

Organische Chemie.

I.

Ueber die Wirkung verdünnter Säuren auf den Zucker,

VON

MALAGUTTI.

(Annales de Chimie et de Physique T. 59. pag. 407.)

Die Wirkung der Säuren auf den Zucker ist noch unter keinem allgemeinen Gesichtspuncte einer genauen Prüfung unterworfen worden. Die chemischen Lehrbücher, welche solche Thatsachen sammeln, um sie zu classificiren, handeln nur die theilweise Wirkung einiger Säuren ab, so, dass z. B. die Salpetersäure den Zucker in Kleesäure, verdünnte Schwefelsäure den Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt; dass Salzsäure und Schwefelsäure den Rohrzucker in der Wärme zersetzen und Ulminsäure bilden; Arseniksäure eine Zuckerauflösung anfänglich roth, dann purpurn und braun färben, dass endlich einige organische Säuren durch ihre Einwirkung dem Zucker die Fähigkeit zu krystallisiren berauben, selbst nachdem man sie neutralisirt hat.

In Folgendem werde ich darthun, dass überhaupt die verdünnten Säuren, selbst die sehr verdünnten, unter Einfluss einer Temperatur, die nicht 95° C. übersteigen kann, eine gleiche Wirkung auf den Rohrzucker ausüben, und dass das stets übereinstimmende Resultat ihrer Wirkung Ulminsäure und Ameisensäure ist, wenn atmosphärische Luft zutreten kann, dagegen bloß Ulminsäure, wenn diese ausgeschlossen ist.

Als ich die Beschaffenheit des Niederschlags kennen lernen wollte, der sich bildet, wenn man salpetersaures Silber mit einer Zuckerauflösung sieden lässt, bemerkte ich, dass selbst dann, wenn ich eine hinlängliche Menge des Nieder-

186 Malagutti, Wirk. verdünnter Säuren auf d. Zucker.

schlags abgeschieden hatte, um durch Glühen daraus alles Silber, welches in dem angewandten salpetersauren Silber enthalten war, wieder zu erhalten, immer durchs Sieden ein von dem ersteren gänzlich verschiedener Niederschlag erfolgte, und dass die aus dem Kochgefäße entweichenden Dämpfe einen eigenthümlichen Geruch hatten. Ich konnte daraus leicht schließen, dass die Ursache des letztern Niederschlags keinesweges das salpetersaure Silber sei, sondern nur die Salpetersäure, und dass diese, ohne selbst zersetzt zu werden, bloß zersetzend einwirke; denn der Niederschlag war ausser allem Verhältniss mit der Menge von Salpetersäure des zersetzten salpetersauren Silbers.

Diese besondere und neue Wirkung der Salpetersäure auf den Zucker veranlasste mich, einen directen Versuch zu machen. Zu diesem Behufe that ich in einen Kolben 4 Gr. concentrirte Salpetersäure, und eine Zuckerauflösung, aus 50 Gr. Zucker und 150 destillirtem Wasser bereitet; an den Hals des Kolbens, der in ein Wasserbad gestellt war, befestigte ich eine lange verticale Röhre, die im Zickzack gebogen, und vor den Dämpfen des Wasserbades durch einen Schirm geschützt war, damit alles, was sich etwa aus dem Kolben verflüchtigen könnte, sich condensirte, und wieder hineinfiel. Nachdem die Flüssigkeit ungefähr 15 Stunden im Sieden erhalten worden war, hatte sie sich dunkelroth gefärbt, und enthielt eine schwärzliche Substanz suspendirt, die im auffallenden Lichte zum Theil als kleine glänzende Blättchen erschien: doch nur zum Theil, denn ein anderer Theil der Substanz hatte ein mattes und durchaus pulveriges Ansehen. Das Sieden wurde 80 Stunden lang fortgesetzt. Die Flüssigkeit war tief roth gefärbt, roch nach Ameisen, und hatte einen reichlichen Niederschlag abgesetzt. Den schwärzlichen Niederschlag schied ich durchs Filter ab, und durch Destillation im Wasserbade erhielt ich eine saure Flüssigkeit. Ersterer löste sich zum Theil in Ammoniak. Der lösliche Theil hatte alle Eigenschaften der Ulminsäure, was auch durch die Analyse bestätigt wurde; der unlösliche Theil hatte jedoch keine auffallende Eigenschaft. In der destillirten Flüssigkeit fand ich leicht die Ameisensäure.

