des Antimonoxyds ungelöst geblieben. Es hat sich demnach keine mehr Basis enthaltende Verbindung gebildet, so dass der Schluss, auch bei Anwendung von überschüssigem Antimonoxyd werde nur *Tartarus stibiatus* gebildet, gerechtfertigt erscheint.

Einwirkung des Kupferoxyds auf Traubenzucker in kalischer Lösung;

von

Prof. Dr. E. Reichardt in Jena.

(Als Separatabdruck aus den Annalen der Chemie und Pharmacie, September 1863, vom Herrn Verfasser mitgetheilt.)

Bei der sogenannten Trommer'schen Probe entsteht, wie ich in dieser Arbeit zeigen werde, eine neue Säure und Gummi, weshalb die Säure von mir Gummisäure benannt worden ist; dieselbe ist krystallisirbar und höchst ähnlich der Citronen- oder Weinsäure.

Trommer*) wies zuerst das Verhalten des Zuckers gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung nach und fand, dass Traubenzucker, schwefelsaures Kupferoxyd und überschüssiges Kali eine tiefblaue Flüssigkeit erzeugen, welche ohne Erwärmung Kupferoxydul abscheide, Temperaturerhöhung die Reduction beschleunige. Seine Versuche erstreckten sich auch auf Gummi, Dextrin, Rohrzucker und Milchzucker.

Barreswil**) wendete diese Entdeckung zur quantitativen Bestimmung des Zuckers an und wurde dafür von dem *Conseil d'administration* besonders belohnt. Er verfertigte eine Lösung von weinsaurem Kupferoxyd und überschüssigem Kali im bestimmten Verhältniss. Rohrzucker muss erst in Traubenzucker umgewandelt werden.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX, 360.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. VI, 301.

H. Fehling *) und Schwarz **) wenden zu gleichem Zwecke Flüssigkeiten von Kupfervitriol, neutralem (Fehling) oder saurem (Schwarz) weinsaurem Kali und überschüssigem Kali an (Fehling), oder kohlelsaurem Natron und Kalihydrat (Schwarz). Die Methode von Fehling wurde die allgeminste, wegen der grösseren Haltbarkeit der Mischung. Fehling wies zugleich die atomistischen Verhältnisse nach: „10 Aequiv. CuO werden von 1 Aequiv. Traubenzucker zu 5 Aeq. Cu²O reducirt“, worauf sich die Stärke der Probeflüssigkeit bezieht.

Mulder ***) bestätigt diese Resultate sämmtlich, insbesondere auch die äquivalenten Beziehungen: nach ihm tritt die Reduction bei Traubenzucker am Geeignetesten bei 60° C. ein, bei Rohrzucker erst zwischen 70—80° C.

Spätere Analytiker liefern nur Bestätigungen oder beschäftigen sich mit andern Zuckerarten; so L. Rigaud, Städeler und Krause, Bödecker und Struckmann, H. Schiff u. A.; Bödecker und Struckmann haben Mittheilungen über den chemischen Vorgang bei der gleichen Reaction des Milchezuckers gegeben.

Wenn zu frisch gefälltem Kupferoxyd ein Uebermaass von Kali oder Natron und eine hinreichende Menge von Traubenzucker gegeben werden, um eine klare, tiefblaue Lösung zu erzielen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Reduction ein; Wärme und Licht befördern den Vorgang. Ist der Ueberschuss von Alkali nicht bedeutend, so bemerkt man bald die Neutralisation desselben, wobei endlich auch die Reduction aufhört. Selbst dichtes, geglühtes Kupferoxyd wird auf diese Weise, wenn auch bedeutend langsamer reducirt.

Bei Erwärmung auf 30 bis 40° C. schreitet die Reduction weit rascher vor sich, sehr rasch bei 60° C. und

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LXXII, 106.

**) Ebendas. LXX, 54.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1850, S. 614.

höher, jedoch liegt dann die Gefahr nahe, dass ein starker Ueberschuss des Alkalis den Zucker anderweitig zersetze, denselben bräune, überhaupt caramelartige Producte erzeuge.

