so müssen nothwendig neben derselben eine Reihe anderer entstehen, und dieß muß vorzugsweise durch eine analytische Arbeit nachgewiesen werden. Niemand kann läugnen, daß Alkalien, daß concentrirte Säuren auf die öligen Producte vegetabilischer und thierischer Substanzen eine energische Wirkung äußern; man hat bis jetzt weder Kreosot, noch Eupion, noch eine andere der von Hrn. Reichenbach beschriebenen Materien ohne ihre Hülfe und Mitwirkung dargestellt; dieß macht es, wie sich von selbst versteht, zweifelhaft, ob diese Stoffe nicht Producte ihrer Einwirkung sind. Von welchem Interesse würde es seyn, wenn es gelänge, die Bildung und Entstehung dieser Körper auf eine ähnliche klare und falsche Weise entwickeln zu können, wie die Zersetzungsproducte der organischen Säuren, der Gallussäure z. B.; so lange diese Art der Untersuchungen nicht unter diesem Gesichtspunkt angestellt wird, haben sie den Werth nicht, den man ihnen sonst beilegen würde. Jeder neue Stoff, den die organische Chemie uns bringt, bietet nur insofern ein wahres chemisches Interesse dar, als wir über seine Entstehung oder die von andern etwas durch ihn erfahren; an Material zu Untersuchungen fehlt es uns nicht, aber es fehlt uns an Muth und an Ausdauer, um diese Untersuchungen zu beginnen und zu Ende zu bringen.

J. L.

Identität der Equisetsäure des Hrn. Braconnot mit der Maleinsäure, und Untersuchung einiger ihrer Salze;

von V. Regnault.

Hr. Braconnot fand bei einer Untersuchung der verschiedenen Arten von Schachtelhalm in einer derselben, dem

Equisetum fluviatile, eine Säure, welche ihm, ihren chemischen Eigenschaften nach, neu erschien, und deshalb von ihm *Equisetsäure* genannt wurde. Da die Zusammensetzung dieser Säure jedoch noch durch keine Analyse bekannt worden war, so ergriff ich ihre Ermittlung, in der Hoffnung, daß sie vielleicht auf schon bekannte Säuren sich zurückführen lasse.

Das *Equisetum fluviatile* ist in den Umgebungen von Lyon selten, so daß ich mir nur kleine Mengen davon verschaffen konnte. Eine andere Art von Schachtelhalm, *Equisetum limosum*, kommt im Gegentheil an allen schattigen und feuchten Orten sehr häufig vor. Diese Pflanze ist es nun, welche mir die zur Untersuchung verwendete Säure lieferte; ich werde indessen zeigen, daß diese Säure mit der von *Equisetum fluviatile* ein und dieselbe ist.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Säure ist folgendes.

Die frischen Stengel von *Equisetum limosum*, zur Blüthezeit gesammelt, wurden zerhackt und dann in einem Mörser mit Wasser zerstoßen. Der Saft wurde mit Hilfe einer kleinen Presse abgeschieden. Er war grasgrün, etwas klebrig; als er während einer halben Stunde gekocht wurde, fand eine Coagulation eines grünen Eiweißstoffes statt, und die Flüssigkeit, welche nun hell geworden war, ließ sich leicht filtriren.

Die filtrirte Flüssigkeit reagirte schwach sauer; sie wurde mit kohlensaurem Natron übersättigt, und hierauf essigsaurer Baryt hinzugefügt, welcher einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt veranlaßte, welcher durch ein Filter abgeschieden wurde. Die Flüssigkeit versetzte man hierauf mit überschüssigem essigsaurem Blei, worauf ein äußerst häufiger, etwas gelblich gefärbter Niederschlag, von equisetsaurem Bleioxyd entstand. Man zersetzte dieses unreine Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und digerirte die saure Flüssigkeit mit thierischer Kohle, um sie von fär-

benden Stoffen zu betreiben. Die entfärbte Auflösung wurde mit kohlensaurem Kalk erhitzt, und der entstandene equisetsaure Kalk sodann durch einen Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Dieses letztere Verfahren bezweckte eine vollständige Trennung der letzten Spuren von Phosphorsäure, welche sich immer nur schwierig von den Pflanzensäuren ab-scheiden lassen. Die Auflösung des equisetsauren Ammoniaks wurde nun wieder aufs Neue mit essigsäurem Blei gefällt, und aus dem durch Schwefelwasserstoff zersetzten Bleisalz erhielt man endlich eine vollkommen farblose Auflösung der Equisetsäure.

