

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

Fumaramid.

Formel $C_4H_2O_2 + Ad$ (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 essigsaurem Bleioxid dicke Niederschläge, welche nach und nach eine kristallinische Beschaffenheit annehmen. Das kristallisirte Bleisalz ist genau wie das entsprechende maleinsaure 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: $C_7H_8O_4$.

Formel der Säure in dem basischen Kupfersalz: $C_7H_{10}O_5$.

Formel der kristallisirten Säure: $C_7H_{12}O_6$.

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.

Die erhaltenen Kristalle von Chinasäurehydrat sind Combinationen einer schiefen rhombischen Säule, sie sind farblos, durchsichtig, dem Ansehen nach der Weinsäure sehr ähnlich, sie sind unveränderlich an der Luft, bei 100°, in 2 Theilen Wasser sowie in Alkohol leicht löslich, von 1,637 spec. Gewicht. Bei der trocknen Destillation von krystallisirter Chinasäure erhielten *Pelletier* und *Caventou* eine flüchtige krystallinische Säure, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Eisenoxidsalzen einen schön grün gefärbten Niederschlag zu bilden; sie ist nicht näher untersucht.

Chinasäure Salze.

Die Chinasäure weicht in ihren Verbindungsverhältnissen zu Base von allen übrigen organischen Säuren ab, sie bildet vier Reihen von Salzen, welche von *Woskrescensky* untersucht wurden. In einer ihrer Verbindungen mit Bleioxid sind nemlich 2 Atome Wasser in der krystallisirten Säure vertreten durch 2 Atome Bleioxid, es kann demnach nicht als basisches Salz betrachtet werden. Von diesem Salze ausgehend, wäre die Chinasäure eine zweibasische Säure $C_7 H_8 O_4 + 2aq$ und das Bleisalz $C_7 H_8 O_4 + 2PbO$.

Das sog. basische chinasäure Kupferoxid würde durch die Formel $C_7 H_8 O_4 + \left. \begin{matrix} CuO \\ aq \end{matrix} \right\}$ auszudrücken seyn. Die Untersuchung des chinasäuren Silberoxids und die des Kalksalzes führt zu andern Verhältnissen. Der bei 120° getrocknete chinasäure Kalk enthält nemlich auf 1 Aeq. Kalk eine Quantität Säure, welche der Formel $C_{14} H_{22} O_{11}$ entspricht; eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das Silbersalz $C_{14} H_{22} O_{11} + AgO$. Diese beiden Salze sind in Wasser äußerst löslich und ihre Auflösung reagirt vollkommen neutral. Es ist denkbar, dafs die Chinasäure in dem oben erwähnten Blei- und Kupfersalz eine Veränderung erlitten hat, dafs sie bei ihrer Verbindung mit einer größeren Proportion Basis als wie der Quantität im Silbersalze entspricht, die nemliche Modifikation erleidet wie die Meta- oder Pyrophosphorsäure, wenn diese mit überschüssigen Basen der Glühhitze ausgesetzt werden.

Alle chinasäuren Salze sind, bis auf das sog. basische Bleisalz, in Wasser löslich, durch Alkohol werden sie aus der wässerigen Auflösung gefällt, sie hinterlassen beim Glühen eine voluminöse Kohle. Vergleicht man die Zusammensetzung der Chinasäure in dem Bleisalz mit der der getrockneten Gallussäure, so ergibt sich insoferne eine Aehnlichkeit, als sie eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten. Die Gallussäure ist nemlich $C_7 H_6 O_5$, kann mithin als Chinasäure betrachtet werden, worin 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Sauerstoff. Die Chinasäure findet sich nach *Berzelius*, wie die Gallussäure, in der Rinde und dem Splint vieler Bäume.

Chinasaurer Kalk. Dieses Salz ist fertig gebildet in allen Chinarden enthalten und macht den Hauptbestandtheil des kaltbereiteten Chinextracts aus. Man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins; wenn der salzsaure oder schwefelsaure Auszug der Chinarinde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt worden ist, bleibt der chinasäure Kalk in Auflösung. Wird diese Flüssigkeit bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und der Ruhe überlassen, so krystallisirt der chinasäure Kalk heraus; durch Zusatz von Alkohol, in welchem der chinasäure Kalk unlöslich ist, entfernt man das Chlorcalcium und die in Alkohol löslichen Farbstoffe. Der rückbleibende chinasäure Kalk wird durch Behandlung mit Knochenkohle und durch fortgesetzte Krystallisationen rein erhalten. Der chinasäure Kalk ist blendend weifs, von Seidenglanz, in kleinen durchsichtigen, rhomboidalen, an der Luft unveränderlichen Blättchen krystallisirt, welche zu Krusten zusammenhängen; er löst sich in 9 Th. kaltem Wasser, leichter in heifsem. Im krystallisirten Zu-

stande ist er nach der Formel $C_{14} H_{22} O_{11}$, CaO , $10aq$ (29,5 p. c.) zusammengesetzt.

