnt. Das sich abscheidende pulverförmige Salz löst sich sehr schwer im Wasser, diese geringe Löslichkeit wird durch Aepfelsäure nicht vermehrt; es enthält 2 At. Wasser, was bei 200° weggeht.

Neutralisirt man Kalkwasser mit Aepfelsäure und läßt die Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdampfen, so erhält man große glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blätter; sie enthalten auf 1 Aeq. Kalk zwei Atome Wasser, von denen bei 150° die Hälfte weggeht, wodurch das Salz seine Löslichkeit verliert, bei 200° wird es wasserfrei; beim Erhitzen seiner concentrirten Auflösung schlägt sich das erstbeschriebene Salz nieder.

*Aepfelsaure Bittererde.*  $\bar{M}, 2\text{MgO}, 10\text{aq}$ . Schöne durchsichtige, an der Luft verwitternde Würfel, löslich in 28—29 Th. kaltem, leichter in siedendem Wasser, welche bei 120° 8 At. Wasser verlieren.

*Aepfelsaures Eisenoxid* ist im unreinen Zustande als *Eisenextract* (*extractum Ferri pomatum et cydoniatum*) officinell. — Man bereitet es am zweckmäßigsten nach *Michaelis* und *Bucholz*, indem Quitten oder säuerliche Aepfel auf einem Reibeisen zerrieben, und der zerriebene Brei, mit dem 6ten Theil Eisenfeile gemengt, so lange (2—3 Tage) in gelinder Wärme unter öfterm Rühren in Berührung gelassen wird, bis eine schwarzbraune, stark eisenhaft schmeckende Masse entstanden ist, und sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Das Gemenge wird dann noch  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$

Stunde in einem eisernen Gefäße gekocht, kolirt und geprefst; der Rückstand nochmals mit etwas Wasser erhitzt, geprefst, alles Flüssige klar geseiht und in gelinder Wärme, am besten im Wasserbad, zur Extractdicke verdampft. — Auch erhält man das Eisenextract durch anhaltendes Digeriren und Kochen von 1 Theil Eisenfeile mit 4 Theilen Aepfel- oder Quitten-Saft, und Abdunsten der klaren Flüssigkeit zur Extractdicke. — Auf letztere Art wird weit schwieriger eine gesättigte Verbindung erhalten, als auf die erste; denn der Saft wirkt nur sehr schwach auf das metallische Eisen, wenn nicht zugleich Luft zutreten kann. Der Brei gestattet aber den Luftzutritt weit mehr, die Oxidation des Eisens erfolgt darum viel schneller, und man erhält eine möglichst mit Eisenoxid gesättigte, äpfelsaure Verbindung. Die gegenseitige Einwirkung der Stoffe liefse sich wohl durch Silber, wie beim Eisenweinstein, befördern. — Das Eisenextract ist eine schwarzbraune, mit der Zeit öfters körnig-kristallinisch werdende, an der Luft zerfließliche Salzmasse, von süßem und zusammenziehend eisenhaftem Geschmack. — Enthält außer äpfelsaurem Eisenoxid, Zucker, Gummi und sonstige extractive Theile. — Seine Güte erkennt man an seinem süßen und stark eisenhaften Geschmack, es darf nicht brandig riechen und schmecken. Ein polirtes Eisen in dasselbe gesteckt, darf sich nicht verkupfern; oder etwas davon eingeischt, Ammoniak blau färben. Muß sich in Wasser leicht lösen, die Lösung ist jedoch immer etwas trübe. — Wird für sich in Pillenform und Mixturen gegeben. — Darf mit keinen gerbestoffhaltigen u. s. w. Substanzen gegeben werden. — Ist Bestandtheil der *Tinct. Martis pomata* und *cydoniata*.

*Aepfelsaures Bleioxid.*  $\bar{M}$ ,  $2PbO$ ,  $6aq$  (*Pelouze*). Beim Vermischen einer Auflösung von saurem äpfelsaurem Ammoniak oder saurem äpfelsaurem Kalk mit essigsauerm Bleioxid entsteht ein Ammoniak- oder Kalkhaltiger Niederschlag, blendend weiß, von käsiger Beschaffenheit. Beim längeren Stehen in der, überschüssiges essigsaueres Bleioxid enthaltenden, Flüssigkeit, am besten an einem warmen Orte, verliert er seinen Ammoniak- oder Kalkgehalt und verwandelt sich in glänzendweiße, durchscheinende, concentrisch gruppirte vierseitige Nadeln; diese Kristalle sind neutrales Salz mit 6 Atomen Kristallwasser, was durch erhöhte Temperatur vollständig entfernt werden kann; saures äpfelsaures Bleioxid ist unbekannt. Das äpfelsaure Bleioxid schmilzt in siedendem Wasser zu einer durchscheinenden fadenziehenden Masse, es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser etwas leichter löslich, aus der gesättigten wässrigen Auflösung setzt es sich nach rubigem Stehen in glänzend weißen langen Nadeln ab. In Salpetersäure ist es leicht löslich.

