3,61, eine gelbe, etwas bräunliche Farbe, war halbdurchsichtig, im Bruche uneben und besass Harzglanz.

20 Gran wurden mit sehr vieler Sorgfalt der Analyse in gewohnter Weise unterworfen. Das Resultat war:

Kieselsäure	37,60	enthielt	19,54	Sauerstoff
Thonerde	14,40	6,72	} 10,81	
Eisenoxydul	} 13,35	4,09		
Manganoxyd				
Magnesia	6,55	2,53	} 10,34	
Kalk	27,80	7,81		
Wasser	1,00			
<hr/>				
	100,70.			

Diess entspricht der Formel:

Es kommt dieselbe mit Trolle-Wachtmeister's Fundamentalformel des Granats überein:

Sie weicht jedoch darin von seiner Analyse ab, dass sie Thonerde enthält, welche eine gewisse Quantität von Eisenoxyd ersetzt und somit ein Beispiel mehr für den Isomorphismus dieser beiden Körper abgibt.

XXVIII.

Ueber die Ulminsäure.

Von

E. PÉLIGOT.

(*Compt. rend. T. IX. p. 135.*)

Die meisten flüchtigen Substanzen erleiden, wenn sie der Einwirkung sehr kräftiger chemischer Agentien ausgesetzt werden, bevor sie den höchsten Grad der Zersetzung erreichen, eine Art von eigenthümlicher Veränderung, welche sie in braune oder schwarze Stoffe umwandelt, welche in Wasser oder den Alkalien löslich sind. Die Wärme wandelt den Zucker in Caramel um, den Gerbstoff in Melargallussäure, und übt auf das Amidon, die Gummiarten, die Weinstein- und Citronensäure einen ganz ähnlichen Einfluss aus. Bei der gewöhnlichen Temperatur schwärzt die Schwefelsäure den Zucker. Die freiwillige Zersetzung der Substanzen erzeugt gleichfalls eine braune

Substanz, welche die Natur uns sehr reichlich in dem Torfe, der Dammerde, der Umbraerde vorführt.

Vauquelin war der erste, welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die braune Substanz gelenkt hat, welche die Wunden mehrerer Bäume, und namentlich der Ulme, ausschwitzen. Diese Substanz, welche Braconnot künstlich hervorbrachte, erhielt den Namen Ulin; später wurde sie vollständig von Polydore Boullay untersucht und analysirt, welcher ihre sauren Eigenschaften ausser Zweifel setzte und ihr den Namen Ulminsäure beilegte.

Die Ulminsäure, welche ich untersucht habe, wurde nach dem Verfahren des Hrn. Braconnot dargestellt, indem ich gleiche Theile Holz und kaustisches Kali in einem silbernen Gefässe erhitzte. Durch eine Mineralsäure wurde sie aus ihrer Verbindung mit dem Kali gefällt. Dabei habe ich beobachtet, dass sie sehr oft grosse Veränderungen in der Farbe darbietet, indem sie bald schwarz, bald braun, bald lichtgelb ist.

Indem ich die Temperatur, bei welcher die Reaction stattfindet, genau beachtete, erhielt ich 2 vollkommen verschiedene Producte: Wenn man das Gemenge von Kali und Sägespänen so erhitzt, dass die Einwirkung partiell bleibt, die filtrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit einer Säure versetzt, so fällt eine helle chamois-gelbe Substanz nieder, welche der Bildung der wahren Ulminsäure vorangeht und sich von derselben nur durch eine gewisse Menge von Wasserstoff und Sauerstoff zu unterscheiden scheint, welche sie mehr enthält und welche im Verhältnisse, in dem diese Wasser bilden, zu einander stehen. Diese Materie, welche man ohne Zweifel reiner erhalten würde, wenn man die beiden von Payen unterschiedenen Substanzen des Holzes für sich anwendete, hat bei der Analyse 65,0 — 67% Kohle und 6,5% Wasserstoff gegeben.

Die wirkliche Ulminsäure erhält man immer, wenn man die Einwirkung der Wärme auf das Gemenge von Holz und Kali so weit gehen lässt, dass ein Theil des schon gebildeten ulminsauren Kali's zerstört wird. Wenn die Säure nicht die ihr eigenthümliche schwarze Farbe zeigt, so kann man sie noch einmal mit Kali behandeln.