Chinasaurer Baryt, kristallisirt in sechsseitigen kurzen Prismen, an der Luft verwitternd, er enthält 17,42 p. c. Kristallwasser (6 At.).

Chinasaures Bleioxid. Chinasaure mit Bleioxid gesättigt, giebt eine neutrale Flüssigkeit, welche, zur Syrupdicke abgedampft, zu kleinen zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln erstarrt; durch Zusatz von Ammoniak zu seiner siedenden Auflösung entsteht ein weißer häufiger, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, welcher an der Luft Kohlensäure anzieht; dieses Salz enthält Wasser, was es bei 200° vollständig verliert, ohne bei dieser Temperatur seine Farbe zu wechseln. Das getrocknete Salz gab in der Analyse 73,36 Bleioxid, 13,8 bis 15,12 Kohlenstoff und 1,25 bis 1,48 Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_7 H_8 O_4$, $2PbO$. (*Woskrescensky*.)

Chinasaures Kupferoxid. Die mit kohlensaurem Kupferoxid gesättigte, etwas saure Lösung von Chinasaure giebt beim Abdampfen hellblaue Nadeln, die 16,981 Kristallwasser enthalten und an der Luft verwittern; es ist schwierig, hierbei die Bildung von basischem Salz zu vermeiden. Dieses Salz bereitet man am besten aus chinasaurem Baryt, den man durch schwefelsaures Kupferoxid zersetzt. Setzt man zu der Auflösung des neutralen Kupfersalzes etwas Barytwasser, ohne aber dafs ein Niederschlag entsteht, und dampft in gelinder Wärme ab, so schlägt sich ein körnig kristallinisches, seladongrünes Pulver nieder, welches in trockener Luft 2 Atome, bei 150° getrocknet 4 Atome, bei 155° noch 1 Atom, im Ganzen 5 Atome Wasser bei dieser Temperatur verliert. Das kristallisirte Salz ist $C_{14} H_{20} O_{10}$, $2CuO + 5aq$; das kristallisirte hinterläßt 26,4 p. c. Kupferoxid, das bei 155° getrocknete 31,1 p. c. (*Woskrescensky*.)

Chinasaures Silberoxid. Durch Sättigen einer Auflösung von Chinasaure mit kohlensaurem Silberoxid bei sehr gelinder Wärme erhält man eine neutrale Auflösung, die unter der Luftpumpe zu weissen, warzenförmigen Kristallen anschießt; sie enthalten 38,8 p. c. Silberoxid, und ihre Formel ist $C_{14} H_{22} O_{11}$, AgO (*Woskrescensky*). Bringt man eine Auflösung von Chinasaure oder von einem ihrer löslichen Salze mit salpetersaurem Silberoxid zusammen, so wird sie Mischung durch Abscheidung von metallischem Silber schwarz.

Zersetzungsprodukte der Chinasaure.

Chinoyl.

Wenn ein chinasaures Salz bei gelinder Hitze verbrannt wird, so bekommt man mit den Wasserdämpfen einen Anflug von goldgelben sublimirbaren Nadeln. Dieser Körper wird bequemer und in größerer Menge erhalten, wenn kristallisirte Chinasaure mit vier Theilen Braunstein und einem Theil, mit seinem gleichen Gewichte Wasser verdünnten, Schwefelsäurehydrat in einer Retorte gelinde erwärmt wird. Die Mischung bläht sich stark und heftig auf, es entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich in der Vorlage zu feinen goldglänzenden Nadeln, mit einer sauren ameisensäurehaltigen Flüssigkeit, verdichten. Durch Pressen zwischen Papier und Sublimation wird diese merkwürdige Substanz rein erhalten; sie ist von *Woskrescensky* entdeckt und mit *Chinoyl* bezeichnet worden.