Die schwarze in Ammoniak unlösliche Substanz werde ich Ulmin nennen, und zwar nicht um ihr einen solchen Namen

zu geben, sondern blos um das Verständniss dieser Abhandlung zu erleichtern.

Die Schwierigkeit, darzuthun, ob nach dem Versuche sich noch die ganze Menge der angewandten Salpetersäure vorfände, machte meine Ansicht über das passive Verhalten der Salpetersäure dabei wankend. Da ich nun aber nicht viel auf die specifischen Wirkungen gab, kam ich auf die Idee, dass andere Säuren ähnliche Wirkungen, wie die Salpetersäure äussern möchten. Ich machte daher den Versuch mit Schwefelsäure unter denselben Umständen, und der Erfolg entsprach meinen Erwartungen vollkommen. Salzsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Arseniksäure, arsenige Säure, Kleesäure, Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Kleesäure, gaben das nämliche Resultat; und ich bemerkte dabei keinen andern Unterschied, als den, dass, je schwächer eine Säure war, man um desto mehr die Menge derselben vermehren musste, aber nur deshalb, um nicht einen grössern Zeitverlust zu haben, denn das Resultat war mit einer geringen Menge einer etwas starken Säure immer das nämliche. Eine grössere oder geringere Menge Säure wird zwar bald eher bald später einwirken, aber in jedem Falle ihre Wirkung ausüben.

So brachten 0,372 Gr. trockne Schwefelsäure in einer Zuckerauflösung aus 100 Gr. Zucker und 300 Gr. Wasser nach 35stündigem Sieden erst einen Niederschlag hervor. 2,399 Gr. Schwefelsäure wirkten nach 14½stündigem Sieden. 6,210 Gr. hingegen nach 9 Stunden und 14,746 Gr. schon nach 2 Stunden.

Durch Versuche fand ich, dass, um einen Anfang der Einwirkung bei Säuren von verschiedener Stärke in dem nämlichen Zeitraume zu haben, man die Menge der weniger starken Säure in solchem Verhältnisse vermehren muss, dass, wenn die angewendeten Säuren in drei Abtheilungen getheilt gedacht werden, man nahe das Verhältniss von 1:10:16 haben würde. Zur ersten Abtheilung gehören die Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure; zur zweiten die Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Traubensäure; zur dritten die Phosphorsäure, phosphorige Säure, Arseniksäure und arsenige Säure.

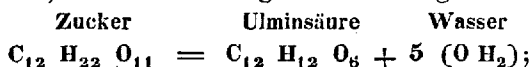
Bei der Schwefelsäure und Salzsäure überzeugte ich mich auf directe Weise, dass die ganze Menge dieser Säuren noch

188 Malagutti, Wirk. verdünnter Säuren auf d. Zucker.

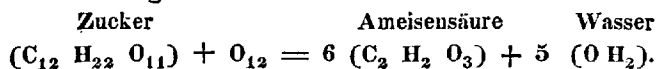
nach dem Versuche in der Auflösung vorhanden waren. Ich liess nämlich zwei Zuckerauflösungen, welche jede aus 50 Gr. Zucker und 150 Gr. Wasser bereitet war, 60 Stunden lang im Wasserbade sieden; die eine dieser Auflösungen enthielt 2,659 Gr. reine Schwefelsäure, und die andere 2,072 Gr. reine Salzsäure. Nachdem ich den schwärzlichen Niederschlag durchs Filter abgeschieden hatte, versetzte ich die Auflösung, welche die Salzsäure enthielt, mit salpetersaurem Silber, und die andere mit salpetersaurem Baryt, brachte nun die beiden Niederschläge aufs Filter, und süsste sie erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit siedendem Wasser aus. Das erhaltene Chlorsilber entsprach 1,997 Gr. Salzsäure, und der schwefelsaure Baryt enthielt 2,587 Gr. Schwefelsäure. Dieser Unterschied ist zu klein, um ihn nicht auf Rechnung eines Versuchsfehlers zu schreiben.

