Es scheint also das Licht bei Synthese der Ameisensäure keinen Einfluss auszuüben. Der Mechanismus bei dieser Synthese ist anderer Art.

LXXXII.

Ueber die Kalksaccharate.

Von

Boivin und Loiseau.

(Bericht von Pelouze.)

(Compt. rend. t. 59, p. 1078.)

Bekanntlich löst sich Kalk in Zuckerwasser in beträchtlicher Menge auf, und nach Peligot, der sich damit beschäftigt hat, entstehen dabei zwei Verbindungen, ein einbasisches Saccharat, $C_{12}H_{11}O_{11}, CaO$, welches sich in der Kälte bildet, und ein dreibasisches, $C_{12}H_{11}O_{11}, 3.CaO$, welches sich aus dem vorigen beim Erhitzen auf $90-100^{\circ}$ abscheidet.

Die Verf. bestreiten die Bildung des einbasischen Salzes unter den gegebenen Bedingungen, wollen aber ein neutrales Kalksaccharat mittelst einer siedenden Zuckerlösung erhalten haben. In der Kälte bildet sich nach ihnen bei jeder Concentration der Zuckerlösung ein zweibasisches Salz, welches von Alkohol mit der constanten Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}, 2.CaO$ ausgefällt wird.

Hiergegen kann man einwenden, dass das zweibasische Salz ebensogut eine Lösung von Kalk in neutralem Saccharat sein kann, dass man auf der anderen Seite wieder das einbasische Saccharat als ein Gemisch von 1 Aeq. Zucker und 1 Aeq. zweibasischem Saccharat, oder 2 Aeq. Zucker und 1 Aeq. dreibasischem Saccharat betrachten kann. Alkohol scheidet daraus ein zweibasisches Salz ab, man könnte also dessen Präexistenz darin annehmen, aber aus diesem zweibasischen Salz fällt bei 100° dreibasisches aus, also kann auch diess vorher gebildet gewesen sein. Die ganze Ansicht über die Zusammensetzung der Kalksaccha-

rate läuft also auf ein Spiel mit den Formeln hinaus. Warum sollten sodann Zucker und Kalk nicht wie viele Metalle sich in mehreren Verhältnissen vereinigen können?

Zur Darstellung ihres sogenannten einbasischen Saccharates erhitzen die Verf. die Zuckerlösung auf $90-100^{\circ}$, und setzen gelöschten Kalk in kleinen Portionen zu. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 90° wird die Flüssigkeit filtrirt und so eine klare Lösung erhalten.

Unter diesen Bedingungen, bei einer Temperatur von ungefähr 100° , löst sich in Zuckerwasser nur sehr wenig Kalk, 100 Grm. Zucker in 1 Liter Wasser lösen nicht mehr wie 3 Grm. Kalk, wenn das Filtriren in der Siedhitze geschieht. Deshalb ist das Saccharat mit einer grossen Menge Zucker vermischt, Boivin und Loiseau aber betrachten diess Gemisch als ein neues Salz, durch seine Beständigkeit in höherer Temperatur ausgezeichnet, die sich aber leicht erklären lässt, wenn man weiss, dass ein Zusatz von Zucker zu jedweder Saccharatlösung deren Trübung verhindert. Man braucht nur eine kalt dargestellte Saccharatlösung mit Zucker zu versetzen, so wird sie sich beim Erhitzen nicht mehr trüben. An der Verbindung wäre also nichts Neues, und besonders kein Unterschied von dem kalt bereiteten Saccharat.

Erhitzt man eine Saccharatlösung, welche in der Wärme sich trübt, und setzt dann so viel Zucker hinzu als hinreicht, um den entstandenen Niederschlag wieder zu lösen, so kann man die Flüssigkeit kochen oder eindampfen, ohne dass sich wieder ein Niederschlag bildet, verdünnt man sie aber nun mit Wasser, so entsteht eine Trübung, welche man wieder durch Zusatz von Zucker entfernen kann und so fort.