Beim Verdampfen hinterließ diese Lösung eine sehr saure, krystallinische Masse, welche, mit Aether behandelt, sehr schnell alle freie Säure an denselben abtrat, während eine ziemlich beträchtliche Menge von saurer, equisetsaurer Magnesia ungelöst blieb. Durch Alkohol würde dieses Salz nur sehr unvollkommen abzuscheiden gewesen seyn. Wenn es in der Wärme durch einen Ueberschuß von kohlensaurem Natron zersetzt wird, so kann man noch etwas Säure daraus gewinnen.

Die ätherische Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser wieder gelöst, und die neue wässrige Lösung concentrirt, und dann im leeren Raume verdampft. Die Krystallisation begann erst, als die Säure Syrupconsistenz angenommen hatte; es bildeten sich Krystallkrusten auf der Oberfläche, welche man, zur Beschleunigung des Verdampfens, zerbrechen mußte, und bald darauf gestand Alles zu einer Masse, ohne gut bestimmbare Krystalle zu liefern.

Die Equisetsäure schmeckt stark sauer, jedoch mit Hinterlassung eines unangenehmen Geschmacks im Munde. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie sehr löslich. Sie krystallisirt in kleinen Büscheln, welche aus feinen, zugespitzten

Prismen bestehen. Beim Erwärmen schmilzt sie anfangs, und verflüchtigt sich sodann vollkommen ohne Zersetzung, wenn die Hitze gemässigt erhalten wird.

Die Zusammensetzung der Säure wurde aus dem equisetsauren Silberoxyd bestimmt. Es wurde dargestellt, indem man eine Auflösung von krystallisirtem salpetersaurem Silber zu einer neutralen Lösung von equisetsaurem Ammoniak fügte, wodurch man einen weissen, käsigen Niederschlag erhielt, welcher frischgefälltem Chlorsilber vollkommen glich. In sauren Flüssigkeiten ist dieses Salz leicht löslich; es wurde behufs der Analyse in einem Luftstrom bei der Temperatur von 100° C. getrocknet.

Die Bestimmung des Silbergehalts aus diesem Salze erfordert einige Vorsicht, da letzteres beim Erhitzen, selbst wenn die Temperatur noch nicht sehr gesteigert ist, plötzlich und mit einer kleinen Explosion zersetzt wird, so dass ein Verlust durch Umherschleudern kaum zu vermeiden ist. Nimmt man jedoch nur wenig Substanz und verhältnissmässig grosse Gefässe, so kann man dennoch ziemlich genaue Resultate erreichen.

- I. 0,4725 equisetsaures Silberoxyd gaben 0,3070 metallisches Silber, welches 0,3297 Silberoxyd entspricht.
- II. 0,598 desselben Salzes lieferten 0,385 Silber, entsprechend 0,41349 Silberoxyd.

Da ich jedoch fürchtete, dass bei diesen Bestimmungen durch die grosse Gasmenge, welche sich im Augenblick des Abbrennens plötzlich entwickelt, etwas verloren gegangen seyn könnte, so schlug ich zur Bestimmung des Silbers noch den Weg ein, dass ich das equisetsaure Silbersalz in ein Chlorür verwandelte, welchem durch Auswaschen die organischen Theile entzogen wurden.

- III. 0,570 equisetsaures Silberoxyd gaben 0,490 geschmolzenes Chlorsilber, welches 0,39643 Silberoxyd entspricht.

IV. 1,363 gaben 1,164 Chlorür, oder 0,94171 Silberoxyd.
 100 Theile equisetsauren Silberoxyds enthalten also diesen
 Analysen zufolge:

	I.	II.	III.	IV.
Silberoxyd =	69,777	69,146	69,549	69,091
Mittel =	69,391.			

Anderseits fand man:

- I. 1,437 Silbersalz gaben 0,099 Wasser und 0,739 Kohlensäure.
 II. 1,087 lieferten 0,075 Wasser und 0,576 Kohlensäure.
 III. 1,173 gaben 0,092 Wasser und 0,621 Kohlensäure.
 Hieraus ergibt sich:

	I.	II.	III.
Wasserstoff	0,765	0,766	0,871
Kohlenstoff	14,220	14,652	14,639
Sauerstoff	15,624	15,191	15,099
Silberoxyd	69,391	69,391	69,391
	100,000	100,000	100,000.

Vergleiche man diese Zahlen mit der Zusammensetzung des maleinsäuren, oder paramaleinsäuren Silberoxyds, so findet man eine Uebereinstimmung, welche nichts zu wünschen übrig läßt. Diese Salze bestehen aus

2 At. Wasserstoff	12,48	0,603
4 » Kohlenstoff	305,76	14,772
3 » Sauerstoff	300,00	14,494
1 » Silberoxyd	1451,60	70,131
	2069,84	100,000.

Eben so stimmt die Zusammensetzung der krystallisirten Equisetsäure vollkommen mit der der Maleinsäure überein, denn:

0,495 krystallisirte Equisetsäure gaben getrocknet und verbrannt 0,180 Wasser und 0,740 Kohlensäure, was für die Zusammensetzung der Säure gibt:

Wasserstoff	4,040
Kohlenstoff	41,338
Sauerstoff	54,622
	<hr/>
	100,000.