Das Einleuchtende dieses Versuchs und die Uebereinstimmung der Resultate, ungeachtet der Verschiedenheit der Säuren, lassen annehmen, dass alle Säuren unter diesen Umständen eine blosser Contactwirkung ausüben. Es würde zu viel Zeit erfordert haben, alle Säuren in dieser Hinsicht zu prüfen, allein meiner Meinung nach kann ein Umstand, der bei zwölf Säuren der nämliche ist, allgemein angenommen werden, unbeschadet des Einflusses, welchen die geringe Beständigkeit der angewendeten Säure auf das Resultat haben könnte.

Wenn aber die Säure bei dieser Umwandlung nicht mit in die Verbindung eingeht, so müssen es das Wasser oder die Luft, denn man kann sich die passive Wirkung einer Säure bei Umbildung des Zuckers in Ulminsäure erklären, weil diese beiden Körper bis auf das Wasser, die nämliche Elementarformel haben, wie diess aus folgender Gleichung erhellt:



nicht so jedoch kann man sich die Umbildung des Zuckers in Ameisensäure erklären. Hier findet eine Oxydation Statt, wie man aus Folgendem sehen kann:



Nachfolgende zwei Versuche werden diese Frage entscheiden.

Ich richtete einen Apparat so ein, dass seine innere At-

mosphäre beständig nur aus Kohlensäure bestand, und in diesen Apparat hatte ich eine Zuckerauflösung, die etwas angesäuert war, hineingethan. Nachdem die Flüssigkeit 15 Stunden lang im Sieden erhalten worden war, hatte sich ein Niederschlag von Ulminsäure und Ulmin gebildet, und nach 30 Stunden fand man noch nicht so viel Ameisensäure darin, dass sie durch Reagentien nachgewiesen werden konnte, während bei Zutritt der atmosphärischen Luft das Auftreten der Ameisensäure einige Stunden nach der Bildung der Ulminsäure erfolgte.

Bei dem andern Versuche war der Apparat so eingerichtet, dass die atmosphärische Luft, welche beständig im Innern des Gefässes war, nach Willkühr analysirt werden konnte. Er bestand in einem Kolben, dessen Hals mit einer gebogenen Röhre versehen war, welche oben in einer Glocke mit Hahn mündete, worin Luft war. Die Glocke schwamm in einer mit Quecksilber gefüllten Eprouvette, wie das Gasometer von Gay-Lussac. Ich unterliess nicht, alle Tage etwas Luft aus dem Gasometer nach dem Sieden zu analysiren, was gewöhnlich 6 Stunden dauerte. Ich hatte schon sieben Analysen gemacht, die Zersetzung des Zuckers war weit vorgeschritten, und hatte noch nicht die geringste Spur von Wasserstoff gefunden, wohl aber eine allmähliche Verminderung des Sauerstoffs. Das Wasser und die Säure trugen also nichts zur Bildung der Ameisensäure bei, sondern die atmosphärische Luft war unter Einfluss der Säure die einzige Ursache davon. Es blieben mir nun noch zwei Untersuchungen übrig, nämlich die chemische Zusammensetzung des Ulmins auszumitteln, und zu sehen, ob irgend ein anderes Product meinen Beobachtungen entgegen wäre.

Das Ulmin, dessen ich mich zu meinen Analysen bediente, war bei verschiedenen Gelegenheiten bereitet worden, und da ich die Bemerkung gemacht hatte, dass es sehr schwierig ist, es vollständig von Ammoniak zu trennen, welches zu seiner Abscheidung von der Ulminsäure gedient hatte, bereitete ich es mit Kali; süsste es erst mit reinem Wasser aus, dann mit solchem, das mit Schwefelsäure angesäuert war, und darauf nochmals mit reinem Wasser, wenn etwa ungeachtet des Aussüßens etwas Kalisalz darin geblieben wäre.