Die zur Verhinderung der Fällung nöthige Zuckermenge, welche natürlich je nach der Concentration der Flüssigkeit schwanken muss, ist im Allgemeinen nicht beträchtlich, eine Saccharatlösung zum Beispiel mit 1 Aeq. Kalk wird durch $\frac{1}{2}$ Aeq. Zucker beständig gemacht.

Nach Peligot zerlegen sich die direct aus Kalk und Zuckerlösung erhaltenen Saccharate durch die Hitze in dreibasisches Saccharat und freien Zucker, Boivin und

Loiseau nehmen dagegen an, dass sich 2 Aeq. des zweibasischen Saccharats in 1 Aeq. dreibasisches und 1 Aeq. einbasisches Saccharat zerlegen:

und, enthält das zweibasische Saccharat nicht selbst freien Zucker, so ist auch die Flüssigkeit nach dem Sieden frei davon.

Damit stimmen unsere Versuche nicht überein, indem wir stets fanden, dass sich beim Kochen das reinste Saccharat in ein dreibasisches Salz und Zucker zerlegte; der stets nur eine sehr geringe Menge Kalk je nach der Beschaffenheit der Lösung verschieden enthielt. Es geht diess aus folgenden Versuchen hervor.

Eine siedende Lösung von zweibasischem Saccharat wurde filtrirt und eingedampft, der sich bildende dreibasische Niederschlag auf ein Filter gebracht, das Filtrat vollständig eingedampft und der Rückstand bei 115° getrocknet.

Er bestand jetzt aus Kalk und Zucker im Verhältniss von 4 : 96, enthielt also mehr Zucker, als das neutrale Salz $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11}, \text{CaO}$ erfordert.

Nach Boivin und Loiseau enthält das letztere 14 Kalk auf 86 Zucker. Unser Präparat enthielt keinen freien Zucker und war durch Alkohol ausgefällt.

Eine kalte Lösung des zweibasischen Kalksaccharats wurde mit Normalschwefelsäure neutralisirt und die verbrauchte Säure notirt.

Von dieser Lösung wurden 4—5 Deciliter zum Sieden gebracht, siedend filtrirt, eingedampft, wieder bei 100° filtrirt und nach dem Erkalten mit der Normalschwefelsäure titirt. Wäre die Ansicht von Boivin und Loiseau richtig, so müsste jetzt ein Deciliter den vierten Theil des in der ursprünglichen Lösung befindlichen Kalks enthalten, aber man findet je nach der Concentration statt 25 p.C. nur 16, 14, 12 p.C. oder gar noch weniger, da sich aber das dreibasische Salz, wenn auch nur in sehr geringer Quantität in siedendem Wasser löst, so muss diess ebenfalls eine Störung in der obigen Reaction hervorbringen und besonders den Kalkgehalt der Lösung erhöhen.

Peligot hat zwar über den Kalkgehalt der Flüssig-

keiten von den zersetzten Saccharaten nicht ausdrücklich gesprochen, aber er wusste wohl, dass selbst die heisseste Lösung stets etwas Kalk enthält, und so ist denn auch seine darüber aufgestellte Gleichung die allein richtige.

Endlich wollen wir noch bemerken, dass zur genauen Nachweisung die Flüssigkeit eine gewisse Concentration haben muss; indem beim Sieden sehr schwacher Lösungen der Kalk zu 1 Theil gelöst bleiben und 3 Theile als dreibasisches Saccharat sich abscheiden könnten, was für Boivin und Loiseau sprechen würde, wenn nicht die nähere Betrachtung, wie der Versuch zeigte, dass, abgesehen von der gewöhnlichen Reaction, hierbei vom Wasser noch Kalk oder besser dreibasisches Saccharat gelöst wird.