Hat man so viel Zucker zu Kupferoxyd und Kali gemischt, dass die klare Lösung erhalten wird, so ist ein sehr bedeutendes Uebermaass von Traubenzucker vorhanden, gegenüber den atomistischen Verhältnissen; nimmt man genau 1 Aeq. Traubenzucker = $C^{12}H^{14}O^{14}$ und 10 Aeq. CuO in Form irgend eines leicht löslichen Kupfersalzes, so wird durch Zusatz von Kali selbst bis zum starken Vorwalten keine klare Lösung erzielt, weshalb eben bei der gewöhnlichen Probeflüssigkeit noch Weinsäure zugesetzt worden ist. Uebrigens ist die Bildung einer klaren Lösung des Kupferoxyds für die Reduction ganz gleichgültig; nimmt man genau reinen Traubenzucker und die nöthigen Aeq. CuO , so reducirt sich sehr rasch sämmtliches CuO zu Cu^2O und bei nöthiger Vorsicht, Vermeidung zu hoher Wärme und zu grossen Uebermaasses von Alkali erhält man leicht fast ungefärbte Filtrate.

Um die durch die eintretende Neutralisation des Alkalis angezeigte Säure zu gewinnen, wurde durch mehrfache Versuche das essigsäure Kupferoxyd als besonders geeignet gefunden, da die Essigsäure den späteren Scheidungen nicht hinderlich ist.

10 Grm. Traubenzucker gebrauchen 50,73 Grm. CuO , $C^4H^3O^3 + HO$, welche Verhältnisse bei ganz reinem Zucker und trockenem Salz thatsächlich als passend gefunden wurden; jedoch beeinträchtigt ein weiterer Zusatz von Zucker bis zur vollständigen Reduction des CuO zu der bekannten intensiven Farbe des Cu^2O weder die Abscheidung der Gummisäure, noch des Gummi, erleichtert und beschleunigt aber sehr wesentlich den Vorgang. Deshalb kann man, den angegebenen Mengen annähernd folgend, die Zersetzung sehr rasch bewerkstelligen, wenn man stets auf einen geringen Ueberschuss von Alkali

hält, auf die Temperatur von circa 60° C. und nun Zucker nach Belieben zufügt, bis die sehr gut sichtbare Beendigung der Reduction eingetreten; hierbei wird wiederholt geprüft, ob noch das nöthige Uebermaass von Alkali vorhanden sei, und bei eingetretener Neutralisation dasselbe wieder ergänzt. Hierauf wird sofort filtrirt.

Das möglichst wenig gefärbte Filtrat (starke anderweitige Zersetzungen geben leicht unreinere Producte) neutralisirt man mit Essigsäure und fügt selbst einen sehr schwachen Ueberschuss der Säure zu, worauf man die Gummisäure entweder durch essigsaures Bleioxyd als Bleisalz fällen kann, oder durch Chlorbaryum als Barytsalz; bei letzterer Fällung ist es geeigneter, neutrale Flüssigkeit oder schwach alkalische zu verwenden. Das Bleisalz oder Barytsalz wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegt und auf bekannte Weise die Säure isolirt.

Das Filtrat vom Niederschlag des gummisauren Bleioxyds giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyd neue Fällung, geeigneter wendet man jedoch essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak an. Sowohl hier bei dieser Abscheidung des Gummibleioxyds, wie des gummisauren ist ein sorgfältiges Abwaschen der Niederschläge anzurathen, um sofort möglichst reine Producte zu erhalten.

Gummisäure.

Das gummisaure Bleioxyd lässt sich durch Schwefelwasserstoff in im Wasser vertheilten Zustande leicht zersetzen, jedoch ist die so erhaltene Lösung der Gummisäure ausserst empfindlich gegen höhere Temperatur. Schon bei 60° C. beginnt die steigende dunkle Färbung und verdunstet man bei einer nicht höheren Temperatur zur Trockne, so hinterbleiben bei neuem Lösen in Wasser immer unlösliche, humusartige Stoffe, vollständig übereinstimmend mit dem bekannten Verhalten der Extracte oder der sogenannten Extractivstoffe. Deshalb neutralisirt man besser, nach der nöthigen Entfernung des HS, mit Ammoniak und fällt nun durch Chlorbaryum.

Der so erhaltene gummisaure Baryt wird hierauf vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zum schwachen Uebermaass der letzteren zerlegt und die gewonnene, ziemlich concentrirte Säurelösung bei gelinder Wärme, zuletzt über Chlorcalcium eingetrocknet, wobei endlich die Säure auskrystallisirt.

Die Gummisäure krystallisirt in rhombischen Säulen und besitzt ganz den stark sauren Geschmack der Citronen- oder Weinsäure.

Sie verliert bei 100° C. kein Wasser, jedoch beginnt schon früher und hier deutlich wahrnehmbar die Entwicklung sauer reagirender Dämpfe, jedenfalls einer Brenzsäure.