Man wendet häufig zur Darstellung des sauren äpfelsauren Ammoniaks das unreine gefärbte kristallinische äpfelsaure Bleioxid an, was man direct durch Fällung von Aepfelsaft oder Vogelbeersaft mit äpfelsaurem Bleioxid erhält.

*Aepfelsaures Zinkoxid.*  $\bar{M}$ ,  $2ZnO$ ,  $6aq$ . Das neutrale Salz kristallisirt in sehr glänzenden, harten, durchsichtigen, vierseitigen, geraden abgestumpften Säulen mit zwei Flächen zugeschärft, in kaltem Wasser schwierig, in 10 Th. siedendem löslich, wobei ein weißes Pulver zurückbleibt, was nach *Braconnot* 48,11 p. c. Oxid enthält. Das neutrale Salz verliert bei  $100^{\circ}$  die Hälfte, bei  $120^{\circ}$  alles Wasser. Das saure äpfelsaure Zinkoxid  $\bar{M}$ ,  $\left. \begin{matrix} ZnO \\ aq \end{matrix} \right\} + 3aq$  (*Braconnot*) kristallisirt in Quadratoctaedern und ist im Wasser leichter löslich als das neutrale, beim Schmelzen verliert es 2 At. Wasser.

*Aepfelsaures Kupferoxid.* *Kohlensaures Kupferoxid* löst sich in wässriger Aepfelsäure in großer Menge zu einer schön grünen Flüssigkeit auf, welche, bei  $40 - 50^{\circ}$  unter der Luftpumpe abgedampft, dunkelgrüne wohlausgebildete Kristalle liefert; die Mutterlauge, in der sie sich bilden, ist kaum gefärbt, sehr sauer. Die Kristalle lösen sich leicht in

kaltem Wasser; unter der Luftpumpe über Schwefelsäurehydrat werden sie blau unter Wasserverlust. Wird ihre concentrirte Auflösung im Wasser zum Sieden erhitzt, so wird sie dick wie Brei, und es schlägt sich ein grünes, in Wasser und Säure unlösliches Pulver nieder. Wird die wässrige Auflösung mit Weingeist gemischt, so scheidet sich ein bläulich grünes Salz ab, was nach dem Trocknen sich wieder leicht in Wasser löst, beim Kochen verwandelt es sich in das unlösliche Salz, das letztere ist  $M, 3CuO, 4aq$ , das mit Weingeist gefällte  $M, 3CuO, 5aq$ , das aus der wässrigen Auflösung kristallisirte  $M, 3CuO, 6aq$ .

*Aepfelsaures Silberoxid.*  $\bar{M}, 2AgO$ . Wasserfreier, glänzend weißer, pulveriger Niederschlag, in Aepfelsäure, Salpetersäure und heißem Wasser löslich.

*Aepfelsaures Antimonoxidkali.* Regelmäßige Kristalle von unbestimmter Zusammensetzung.

### Maleinsäure.

Formel der wasserfreien Säure:  $C_8 H_4 O_6$  (*Pelouze, J. L.*). Symb.:  $\bar{M}a$ .

Formel des Maleinsäurehydrats:  $C_8 H_4 O_6 + 2aq$ . Symb.:  $\bar{M}a + 2aq$ .

Entdeckt von *Pelouze*. Zweibasische Säure, siehe maleinsaures Silberoxid.

Bildung siehe Aepfelsäurehydrat.

*Darstellung.* Das bei rascher Destillation von Aepfelsäurehydrat übergehende saure kristallinische Produkt löst sich gewöhnlich in dem Wasser, was sich in der Vorlage sammelt, auf, und wird daraus durch Verdampfen im Wasserbade rein und kristallisirt erhalten. Wenn die Destillation des Aepfelsäurehydrats über den Punkt hinaus fortgesetzt wird, wo die Masse in der Retorte von gebildeter Fumarsäure fest wird, so erhält man gefärbte brenzliche Produkte.