190 Malagutti, Wirk. verdünnter Säuren auf d. Zucker.

Die Mittelzahl von drei mit Kupferoxyd angestellten Analysen gab:

Wasserstoff	.	.	.	4,73
Kohlenstoff	.	.	.	57,39
Sauerstoff	.	.	.	37,89
				<hr/>
				100,00.

Diese Analysen gaben die Formel $H_2 C_2 O_1$. Corrigirt man das Gewicht nach der Atomenzahl, so findet man auf 100 Theile:

Wasserstoff	.	.	.	4,69
Kohlenstoff	.	.	.	57,64
Sauerstoff	.	.	.	37,67
				<hr/>
				100,00.

Später werde ich auf diese Substanz zurückkommen, deren Zusammensetzung identisch mit der der Ulminsäure ist.

Alle Hilfsmittel, welche die Reagentien mir gewähren konnten, hatte ich vergebens erschöpft, irgend ein anderes Product ausser den beiden schon bemerkten aufzufinden; nichts desto weniger wollte ich einen entscheidenden Versuch anstellen.

Alles das, was weder Ameisensäure, noch Ulminsäure, noch Ulmin war, musste unveränderter Zucker sein, der, wenn er auch selbst in unkrystallisirbaren verwandelt war, doch immer noch gährungsfähiger Zucker sein musste; deshalb beschloss ich, die Menge desselben, welche sich nach längerem Sieden in angesäuertem Wasser nicht verwandelte, durch die Kohlensäure zu bestimmen, welche sich in Folge der Gährung entbinden würde, und daraus den Unterschied in den erhaltenen Producten zu suchen. Auf diese Weise konnte ich nicht allein die relative Menge der bekannten Producte bestimmen, sondern auch ein Anzeichen von der An- oder Abwesenheit irgend einer andern Substanz haben, die mir vielleicht entgangen wäre.

Zu diesem Behufe stellte ich in ein Wasserbad einen Apparat, der auf die Art eingerichtet war, dass die Dämpfe aus dem Innern des Kolbens verdichtet wurden; in letzterem war eine Auflösung von 40 Gr. Kandiszucker, 120 Gr. destillirtes Wasser und 2 Gr. reine Schwefelsäure. Nach 84stündigem Sieden erhielt ich durchs Filtriren eine ziemlich beträchtliche Menge Ulmin und Ulminsäure. Zu der filtrirten Auflösung setzte ich im Ueberschuss einen Brei von künstlichem kohlen-saurem Baryt, und erhielt so den nicht veränderten Zucker und die

Ameisensäure zum Theil als ameisen-sauren Baryt. Darauf zer-setzte ich mit verdünnter Schwefelsäure sämmtlichen ameisen-sauren Baryt, wobei ich die grösste Sorgfalt anwendete, die Schwefelsäure nicht im Ueberschusse zuzusetzen. Ich destil-lirte nun die Flüssigkeit, und da ich die Wirkung einer Säure auf den noch nicht umgewandelten Zucker nicht zu fürchten hatte (ausser die der Ameisensäure selbst, deren Menge jedoch in dem Maasse, als die Destillation fortschritt, geringer wur-de), so setzte ich Wasser zu der Flüssigkeit, und destillirte so lange, bis weder die destillirte Flüssigkeit, noch der Rückstand mehr eine saure Reaction zeigte. Die destillirte Flüssigkeit wurde mit concentrirtem kohlen-saurem Natron gesättigt, und mit einer Auflösung von Quecksilberchlorür sieden gelassen. Die sich entbindende Kohlensäure, welche in eine ammoniakalische Auflösung von Chlorbaryum geleitet wurde, gab 23,724 Gr. kohlen-sauren Baryt, welcher 1,470 Gr. Kohle und 4,473 Gr. wasserfreier Ameisensäure entspricht.

Die Hälfte des Rückstandes von der Destillation, welcher den noch nicht umgebildeten Zucker enthielt, wurde in Gäh-rung gesetzt, und die entbundene Kohlensäure gab der Be-rechnung nach 9,362 Kandiszucker, was mit 2 multiplicirt 18,724 giebt.