0,1975 Grm. aus Harnzucker dargestellter Gummisäure, bei 60° C. getrocknet, bis zu welcher Temperatur man ohne Zersetzung der Säure schreiten darf, verloren bei übergehendem Luftstrom bei 100° C. 0,0055 Grm. = 2,784 Proc., bei 120° noch ferner 0,0010 Grm. = 0,507 Procent. Eine Entweichung von Wasser konnte hierbei nicht wahrgenommen werden, es entwickelten sich nur weisse, sauer reagirende Dämpfe.

Bei 130° C. bräunt sich die Säure; bei 150° C. tritt Schmelzung ein unter Aufschäumen und Kochen der Masse, es entweicht Wasser nebst den erwähnten Dämpfen in gesteigertem Maasse. Der Verlust beträgt 0,0875 Grm. = 44,304 Proc. Dies Verhalten steigert sich noch bei höherer Erwärmung, eine Entwicklung von CO² konnte weder hier noch bei 160°, 200°, 210° C. gefunden werden. Bei 200° C. beträgt der Verlust 0,1090 Grammen = 55,189 Procent.

Der Rückstand bei 210° C. ist nach dem Erkalten in Wasser nur zum kleinen Theil löslich, die Lösung reagirt sauer, der Rückstand bleibt auch nach längerer Einwirkung unlöslich in Wasser.

0,2550 Grm. Gummisäure, aus Harnzucker dargestellt, und bei 60° C. getrocknet, gaben 0,2765 Grm. CO²

= 0,07541 C = 29,590 Proc. und 0,0885 HO = 0,009833 H = 3,852 Proc.

0,1415 Grm. derselben Säure gaben 0,1525 Grm. CO² = 0,04159 Grm. C = 29,393 Proc. und 0,0545 Grm. HO = 0,006055 H = 4,279 Proc.

Daraus berechnet sich die Formel C⁶H⁵O¹⁰, wie sie die später zu besprechenden Salze auch ergeben:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	29,8	29,6	29,4
H	4,1	3,9	4,3
O	66,1	66,5	66,3
	100,0	100,0	100,0.

Die Gummisäure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer, wie überall höchst ähnlich der Weinsäure.

Eisenchlorid bewirkt weder in der Säure, noch in neutralen Lösungen Fällung oder andere als die Eisenchloridfärbung.

Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser, jedoch scheinen verschiedene zu existiren, verschieden auch in dem Grade der Löslichkeit.

Chlorcalcium giebt in neutralen Salzen der Gummisäure einen weissen flockigen Niederschlag von gummisaurem Kalk, selbst in schwach essigsauren Lösungen; der Niederschlag ist in überschüssiger Essigsäure etwas leichter löslich als das entsprechende Barytsalz, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure, leicht löslich im Uebermaass von Chlorcalcium.

0,0750 Grm. gummisaurer Kalk verloren bei längerem Trocknen bei 100° C. 0,00325 Grm. Wasser = 4,333 Proc.

0,1180 Grm. gummisaurer Kalk hinterliessen beim Glühen 0,0580 Grm. CaO, CO² = 27,526 Proc. CaO.

Beide Bestimmungen entsprechen der Formel:

Berechnet: 27,545 Proc. CaO; gefunden: 27,526 Proc.

1 At. Wasser entspricht nach dieser Formel 4,4 Procent; es entweichen bei 100° C. 4,33 Proc.

Barytsalz. — Barytsalze fallen aus den neutralen wie schwach essigsauren Lösungen der Gummisäure den gummisauren Baryt weiss und flockig. Der Niederschlag ist unlöslich in verdünnter Essigsäure, schwer, aber völlig löslich in Salz- und Salpetersäure. Trotz der Schwerlöslichkeit zersetzt sich der gummisaure Baryt leicht in höherer Wärme; schon bei 100° entweicht Wasser mit schwach saurer Reaction und der Rückstand enthält dann kohlensaures Salz. Für die Analysen muss daher lufttrocknes, über CaCl getrocknetes Material verwendet werden.

Beim Glühen entwickeln alle diese gummisauren Salze den charakteristischen Geruch nach verbrennenden Kohlenhydraten, wie die wein- und citronensauren Salze desgleichen.