*Eigenschaften.* Das Maleinsäurehydrat scheidet sich beim Verdampfen seiner concentrirten Auflösung in der Wärme in farblosen durchsichtigen Blättern oder schiefen rhombischen Säulen ab, in gewöhnlicher Temperatur verdampft efflorescirt es an den Gefäßwänden zu blumenkohlähnlichen Vegetationen; es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, die Auflösungen sind sauer, hintennach ekelhaft, etwas metallisch schmeckend. Der Hauptcharakter des Maleinsäurehydrats, wodurch es sich von dem Hydrate der Aconitsäure unterscheidet, mit dem es eine gleiche Zusammensetzung besitzt, ist sein Verhalten gegen die Wärme. Einer raschen Destillation unterworfen zerlegt sich nemlich das Maleinsäurehydrat in Wasser und in eine weiße, bei  $57^\circ$  schmelzende und bei  $176^\circ$  siedende flüchtige Materie, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Maleinsäure besitzt (*Pelouze*); diese Materie wird, über ihren Siedpunkt erhitzt, zersetzt, sie färbt sich braun, liefert brennbare Gasarten und im Rückstande Kohle. Erhält man das Maleinsäurehydrat längere Zeit im Schmelzen, so zeigt es ganz ähnliche Erscheinungen wie das Aepfelsäurehydrat, es verwandelt sich nemlich die flüssige Masse nach und nach in einen festen kristallinischen Brei von reinem Fumarsäurehydrat, von dem man durch Abspülen mit Wasser die unzerlegte Maleinsäure leicht trennen kann. Die Maleinsäure unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Aepfelsäure durch die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser, welche sie weniger enthält, was ihre Bildung leicht erklärt.

### Maleinsaure Salze.

Die maleinsauren Alkalien sind in Wasser sehr löslich, schwierig kristallisirbar. Kalkwasser wird durch Maleinsäurehydrat nicht getrübt, in Barytwasser bringt sie einen weißen Niederschlag hervor, der sich sehr

bald in kristallinische Blättchen verwandelt, der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich. Aus einer Mischung von maleinsaurem Kalk mit Chlorcalciumlösung setzen sich nach mehreren Tagen kristallinische Nadeln ab, die sich sehr schwer in Wasser lösen. Essigsäures Bleioxid wird durch Maleinsäure käseartig getrübt, der weisse Niederschlag ist wasserhaltiges maleinsaures Bleioxid  $\text{Ma}, 2\text{PbO} + 6\text{aq}$  (*Pelouze*), das sich beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit in glänzende glimmerartige Blättchen verwandelt. Sehr concentrirte Auflösungen von beiden zusammengemischt, geben eine durchscheinende gallertartige Masse, die sich nach und nach ebenfalls in kristallinische Blätter verwandelt. Lösliche maleinsaure Alkalien bringen in Silbersalzen einen weissen, beim trocknen Erhitzen verpuffenden Niederschlag hervor, in der Flüssigkeit verwandelt sich dieser Niederschlag in ein körniges kristallinisches Pulver  $\text{Ma}, 2\text{AgO}$ . Vermischt man eine mälsig concentrirte Auflösung von Maleinsäure mit salpetersaurem Silberoxid, so bilden sich sehr bald in der Flüssigkeit weisse, glänzende Nadeln von saurem Salz  $\overline{\text{Ma}} + \left. \begin{array}{l} \text{AgO} \\ \text{aq} \end{array} \right\} \text{(J. L.)}$ .

### Fumarsäure.

Formel der wasserfreien Säure:  $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3$ . Symb.:  $\overline{\text{Fu}}$ .

Formel des Fumarsäurehydrats:  $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3 + \text{aq}$ . Symb.:  $\overline{\text{Fu}}, \text{aq}$ .

Zuerst beobachtet als Destillationsprodukt der Aepfelsäure von *Lassaigne*, untersucht und analysirt von *Pelouze*. Diese Säure wurde in der *Fumaria officinalis* entdeckt von *Winckler*, ihre Identität mit dem Zersetzungsprodukt der Aepfelsäure wurde von *Demarcay* nachgewiesen; in dem isländischen Moos entdeckt und untersucht von *Schödler*.

**Bildung und Darstellung.** Wie bei dem Aepfelsäurehydrat erwähnt ist, entsteht die Fumarsäure, wenn man das erstere längere Zeit einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Das Aepfelsäurehydrat verwandelt sich nach und nach in ein trocknes Haufwerk von Kristallen von Fumarsäurehydrat, von dem man die anhängende Aepfelsäure durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt.

Es entsteht ebenfalls Fumarsäure, wenn äpfelsaure Salze mit alkalischer Basis einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden.