Der schwärzliche aus Ulmin und Ulminsäure bestehende Niederschlag, welcher auf ein Filter gebracht worden war, wurde bei + 110° C. getrocknet (da 100° nicht hinreichend waren, alles hygrometrische Wasser auszutreiben). Er wog 13,011 Gramm, welche 7,499 Gr. Kohle entsprechen. Jetzt bleibt noch übrig die 21,276 Gr. Kandiszucker, welche von den zur Untersuchung angewandten 40 Gr. übrig blieben, in den gefundenen Mengen Ameisensäure, Ulminsäure und Ulmin zu suchen. Zu diesem Zwecke suchte ich den Kohlenstoff die-ser drei Producte zu finden, und ihn mit dem des verschwun-denen Zuckers zu vergleichen.

4,473 Gr. Ameisensäure . . .	=	1,470 Kohlenstoff
13,011 - Ulminsäure und Ulmin	=	7,499
		8,969
21,276 Gr. Kandiszucker . . .	=	9,058 Kohlenstoff.

Eine geringe Abweichung ist unvermeidlich, wenn man erstlich in Erwägung zieht, dass die Ulminsäure leicht löslich

192 Malagutti, Wirk. verdünnter Säuren auf d. Zucker.

ist, und dann, dass bei dem Verfahren selbst zu viel Manipulationen vorkommen, um nicht einen noch grösseren Verlust Statt haben zu lassen. Dieser letztere Versuch hat mir deutlich bewiesen, dass alles, was nach der verlängerten Einwirkung der verdünnten Säuren auf den Zucker, weder Ameisensäure, noch Ulminsäure noch Ulmin ist, durchaus blos Zucker ist.

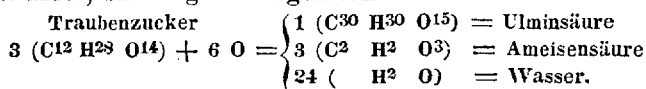
Nun, da alle Umstände bekannt sind, ist es leicht, eine von Hypothesen um so freiere Theorie aufzustellen. Vor allen Dingen jedoch bemerke ich, dass es in der That nicht Rohrzucker ist, auf welche die Säuren einwirken, sondern nur Traubenzucker.

Denn ein Anzeichen von Einwirkung wird nie vor Verlauf von 15 bis 20 Stunden sichtbar; und genau nach 15- bis 20stündigem Sieden fängt der Rohrzucker an, seine polarisierende Kraft zu verlieren, das heisst, er fängt dann an, sich zu verändern, und in unkrystallisirbaren Zucker und Traubenzucker überzugehen.

Dieser Umstand wurde vor ungefähr drei Jahren von Hrn. Pelouze und mir beobachtet. Es gelang uns, durch sehr langes Sieden in Wasser eine gewisse Quantität Rohrzucker in sehr gut krystallisirten Traubenzucker und unkrystallisirbaren Zucker zu verwandeln. Fügt man hinzu, dass mit der Wirkung des Wassers eine, wenn auch schwache Säure vercinigt ist, so wird es nicht zu gewagt sein, anzunehmen, dass nach so lange fortgesetztem Sieden, der Rohrzucker anfängt sich in Traubenzucker umzuwandeln.

Noch machte ich die Bemerkung, dass in den ersten Tagen der Einwirkung der Niederschlag von Ulmin und Ulminsäure nicht so reichlich, als in den folgenden Tagen ist, ein Umstand, der beweisen würde, dass, je mehr Traubenzucker gebildet ist, desto grösser auch die Menge der Säure wird. Ausserdem muss selbst die Gegenwart der Ameisensäure, theils auf die schnellere Umbildung des Rohrzuckers in Traubenzucker, theils auf die Umbildung dieses in Ulminsäure und Ameisensäure Einfluss haben. Auf diesen Umstand weise ich vorzüglich hin, um die besondere Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker bemerkbar zu machen. Durch das Kochen bedingen sie anfänglich, dass das Wasser sich mit ihm verbindet, woraus der Traubenzucker entsteht; darauf entreissen sie ihm

solches, und nun bildet sich Ulminsäure. Endlich beweist nichts besser, dass die Säuren bloß auf den Traubenzucker und nicht auf den Rohrzucker einwirken, als der Umstand, dass man beim Sieden einer Auflösung von Traubenzucker mit einer kleinen Menge einer Säure nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit schon den Niederschlag von Ulmin und Ulminsäure wahrzunehmen anfängt. Und in der That würde ich bei meinen Versuchen dem Traubenzucker den Vorzug gegeben haben, wenn ich von seiner Reinheit überzeugt gewesen wäre. Das Verhältniss, welches zwischen der gefundenen Menge der Producte Statt findet, stimmt genau folgendermaassen überein:



Denn 13,011 Ulminsäure und Ulmin verhalten sich zu 4,473 Ameisensäure, wie 1 Atom des ersteren zu 3 Atomen der zweiten. Man muss also theoretisch zugeben, dass die verdünnten Säuren gleichmässig auf den Rohrzucker einwirken, ihn zuerst in Traubenzucker umwandeln, dann in Ulminsäure, und (wenn atmosphärische Luft zutreten kann) in Ameisensäure. Wenn ich auch nicht Versuche darüber angestellt habe, so vermute ich doch, dass die schwachen Säuren auf gleiche Weise auf das Gummi und die Stärke einwirken. Das Gummi verwandelt sich nach den Versuchen von Biot und Persoz durch schwache Säuren in Traubenzucker; ferner weiss man auch, dass das Wasser allein die Stärke in Traubenzucker umbilden kann.

Um die Wichtigkeit dieser allgemeinen Wirkung sehr schwacher Säuren einleuchtender zu machen, füge ich noch hinzu, dass eine ähnliche Wirkung selbst in der Kälte Statt findet. Eine schwach angesäuerte Zuckerauflösung, welche gekocht worden war, und schon angefangen hatte, die gewöhnliche Umbildung zu erleiden, wurde durch ein doppeltes Filter filtrirt, mit Wasser verdünnt, und bei der gewöhnlichen Temperatur sich selbst überlassen.

Lange Zeit nachher hatte sich ein Niederschlag von Ulminsäure ohne Ulmin in kleinen gänzlich in den Alkalien löslichen Blättchen, und Ameisensäure gebildet.

Noch muss ich einen Umstand anführen, der bis jetzt noch nicht von den Chemikern bemerkt worden ist, und der die Gegenwart von Ulmin in den Fällen erklärt, wo bei einer erhöh-

194 Malagutti, Wirk. verdünnter Säuren auf d. Zucker.

ten Temperatur eine Einwirkung der Säuren auf den Zucker Statt findet, während kein Ulmin sich bildet, wenn die Wirkung der Säuren auf den Zucker bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt; dieser Umstand wird auch erklären, warum ich in meinen Berechnungen das Ulmin immer als eben so viel Ulminsäure angesehen habe. Wenn man im Wasserbade vorher getrocknete Ulminsäure geraume Zeit in Wasser sieden lässt, so wird sie endlich unlöslich in den Alkalien. Auch nicht vorher getrocknete Ulminsäure wird nach mehrstündigem Sieden gleichfalls unlöslich in den Alkalien. Bestand die Ulminsäure vor dem Sieden aus kleinen Blättchen, so wird sie nach dem Sieden pulverig. Analysirt man diese unlösliche Ulminsäure, so findet man sie ebenso wie die gewöhnliche Ulminsäure zusammengesetzt. Diese durch das Sieden unlöslich gewordene Ulminsäure ist es also, welche ich Ulmin nenne, und die man immer bei der Einwirkung der Säuren in der Wärme auf den Zucker mit der gewöhnlichen Ulminsäure gemeinschaftlich findet, und von der Einwirkung des Wassers bei der Temperatur des Wasserbades auf die Ulminsäure herrührt. Dieser Umstand würde die Meinung eines ausgezeichneten Naturforschers wahrscheinlicher machen, welcher annimmt, dass die Ulminsäure nicht eine Säure ist, wohl aber ein Gemisch von Kohle mit der Säure, die dazu gedient hat, sie aus der alkalischen Auflösung, worin sie suspendirt war, niederzuschlagen. Nach der Ansicht dieses Gelehrten würde man sagen, dass, wenn ein Mal die Kohle oder die vermeintliche Ulminsäure, durchs Sieden die Säure verloren hätte, mit welcher sie gemischt war, sie die ihr beigelegten sauren Eigenschaften verliert, denn sie ist zu ihrem natürlichen Zustand von Kohle zurückgeführt. Ich bin nicht dieser Meinung, und ziehe es vor, diese Unlöslichkeit der Ulminsäure nach dem Sieden, als eine neue Anordnung in der Lage der kleinsten Theilchen anzusehen. Denn, wie käme es, dass diese mit Kohle gemischte Säure immer die nämliche Menge Wasser enthielte, oder wenn man will, die nämliche Quantität Sauerstoff und Wasserstoff? Wäre es durch die Porosität der Kohle condensirtes Wasser, so müsste es bei der Analyse in veränderlichen Mengen vorkommen, je nach der Temperatur, der man sie ausgesetzt hat. Nimmt man sie von + 110 bis + 200°, so habe ich dabei immer die näm-