- I. 0,0720 Grm. gummisaurer Baryt gaben 0,0500 Grm. BaO, CO² = 53,941 Proc. BaO.
- II. 0,0680 Grm. Barytsalz gaben 0,04725 BaO, CO² = 53,973 Proc. Baryt.
- III. 0,1630 Grm. Barytsalz, aus Harnzucker dargestellt, ergaben 0,1135 Grm. BaO, CO² = 54,086 Proc. BaO.
- IV. 0,2205 Grm. Barytsalz gaben 0,0670 Grm. CO² = 0,01827 C = 12,518 Proc. (incl. der 4,231 Proc. C vom BaO, CO²) und 0,0530 HO = 0,0059 H = 2,6757 Proc.
- V. 0,3245 Grm. Barytsalz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,1475 Grm. CO² = 12,397 Proc. C und 0,0605 Grm. HO = 2,072 Proc. H.
- VI. 0,3560 Grm. Barytsalz gaben bei gleichem Verfahren 0,1660 Grm. CO² = 12,717 Proc. C.
- VII. 0,2300 Grm. Barytsalz, aus Harnzucker gewonnen, gaben bei der Verbrennung mit CuO 0,0700 Grm. CO² = 12,5402 Proc. C (incl.) und 0,0390 Grm. HO = 1,884 Proc. H.

Dies ergibt die Formel $2 \text{BaO}, \text{C}_6\text{H}^6\text{O}^{11}$, oder gemäss den weiteren Bestimmungen $2 \text{BaO}, \text{C}_6\text{H}^5\text{O}^{10} + \text{HO}$.

Berechnet		Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
BaO	54,1	53,9	54,0	54,1	—	—	—	—
C	12,7	—	—	—	12,5	12,4	12,7	12,5
H	2,1	—	—	—	2,1	2,7	—	1,9
O	31,1	—	—	—	—	—	—	—
	100,0.							

0,13325 Grm. Barytsalz verloren bei 95°C . 0,0060 Grm. = 4,503 Proc. HO; 1 Aeq. Wasser würde nach obiger Formel 3,179 Proc. betragen; übrigens liegen hier auch schon die Veränderungen des Barytsalzes nahe. Barytsalz bei 100°C . getrocknet, gab 71,428 bis 73,958 Procent BaO.

Bleisalz. — Essigsaures Bleioxyd fällt die Gummi-säure sowohl aus neutralen wie aus essigsauren Lösungen, erst ein starkes Uebermaass von Essigsäure löst den Niederschlag wieder auf; leicht löslich in Salpetersäure.

I. 0,1290 Grm. über CaCl getrocknetes gummisches Bleioxyd gaben 0,0900 Grm. PbO = 69,767 Proc.

II. 0,2055 Grm. gaben 0,1435 Grm. PbO = 69,830 Proc.

III. 0,2420 Grm. Bleisalz verloren bei 100°C . 0,0035 Grm. HO = 1,446 Proc.

Dieses entspricht der Formel $3 \text{PbO}, \text{C}_6\text{H}^5\text{O}^{10} + 3 \text{HO}$, wovon 1 At. Wasser bei 100°C . austritt.

Berechnet		Gefunden	
PbO	69,5	69,8	69,8
1 At. HO beträgt 1,884 Proc.; es entweichen bei 100°C . 1,446 Proc.			

Das Bleisalz enthält demnach 3 At. Basis, was auch bei einem noch näher zu untersuchenden Natronsalz der Fall zu sein scheint.

Silbersalz. — Silbersalze fällen die neutralen Lösungen der Gummi-säure leicht; es entsteht ein momentan gelblicher, rasch durch Reduction sich schwärzender Niederschlag, welcher deshalb vor Licht geschützt möglichst

rasch gesammelt werden muss; etwas Reduction ist kaum zu umgehen.

Nach dem Trocknen bei einer 500 C. nicht übersteigenden Temperatur verliert das Silbersalz bei dem Erwärmen auf 1000 C. kein Wasser; bei 135 bis 1500 C. beginnt jedoch die Zersetzung, wobei das Salz, ähnlich dem citronensauren Silberoxyd, verpufft.

I. 0,0580 Grm. Silbersalz gaben 0,0360 Grm. Ag = 66,668 Procent AgO.

II. 0,1645 Grm. Silbersalz gaben 0,1020 Grm. Ag = 66,600 Proc. AgO.

III. 0,1420 Grm. Silbersalz, aus Harnzucker dargestellt, gaben 0,09525 Grm. Ag = 67,077 Proc. AgO.

IV. 0,2110 Grm. Silbersalz gaben 0,080 Grm. CO² = 10,340 Procent C und 0,0270 Grm. HO = 1,422 Procent H.

V. 0,2430 Grm. Silbersalz gaben 0,0925 Grm. CO² = 10,382 Procent C und 0,0305 Grm. HO = 1,395 Procent H.

Abgesehen von dem etwas zu hohen Silbergehalte, durch die so leicht eintretende Reduction hervorgerufen, entspricht dies der Formel:

Berechnet		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
AgO	65,7	66,7	66,6	67,1	—	—
C	10,2	—	—	—	10,3	10,4
H	1,4	—	—	—	1,4	1,4
O	22,7	—	—	—	—	—
	100,0.					