Die Zusammensetzung der krystallisirten Maleinsäure ist:

4 At. Wasserstoff =	24,96	3,416
4 » Kohlenstoff =	305,75	41,843
4 » Sauerstoff =	400,00	54,741
	<hr/>	
$C_3 H_2 O_3 + H_2 O =$	730,71	100,000.

Da die Equisetsäure übrigens in Wasser sehr löslich ist, so unterscheidet sie sich dadurch von der Paramaleinsäure, während nach Allem, was vorhergeht, kein Zweifel obwalten kann, daß die Equisetsäure mit der Maleinsäure identisch ist.

Nun bleibt uns noch übrig darzuthun, daß die aus dem *Equisetum limosum* gewonnene Säure ein und dieselbe ist mit der, welche Braconnot in dem *Equisetum fluviatile* gefunden hat. Ich habe den kleinen Vorrath dieser letzteren Pflanze, welchen ich hier aufstreifen konnte, derselben Reihe von Behandlungen unterworfen, welche ich bei der Darstellung der Säure von *Equisetum limosum* verfolgte. Die hier erhaltene Säure glich, ihren äußern Eigenschaften nach, der erstern vollkommen. In Silbersalz verwandelt erhielt ich aus derselben folgende Ergebnisse:

0,819 Silbersalz gaben 0,545 metallisches Silber, welche 0,58532 Silberoxyd entsprechen.

1,426 lieferten 0,103 Wasser und 0,805 Kohlensäure, woraus wir für die Zusammensetzung der Säure ableiten:

Wasserstoff =	0,770
Kohlenstoff =	14,978
Sauerstoff =	15,310
Silberoxyd =	68,942
	<hr/>
	100,000.

Diese Analyse stimmt mit den vorhergehenden überein, so daß es nachgewiesen ist, daß die Equisetsäure des Hrn Braconnot nichts anders als Maleinsäure ist, und daß letztere auch noch in andern Arten außer dem *Equisetum fluviatile* vorkommt. Man findet diese Säure sogar in solcher Menge in diesen Pflanzen, daß sie vielleicht mit Vortheil zur Darstellung der Maleinsäure benutzt werden könnten.

Die beiden Pyrogensäuren, welche die Aepfelsäure beim Erhitzen bildet, finden sich demnach beide gebildet in dem Naturreich, denn die Paramaleinsäure wurde bereits von Winckler und Demarcay in der *Fumaria officinalis* angetroffen. *)

Ich verwendete den Rest der zur Analyse gestellten Säure zur Darstellung und Untersuchung einiger, bis jetzt noch wenig bekannter maleinsaurer Salze.

Maleinsaures Ammoniak. Es gelang mir nicht, das maleinsäure Ammoniak krystallisirt zu erhalten. Höchst reine Säure wurde mit Ammoniak übersättigt, und die Lösung in der Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure verdampft; die Flüssigkeit wurde so zu einem äußerst dicken Syrup gebracht, welcher eine leicht saure Reaction zeigte, ohne Krystalle zu bilden; es scheint hieraus hervorzugehen, daß dieses Salz nicht krystallisirbar ist.

Maleinsaurer Baryt. Wenn man eine gesättigte Barytlösung in eine etwas concentrirte Auflösung von Maleinsäure gießt, so bildet sich ein leichter Niederschlag, der, so lange die Flüssigkeit noch sauer ist, sich wieder auflöst. Auch wenn die Flüssigkeit neutral wird, so ist der Niederschlag noch wenig bedeutend, worauf aber nach wenigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse geräth,

*) Auch die Säure des isländischen Moores ist nichts anders als Paramaleinsäure. D. Uebers.

welche weiß und zitternd, die größte Aehnlichkeit mit frisch-gefällter Thonerdegallerte hat. Die Masse läßt sich leicht ausdrücken und verringert dabei ihr Volumen beträchtlich; wenn sie trocken geworden ist, so bemerkt man, daß sie vollkommen in kleine, krystallinische Blättchen umgestaltet ist. Man erhält dieselben Blättchen noch deutlicher, wenn man eine Lösung von maleinsaurem Baryt langsam verdampft.

Dieses Salz ist in Wasser nur wenig löslich — 100 Theile Wasser von 20° C. nehmen davon 11,17 Theile auf.

1,480 maleinsaurer Baryt, an der Luft getrocknet, und dann im trockenen Luftstrom bis 150° C. erhitzt, verloren 0,108 Wasser, welches 7,297 für 100 entspricht.

0,476 maleinsaurer Baryt, bei 150° C. getrocknet, gaben 0,435 schwefelsauren Baryts, woraus Baryt für 100 — 59,954.