Die Analyse mit Kupferoxyd, dem chloresäures Kali beigemengt war, lieferte folgende Resultate:

Kohlenstoff	72,3	51,5	72,7	72,1	72,3	72,0
Wasserstoff	6,2	6,1	5,8	6,3	6,0	6,4
Sauerstoff	21,5	22,4	22,1	22,6	21,7	21,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Diese Zahlen sind mit Producten aus verschiedenen Bereitungen erhalten worden. Sie weichen sehr von denen ab, welche Hr. Boullay gefunden hat. Es rührt diess von der Unvollkommenheit der organischen Analyse zu jener Zeit her, zu welcher Boullay dieselbe anstellte. Ich glaube, es giebt unter den organischen Körpern keinen, welcher schwieriger zu verbrennen wäre als die Ulminsäure *).

Die Formel $C_{27}H_{28}O_6$ stimmt sehr gut mit der vorstehenden Analyse überein. Sie giebt das Atomgewicht 2838,458.

$$\begin{array}{rcl}
 C_{27} & = & 2063,745 = 72,7 \\
 H_{28} & = & 174,713 = 6,1 \\
 O_6 & = & 600,000 = 21,2 \\
 \hline
 & & 2838,458 \quad 100,0.
 \end{array}$$

Die Analysen des ulminsauren Silberoxyds und Kali's machen dieses Atomgewicht wahrscheinlich. Ungeachtet einer grossen Anzahl von Versuchen bin ich doch nicht dahin gelangt, Salze von einer völlig constanten Zusammensetzung zu erhalten; denn die Ulminsäure verhält sich zu den Basen wie ein Farbstoff und haftet an allen Körpern, die man ihr darbietet, um damit eine Art von Lack zu bilden; man weiss, welche Schwierigkeiten es hat, ein Atomgewicht für Stoffe zu bestimmen, die in Wasser unlöslich sind und als Säuren so schwache Verwandtschaften zeigen.

Hr. Braconnot und Hr. Boullay nahmen an, dass die Ulminsäure Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthält, um Wasser zu bilden, und dass die Holzfaser bei ihrer Umwandlung in ulminsaures Kali eine gewisse Menge Wasser verliert; man sieht, dass meine Analysen dieser Ansicht widersprechen, und dass, wenn dieselben genau sind, die Ulminsäure mehr Wasserstoff enthält als zur Bildung von Wasser erforder-

*) Hr. Boullay fand in der Ulminsäure 56,7 C
43,3 H.

Aus den Kupfersalze bestimmte er das Atomgewicht zu 3945,45.
 $C_{30}H_{30}O_{15}$. (*Ann. de Chim. et de Phys. B. XLIII, p. 273. Pogg. Ann. XX, S. 63.*)
(D. Red.)

lich ist. Ich glaubte, die Körper untersuchen zu müssen, welche die Bildung des ulminsauren Kali's begleiten.

Dieser Körper selbst ist veränderlich nach den Phasen der Operation oder nach der Temperatur, welcher das Gemenge von Kali und Holz ausgesetzt wird. Zu der Zeit, wo die erwähnte gelbe Substanz gebildet wird, findet man im Rückstande viel Ameisensäure. Später, wo die wirkliche Ulminsäure sich gebildet hat, findet man Oxalsäure, deren Bildung durch Hrn. Gay-Lussac unter ähnlichen Verhältnissen seit langer Zeit festgestellt ist. Endlich bleibt bei einer Temperatur, wo das ulminsaure Kali nicht mehr bestehen kann, nichts als kohlen-saures Kali.

Die successive Bildung des ameisensauren, oxalsauren und kohlen-sauren Kali's ist mit einer Wasserstoffentwicklung verbunden; eine Thatsache, die durch Hrn. Chevreul längst nachgewiesen worden ist.

Man kann sehr leicht die Bildung dieses Gases erklären, wenn man bemerkt, dass sich das ameisensaure Kali unter Wasserstoffabgabe in oxalsaures Kali umwandelt, wie ein directer Versuch durch Erhitzen von ameisensaurem Kali beweist. Oxalsaures Kali, mit Kalihydrat gekocht, bildet unter Wasserstoffentwicklung kohlen-saures Kali. Folgende Formeln^c versinnlichen diese Reactionen:

Beim Erhitzen von Holz und Kali in einem Ballon, welcher keine Luft enthält, bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers, erhielt ich ein Product, aus dem ich Ulminsäure abscheiden konnte. Unabhängig vom Wasserstoffe und verschiedenen öligen Substanzen entwickelt sich bei dieser Reaction viel *Holzgeist*.

Ich bin damit beschäftigt, zu beweisen, dass die braunen Producte, welche man in dem Torfe, dem gegohrenen Tabak, der Umbräerde und vielen andern vegetalischen Producten, nicht identisch sind, und dass man Unrecht gehabt hat, sie mit der Ulminsäure zusammenzuwerfen, welche ich so eben untersucht habe. Das von Hrn. Malaguti mit diesem Namen bezeichnete und untersuchte Product (aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zirkon) ist davon gleichfalls sehr verschieden.