Aus dem Saft der *Fumaria officinalis*, den man zum Kochen erhitzt und filtrirt, erhält man, durch Fällung mit essigsäurem Bleioxid, fumar-saures Bleioxid, aus dem man durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoffsäure die Fumarsäure abscheidet. Digerirt man isländisches Moos mit einer schwachen Kalkmilch mehrere Tage lang, preßt die Flüssigkeit sodann aus und verdampft sie nach dem Filtriren bis auf die Hälfte, macht sie sodann durch Essigsäure sauer und versetzt sie siedend so lange mit basisch essigsäurem Bleioxid, bis der entstehende braunröthliche Niederschlag (welcher den Farbstoff des alkalischen Auszugs enthält) anfängt weifs zu werden, filtrirt die klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und läßt sie erkalten, so scheidet sich fumar-saures Bleioxid in weissen glänzenden, oder bräunlich gefärbten Nadeln ab. Diese Kristalle werden gesammelt, mit heifsem Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoffgas, was man durch die Mischung leitet, zersetzt. Durch Auflösung der gefärbten Kristalle von Fumarsäurehydrat in heifser Salpetersäure und Abkühlung erhält man sie rein und farblos.

Das Fumarsäurehydrat stellt feine, weiche, glimmerartige, weisse Blättchen dar, aus wässrigen Auflösungen kristallisirt es in blumenkohlartigen Verästelungen, es besitzt einen schwach sauren Geschmack, löst sich in 200 Th. kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol, so wie in heifser Salpetersäure, aus letzterer kristallisirt sie ohne Veränderung. In einer Retorte erhitzt schmilzt das Hydrat, ein kleiner Theil sublimirt, der grösste Theil wird unter Zurücklassung von Kohle

zersetzt; auf einem Platinblech an der Luft erhitzt, verdampft es ohne Rückstand.

### Fumaramid.

Formel  $C_4 H_2 O_2 + Ad$  (Hagen). Man erhält diesen Körper, wenn man fumarsaures Aethyloxid mit wässrigem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt; nach und nach verschwindet der Fumaräther und an seiner Stelle entsteht Fumaramid. Dieser Körper stellt ein blendend weißes, nicht kristallinisches Pulver dar, was in kaltem Wasser und Alkohol beinahe unlöslich ist, in siedendem Wasser löst es sich bei fortgesetztem Kochen, die Auflösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und wird durch Metallsalze nicht gefällt; durch Alkalien und Säuren wird das Fumaramid auf gewöhnliche Weise zersetzt; für sich erhitzt wird es zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und es bleibt ein kohligter Rückstand.

### Fumarsaure Salze.

Die Fumarsäure bildet mit Kali und Natron leichtlösliche kristallisirbare Salze, mit Ammoniak ein in langen, durchsichtigen, schönen prismatischen Säulen kristallisirendes saures Salz,  $2Fu, AdH_4O, aq$ ; ihre Verbindungen mit Kalk, Baryt, Strontian sind schwerlöslich, leicht in regelmäßigen Kristallen zu erhalten. Das fumarsaure Bleioxid kristallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Nadeln, lösliche fumarsaure Alkalien geben mit essigsauerm Bleioxid dicke Niederschläge, welche nach und nach eine kristallinische Beschaffenheit annehmen. Das kristallisirte Bleisalz ist genau wie das entsprechende maleinsäure zusammengesetzt. Das Silbersalz  $Fu, AgO$  ist weiß, pulverförmig, sehr schwerlöslich, wasserfrei, es verpufft beim Erhitzen.

Fumarsaures Aethyloxid erhält man, wenn eine Auflösung von Fumarsäurehydrat in Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und bis zur Trockne destillirt wird. Im Anfang geht Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, zuletzt Fumaräther in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit über von schwach aromatischem Geruch, schwerer wie Wasser. (Hagen.)

### Säuren von unbekannter Constitution.

In dem Folgenden werden die Säuren beschrieben, deren Zusammensetzung bekannt, von denen es aber ungewiß ist, ob sie zu den ein- oder mehrbasischen Säuren gerechnet werden müssen.

### Chinasäure.

Formel der Säure in dem basischen Bleisalz:  $C_7 H_8 O_4$ .

Formel der Säure in dem basischen Kupfersalz:  $C_7 H_{10} O_5$ .

Formel der kristallisirten Säure:  $C_7 H_{12} O_6$ .

Die Chinasäure wurde 1790 von Hoffmann entdeckt und von Henry & Plisson, Baup, J. L. und Woskresensky untersucht; der letztere berichtete ihre Zusammensetzung.

Darstellung.  $6\frac{1}{3}$  Th. kristallisirter reiner chinasaurer Kalk werden mit 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 10 Th. Wasser bei gelinder Wärme einige Stunden digerirt, die über dem gebildeten schwefelsauren Kalk stehende saure Flüssigkeit abfiltrirt und mit Alkohol versetzt, wo sich der gelöst gebliebene Gyps abscheidet. Die klare Flüssigkeit wird gelinde abgedampft und bei Syrupconsistenz sich selbst überlassen, wo die Chinasäure in großen voluminösen Kristallen nach und nach anschießt.