Das *Chinoyl* ist goldgelb, glänzend, schwerer wie Wasser, ohne Zersetzung sublimirbar in feinen Nadeln, es schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich in durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Dämpfen; in kaltem Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; mit wässerigen Alkalien in Berührung löst es sich zu einer schwarz-

braunen Flüssigkeit, wobei es vollständig zersetzt wird; diese alkalischen Auflösungen hinterlassen nach dem Verdampfen eine schwarze Masse, welche, in kochendem Wasser gelöst, mit Säuren und Metallsalzen versetzt, braune Niederschläge giebt.

Das Chinoyl wird durch Schwefelsäurehydrat verkohlt, mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in braune unlösliche Flocken. Salpetersäure und Salzsäure lösen es mit gelber Farbe; in Blei-, Silber- und Kupfersalzen verursacht seine wässrige Lösung keinen Niederschlag, basisch essigsäures Bleioxid gerinnt damit zu einer gelatinösen blaßgelben Masse. Mit trockenem Chlorgase erwärmt, vereinigt es sich damit zu einer blaßgelben flüchtigen kristallinischen Verbindung, welche, mit Ammoniakgas in Berührung, eine smaragdgrüne Farbe annimmt.

Buttersäuren.

In der Butter der Kuh und Ziege sind drei flüchtige Säuren enthalten, verschieden in ihrer Zusammensetzung und durch die Salze, welche sie bilden; sie sind von *Chevreul* entdeckt und mit *Buttersäure*, *Caprinsäure* und *Capronsäure* bezeichnet worden. Zu ihrer Darstellung wendet man ihre Barytsalze an, welche gleichzeitig gewonnen und durch folgendes Verfahren von einander geschieden werden.

Man verseift Butter mit verdünnter Kalilauge und setzt dem klaren Seifenleim, mit heißem Wasser verdünnt, so lange im Ueberschuß eine Auflösung von Weinsäure zu, bis die fetten, in der Flüssigkeit unlöslichen Säuren abgeschieden sind. Buttersäure, Caprin- und Capronsäure bleiben in diesem Fall in der wässrigen Flüssigkeit in Auflösung. Die abgeschiedenen fetten Säuren werden in der Wärme mit Wasser abgewaschen, das Waschwasser und die eben erwähnte weinsäurehaltige Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, und so lange destillirt, als die Wasserdämpfe noch Geruch zeigen. Das Destillat enthält Buttersäure, Caprin- und Capronsäure gelöst, es wird mit Barythydrat gesättigt und zur Kristallisation abgedampft, man läßt die concentrirte Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erkalten, und trennt die sich bildenden Kristalle von der Mutterlauge. Die Kristalle der ersten Kristallisation bestehen aus caprinsäurem, die der letzten aus buttersäurem Baryt. Ein Theil buttersäurer Baryt bedarf $\frac{2}{4}$, ein Theil caprinsäurer Baryt $1\frac{2}{2}$, und ein Theil caprinsäurer Baryt 200 Theile Wasser zu seiner Auflösung. Wenn man mithin ein Gemenge von capronsäurem und buttersäurem Baryt mit $\frac{2}{4}$ Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergießt, so löst sich nur eine Spur caprinsäurer Baryt auf, den man durch fortgesetzte Behandlung auf diese Weise zuletzt rein erhält.

Das Buttersäurehydrat löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Capron- und Caprinsäurehydrat sind hingegen in Wasser schwerlöslich und scheiden sich bei Zersetzung ihrer Salze durch Säuren ölartig auf der Oberfläche ab. Man kann demnach das Buttersäurehydrat leicht darstellen, wenn ihr Barytsalz in 6 Theilen Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht versetzt wird, daß noch ein kleiner Theil des Barytsalzes unzersetzt bleibt, den man zusetzen muß, wenn die Säure vorwaltet. Man erhält auf diese Weise eine etwas barythaltige Auflösung von Buttersäure in Wasser, aus welcher man reines wasserhaltiges Buttersäurehydrat durch Rectification erhält; waren dem Barytsalz Spuren von Caprin- oder Capronsäure beigemischt, so bleiben diese in der Retorte an Baryt gebunden zurück, sie sind beide weniger flüchtig als die Buttersäure. Das Buttersäurehydrat wird aus seiner wässrigen Auflösung durch Sättigung derselben mittelst Chlorcalcium in der Form einer Oelschicht abgeschieden. Man kann die partielle Zersetzung durch Schwefelsäure bei einem buttersäurehaltigen caprinsäuren Baryt benutzen, um im Rückstande der Destillation reinen caprinsäuren Baryt zu gewinnen.

Zur Darstellung des Caprin- und Capronsäurehydrats werden ihre trocknen Salze in einem hohen Glaszylinder mit etwas mehr als ihrem