liche chemische Zusammensetzung gefunden, und nie das geringste Entweichen von Wasser bemerkt. Wenn übrigens die Ulminsäure mit Unreinigkeiten vermengte Kohle wäre, wie würde man sie in krystallinischen Blättchen erhalten, die, wie ich mich selbst habe überzeugen können, immer dieselbe Sättigungscapacität haben? Ich erhielt Ulminsäure in Menge selbst da, wo kaum eine merkbare Menge irgend einer andern Säure zugezogen war. Wenn nun die durch meine Ulminsäure gesättigte Menge Alkali (selbst abgesehen von der constanten Sättigungscapacität) der Säure angehörte, so würde ich entweder nicht dieselbe Menge Säure, welche in Berührung mit der Ulminsäure wäre, finden müssen, was durch den Versuch widerlegt ist, oder noch besser, es müsste die Kohle, ohne Säure zu sein, doch die Eigenschaft haben, eine beliebige Menge eines Alkalis zu neutralisiren. Lässt man endlich (und diess ist ein neuer Umstand) eine Zuckerauflösung bei Abschluss der Luft längere Zeit mit einer kleinen Menge Kali sieden, so wird ein Punct eintreten, wo man nicht mehr freies Kali in der Auflösung finden wird, denn dasselbe ist durch Ulminsäure neutralisirt; macht man den Versuch bei Luftzutritt, so wird man auch ameisensaures Kali finden. Wie würde man nun die Neutralisation des Kalis erklären können, ohne dieser gewöhnlich als eine Säure angesehenen Kohle ein neutralisirendes Vermögen zuzugestehen? Ich benutze mit Vergnügen diese Gelegenheit, diese Identität der Wirkung der Alkalien und der Säuren kennen zu lehren, denn diess veranlasst mich eine Arbeit anzukündigen, die mich seit langer Zeit beschäftigt, und zum Zwecke hat, die Umstände zu bestimmen, unter welchen die Wirkung der Säuren und Alkalien auf die organischen Körper dieselbe ist.

Polydore Boullay machte eine Analyse der Ulminsäure, und bestimmte ihre Sättigungscapacität. Die eine, wie die andere wurde in Zweifel gezogen. Ich hielt die Umstände für günstig, die bezweifelten Versuche dieses Chemikers zu wiederholen.

Die Ulminsäure, deren ich mich theils bei der Analyse, theils bei der Ausmittelung ihrer Sättigungscapacität bediente, bestand aus kleinen Blättchen, und war durch Einwirkung einer Säure auf den Zucker in der Kälte, welcher letztere vorher

196 Malagutti, Wirk. verdünnter Säuren auf d. Zucker

mit derselben Säure gekocht worden war, erhalten worden. Diese Ulminsäure war gänzlich löslich in den Alkalien, und liess beim Glühen nicht die geringste Spur eines Rückstandes. Die Mittelzahl von drei Analysen, die mit reiner, in einem Strom von trockner Luft bei 110° C. getrockneter Ulminsäure angestellt wurden, gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Wasserstoff . . .	4,76	H ₂	4,70
Kohlenstoff . . .	57,48	C ₂	57,64
Sauerstoff . . .	37,76	O ₁	37,66
	100,00		100,00.