Peligot hatte angenommen, dass die Lösung von Kalk in Zuckerwasser proportional der Dichtigkeit der letzteren vor sich gehe, und gefunden, dass diese Lösung für neutrales Salz einen Ueberschuss an Kalk enthalte, hatte aber nie zweibasisches Saccharat erhalten können; dieses enthält 24,6 p.C. Kalk, während er in einer 40 proc. Zuckerlösung blos 21 p.C. Kalk lösen konnte, wobei nur einige wenige Procente Zucker frei blieben.

Dagegen behaupten Boivin und Loiseau, dass unter diesen Bedingungen sich zweibasisches Saccharat ohne überschüssigen, freien Zucker bilde, und zwar soll man den Zweck schon dadurch erreichen, dass man eine Zuckerlösung bei einer Temperatur von 0° vielmal über grössere Mengen Kalk filtrirt.

Wir wiederholten diese Versuche, indem wir Zuckerlösungen von 5 — 20 p.C. in verschlossenen Gefässen mit der doppelten und dreifachen Menge Kalk stehen liessen, aber, selbst mit noch concentrirteren Zuckerlösungen, ohne den gewünschten Erfolg, so dass wenigstens mit schwachen Lösungen das Resultat nicht zu erreichen ist.

Weit bequemer und sicherer aber erhält man reines zweibasisches Saccharat, wenn man eine gewöhnliche Saccharatlösung zum Sieden erhitzt, den Niederschlag von dreibasischem Saccharat auf ein Filter bringt, mit siedendem Wasser auswäscht, mit Zuckerwasser oder einer aus Zuckerlösung von 10 — 20 p.C. und überschüssigem Kalk direct

dargestellten Kalksaccharatlösung noch feucht anrührt, kocht und den nächsten Tag abfiltrirt. In dem Filtrat verhält sich dann der Zucker zum Kalk wie 2 : 1.

Ebenso erhält man das zweibasische Saccharat, wenn man den Niederschlag von dreibasischem Salz nicht auswäscht und mehrere Tage stehen lässt, indem dann durch den darin enthaltenen freien Zucker sich ein Theil in zweibasisches Salz umwandelt.

Peligot setzte zu einer der obigen Saccharatlösungen überschüssigen Zucker und erhielt auf Zusatz von Alkohol einen Niederschlag von einbasischem Saccharat.

Boivin und Loiseau wollen durch Fällen mit Alkohol zweibasisches Saccharat erhalten haben, sie lassen aber die Anwendung von überschüssigem Zucker unbeachtet. Wir haben diese Versuche wiederholt und haben folgendes gefunden:

1) Wässrige Lösungen, in denen sich der Zucker zum Kalk wie 1 : 6 und wie 1 : 12 verhält, was dem neutralen und dem Bisaccharat entspricht, geben auf Zusatz einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Alkohols einen Niederschlag, der, nachdem er mit dem 5—6fachen Volum 65grädigen Alkohols ausgewaschen und bei 115° getrocknet worden, viel mehr Kalk enthält wie das einbasische Salz, und nach fortgesetztem Auswaschen endlich auf 1 Aeq. Zucker 2 Aeq. Kalk enthält.

2) Alkohol von 65°, kalt und im Ueberschuss zugesetzt, giebt einen Niederschlag, aus dem sich der freie Zucker nur durch sehr lange fortgesetztes Auswaschen entfernen lässt.

3) Bei einer Temperatur von 50—60° bildet sich unter diesen Umständen rasch und leicht zweibasisches Saccharat.

Diese Resultate stimmen mit den von Boivin und Loiseau erhaltenen überein.

Unserer Ansicht nach existirt also das von Boivin und Loiseau angegebene einbasische Saccharat ebenso wenig, wie die Zersetzung des zweibasischen Saccharats durch heisses Wasser in neutrales und dreibasisches Salz, indem in diesem letzteren Falle sich dreibasisches Salz und Zucker bildet.