Aus diesen Zahlen entwickeln wir die Formel:

1 At. Baryt	956,88	60,749	} 100
1 » Maleinsäure	618,24	39,251	
<hr/>			
1 At. trockenes Salz =	1575,12	93,335	
1 » Wasser	= 112,48	6,665	
<hr/>			
Krystallisirtes Salz =	1687,60	100,000.	

Maleinsaures Silberoxyd. Dieses Salz ist in Wasser kaum löslich; es bildet einen weißen, käsigen Niederschlag, der vollkommen lufttrocken durch Erhitzen bis 120° weiter nichts abgibt, und demnach ein wasserfreies Salz darstellt. Noch mehr erhitzt, zersetzt es sich plötzlich und mit einer kleinen Explosion, ohne daß jedoch die Temperatur sehr gesteigert zu werden braucht, und verwandelt sich in eine dunkelgraue, sehr gleichartige Masse, welche deutlichen Metallglanz zu erkennen gibt. Zu gleicher Zeit entwickelt sich eine große Menge eines von Kali vollständig absorbirt werdenden Gases, welches Kohlensäure ist. Die Wände des zum Versuche dienenden Gefäßes findet man mit kleinen, gelblichen Tröpfchen

bedeckt, welche hie und da krystallinisch anfliegen. Diese Kryställchen sind in Wasser löslich und ertheilen demselben eine sehr stark saure Reaction, und bilden augenscheinlich eine Brenzsäure, welche durch etwas empyreumatischen Stoff verunreinigt ist. Mit Bleisalz versetzt gibt diese wässerige Lösung einen reichlichen Niederschlag. Die erhaltene Menge war leider zu klein, um eine ausgedehntere Untersuchung zu erlauben.

Bei verschiedenen Proben von maleinsaurem Silberoxyd, welche im Oelbad erhitzt wurden, fand die Explosion immer zwischen 148° und 150° C. statt.

Der metallische Rückstand muß immer mit etwas alkalisch gemachtem Wasser gewaschen werden, um etwas von der anhängenden Brenzsäure oder ölartigen Materie zu entfernen. Es ist sogar räthlich, nacheinander mit durch Salzsäure gesäuertem Wasser und dann mit ammoniakalischem Wasser zu waschen. Man zerlegt auf diese Weise einen ganz kleinen Theil von Silberoxyd, welches wahrscheinlich noch als maleinsaures Salz zurückgeblieben war. Nach dieser Behandlung ist übrigens der metallische Rückstand vollkommen unveränderlich durch verdünnte Salzsäure und kohlen-saures Kali, selbst in der Siedhitze. Die Salpetersäure zersetzt ihn unter Entwicklung von salpetriger Säure, und mit Hinterlassung einer schwarzen, flockigen Substanz. Bei Abschluß der Luft wird dieselbe von der Hitze nicht weiter zersetzt; es entwickelt sich weder Gas, noch ölartige Producte. Diesen Eigenthümlichkeiten zufolge ist dieselbe augenfällig ein Kohlen-silber (Silber-Carburet).

- I. 0,938 dieser Substanz, mit Kali gewaschen und geglüht, gaben 0,850 metallisches Silber.
- II. 0,738 auf andere Weise erhalten, und nacheinander mit Alkohol, Salzsäure und Ammoniak gewaschen, gaben 0,648 Silbermetall.

III. 0,409, welche wie das Vorhergehende behandelt worden waren, gaben 0,368 Silber.

Man findet hieraus:

	I.	II.	III.
Silber	90,618	89,627	89,97
Kohle	9,382	10,373	10,03
	100	100	100.

Dieses Carburet scheint demnach eine wohlbestimmte Verbindung und identisch mit derjenigen zu seyn, welche Berzelius kürzlich erhielt, indem er brenztraubensaures Silberoxyd einem langen Kochen aussetzte.

Diese Verbindung bestand nach Berzelius aus:

1 At. Silber 89,82

2 » Kohle 10,18

100,00.

Das maleïnsaure Silber, der Hitze ausgesetzt, zersetzt sich demnach ungestüm bei einer Temperatur von 148° C., entwickelt Kohlensäure, bildet eine Brenzsäure, und hinterläßt ein Silber-Carburet, welches aus 1 At. Silber und 2 At. Kohle besteht.

Ueber Donium,

ein neuer, im Davidsonit entdeckter Körper.

Von *Thomas Richardson*.

(Von dem Verf. mitgetheilt.)

Dieses Mineral wurde von Dr. Davidson von Aberdeen in einem Granitbruch in der Nachbarschaft der Stadt entdeckt, und dem Herrn Dr. Thomson zugesendet, welcher einem seiner Schüler die chemische Untersuchung desselben