Gummi.

Nach Abscheidung der Gummisäure durch essigsaureres Bleioxyd wird dieses Gummi oder dieser dem Gummi höchst ähnliche Körper durch basisch-essigsaureres Bleioxyd oder essigsaureres Bleioxyd mit Ammoniak gefällt. Es ist gut, diesen voluminösen Niederschlag sofort viel-

fach auszuwaschen, da sich die Salze sehr schlecht entfernen lassen.

Schwefelwasserstoff zerlegt den in Wasser suspendirten Bleiniederschlag, analog der Dextrin- oder Gummi-Verbindung, nur langsam und das nun isolirte Gummi enthält ausser Gummisäure stets hartnäckig noch Alkali zurück, so dass die Elementaranalysen schliesslich mit diesen Verbindungen ausgeführt werden mussten.

Bei dem Verjagen des HS und dem Eindunsten der Flüssigkeit färbt sich dieselbe immer dunkel, schliesslich unter Abscheidung von in Wasser unlöslichen, schwarzen kohligen Stoffen, jedenfalls von dem schon besprochenen Verhalten anhängender Gummisäure herrührend. Löst man wieder in wenig Wasser auf und fällt das Filtrat mit Alkohol, so erhält man das Gummi immer reiner, jedoch stets alkalihaltig. Berzelius giebt an, das Gummi aus seinen Lösungen durch Digestion mit fein geschlämmtem PbO zu fällen, welches Verfahren hier sehr gute Resultate lieferte.

Das reinste, derartig gewonnene Gummi, als Spaltungsproduct des Zuckers bei seiner theilweisen Oxydation durch Kupferoxyd, zieht sehr leicht Feuchtigkeit an, ist fast geschmacklos, löst sich leicht in Wasser zu einer als Klebmittel brauchbaren Flüssigkeit; die sehr schwach saure Reaction wird durch Baryt oder Natron leicht aufgehoben und völlige Neutralität erzielt. Beide Verbindungen verhalten sich sonst wie Dextrin.

Concentrirte Salpetersäure erzeugt bei dem Erwärmen unter Aufschäumen Oxalsäure.

Mit essigsaurem Kupferoxyd und überschüssigem Alkali entsteht eine durchsichtige blaue Flüssigkeit, welche beim Kochen einen grünlichen Niederschlag giebt, welcher selbst bei längerem Kochen unverändert bleibt.

Durch Schwefelsäure wird aus diesem Gummi wieder Zucker erzeugt, welcher die Trommersche Probe von Neuem zeigt.

Essigsaures Bleioxid bewirkt in der wässe-

rigen Lösung keine Fällung, dagegen ein Zusatz von Ammoniak oder basisch-essigsaures Bleioxyd.

Die Verbindungen des künstlich dargestellten Gummis mit Baryt oder Natron reagiren neutral.

Der Elementaranalyse wurden eine Natron- und eine Barytverbindung unterworfen.

I. 0,3590 Grm. Gumminatron gaben 0,1340 NaO, CO² = 21,884 Proc. NaO.

II. 0,3410 Grm. Gumminatron gaben 0,3160 Grm. CO² = 29,484 Proc. C (incl. 4,211 Proc. an NaO gebundener) und 0,1720 Grm. HO = 5,601 Proc. H.

III. 0,0565 Grm. Gummibaryt gaben 0,0235 Grm. BaO, CO² = 32,307 Proc. BaO.

IV. 0,1320 Grm. Gummibaryt gaben 0,1145 Grm. CO² = 25,652 Proc. C (incl. 2,533 Proc. an BaO gebunden) und 0,0570 Grm. HO = 4,798 Proc. H.

Berechnen wir zunächst nur die organische Substanz ohne NaO oder BaO, so entspricht diese genau der Formel C¹²H¹³O¹³.

Berechnet		Gefunden	
		II.	IV.
C	38,1	37,7	37,9
H	6,9	7,2	7,1
O	55,0	—	—
<hr/>			
100,0.			