0,408 ulminsäures Silber gaben beim Glühen 0,100 metallisches Silber.

0,671 gaben 0,162.

0,538 ulminsäures Kupfer gaben 0,059 Kupferoxyd, und

0,821 gaben 0,089.

Nach diesen vier Versuchen ist die Sättigungscapacität der blättrigen und aus Zucker gewonnenen Ulminsäure 2,510, d. h. $\frac{1}{13}$ des Sauerstoffgehalts der Säure.

Bevor ich Alles kurz wiederhole, will ich noch ein Verfahren angeben, die Ulminsäure darzustellen, welches sehr ökonomisch und ziemlich schnell auszuführen ist. Man lässt nämlich in einem Gefässe eine Auflösung von Zucker in Wasser mit Schwefelsäure sieden (10 Zucker, 30 Wasser, 1 concentrirte Schwefelsäure); nach ungefähr $\frac{3}{4}$ stündigem Siedem wird sich auf der Oberfläche ein Schaum bilden, den man mit einem Schaumlöffel wegnimmt; in einigen Minuten wird sich wieder neuer bilden, man nimmt ihn gleichfalls weg, und fährt so fort. Dieser Schaum ist nichts anderes als Ulminsäure mit sehr wenig Ulmin, welches man durch Ammoniak abscheidet. Von Zeit zu Zeit muss man Wasser hinzusetzen, um das verdampfte zu ersetzen.

Aus allem hier Erwähnten glaube ich schliessen zu können:

1) Dass überhaupt die Säuren, gleichviel ob organische oder unorganische, ob mehr oder weniger, oder selbst beträchtlich verdünnt, unter Einfluss erhöhter Temperatur auf gleiche Weise auf den Rohrzucker einwirken. Dabei wird dieser anfangs in Traubenzucker, dann in Ulminsäure und (wenn atmosphärische Luft zutreten kann) in Ameisensäure umgewandelt.

2) Dass, wenn der Rohrzucker in Traubenzucker umgewandelt ist, die Einwirkung der Säuren selbst in der Kälte vor sich geht.

3) Dass die geringste Menge einer Säure auf dieselbe Weise wirkt, nur langsamer. Eine weniger verdünnte Säure wird schneller als eine verdünntere einwirken.

4) Dass die verdünnten Säuren unter Einfluss der atmosphärischen Luft den Zucker nicht in Ameisensäure umwandeln können.

5) Dass die Alkalien dieselbe Wirkung auf den Zucker haben, wie die Säuren.

Am Schlusse dieser Abhandlung glaube ich noch auf die Methode aufmerksam machen zu müssen, deren ich mich bei meinen Versuchen bedient habe, um alle Producte der Einwirkung der Säuren auf den Zucker kennen zu lernen. Erst nachdem ich die Quantität bestimmt, und sie mit der angewandten Substanz verglichen hatte, hielt ich es für möglich, eine überzeugende oder von Irrthümern freie Gleichung aufzustellen; denn in der That hätte es geschehen können, dass Producte durch die chemischen Reagentien nicht angezeigt, der Untersuchung entgangen wären, und dass ich geglaubt hätte, eine vollständige Arbeit geliefert zu haben, während diess doch bloss scheinbar gewesen wäre.

II.

Chemische Untersuchung des Magensaftes,

von

HENRI BRACONNOT.

(Journal de Chimie et de Physique Aaüt. 1835. T. 59 P. 349).

Der Magensaft, welcher seit den Untersuchungen von Spallanzani zu so vielen Streitfragen Veranlassung gab, hat neuerdings die Aufmerksamkeit sehr geschickter Chemiker auf sich gezogen, und dessen ungeachtet scheint man noch nicht einig über die wahre Zusammensetzung einer so wichtigen Flüssigkeit zu sein.

Prout kündigte den merkwürdigen Umstand an, dass der saure Geschmack dieses Saftes nur von Chlorwasserstoffsäure