Es unterliegt keinem Zweifel, dass hier ein Kohlenhydrat vorhanden ist, dessen sonstige Beschaffenheit mit Gummi oder Dextrin übereinstimmt.

Ziehen wir das vorhandene Natron oder den Baryt mit in Betracht, so entsprechen die Resultate ziemlich zusammengesetzten Formeln, bei der Natronverbindung 5 NaO, 3 C¹²H¹³O¹³, bei der Verbindung mit Baryt 7 BaO, 6 C¹²H¹³O¹³.

Berechnet		Gefunden	Berechnet		Gefunden
NaO	21,6	21,9	BaO	32,1	32,3
C	29,9	29,5	C	25,9	25,7
H	5,4	5,6	H	4,7	4,9
O	43,1	—	O	37,3	—
<hr/>			<hr/>		
100,0			100,0.		

Payen*) untersuchte Dextrinbaryt und giebt ihm die Formel $\text{BaO}, \text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$, welche Formel 29,9 Proc. BaO verlangt, Payen findet jedoch 31,8 Proc. Payen's Formel ist daher unrichtig, da sie sich nur auf die Barytbestimmung stützt; sein Resultat, 31,8 Proc. BaO, stimmt jedoch nahezu mit den hier erhaltenen 32,3 Proc. BaO überein.

Die vorhandenen Untersuchungen über Gummi oder Dextrin sind noch zu mangelhaft, um hier eine bessere Uebereinstimmung zu erhalten. Berzelius fand bei arabischem Gummi die Formel $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{11}$. Mulder erhielt bei verschiedenen Gummiarten $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}$. Payen endlich erhielt mit Dextrin eine Bleioxydverbindung von der Zusammensetzung $2 \text{PbO}, \text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$ und eine zweite, welche annähernd der Formel $\text{PbO}, \text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$ entspricht; jedoch wandte derselbe, um die zweibasische Verbindung zu erhalten, eine Trockentemperatur von 1800°C . an, wobei schon Farbenveränderung eingetreten war.

Gummibleioxyd. — Um diese Bleiverbindungen genauer zu vergleichen, wurde möglichst reines Dextrin, aus Bier dargestellt, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag klebt leicht zusammen und wird bei dem Trocknen gelb gefärbt.

0,1505 Grm. lufttrockenes Dextrinbleioxyd gaben 0,0615 Gramm $\text{PbO} = 40,865$ Proc.

Payen erhielt bei durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefälltem Dextrin, gleichfalls ohne höhere Temperatur getrocknet, 40,1 Proc. Er giebt die Formel $\text{PbO}, \text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$, welche jedoch 42,2 Proc. PbO verlangt.

Payen fällte nun umgekehrt ammoniakalische Bleizuckerlösung durch Dextrin; bei 500°C . getrocknet enthielt diese Verbindung 57,8 Proc. PbO , bei 1000°C . getrocknet wird diese Verbindung gelb und enthält nun 59,2 Proc. PbO , entspricht überhaupt der Formel $2 \text{PbO}, \text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$, welche 59,3 Proc. PbO verlangt.

*) Gmelin's Handbuch VII, 634.

Die durch basisch-essigsäures Bleioxyd aus künstlichem Gummi gefällte Bleioxydverbindung färbte sich schon bei dem Trocknen in gewöhnlicher Temperatur allmählig gelb.

0,1515 Grm. Gummibleioxyd (aus Zucker) gaben lufttrocken 0,0920 Grm. PbO = 60,726 Proc.

Soweit momentan eine Uebereinstimmung in dem Verhalten des Stärkégummi und des durch Zerlegung des Zuckers erhaltenen erlangt werden kann, dürfen diese Untersuchungen erweisen, und dies gab Veranlassung, nur möglichst einfache Bezeichnungen zu wählen, die Säure Gummisäure und das Dextrin ähnliche Gummi Gummi zu nennen.

Bei dem Verbrennen der Gummi-Verbindungen zeigt sich übrigens in jeder Hinsicht vollständige Uebereinstimmung in Geruch u. s. w. mit Dextrin.

Die Natronverbindung wurde hier unmittelbar durch die Anwendung von Natronlauge zur Zuckerzersetzung erhalten, die Barytverbindungen durch Digestion mit kohlen-säurem Baryt, aus welchem endlich die CO_2 ausgetrieben wurde. Gewöhnliches Dextrin zeigte das gleiche Verhalten.

Resultate.

1 Aeq. Traubenzucker = $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$ bedarf zur Zersetzung durch CuO und Alkali 10 CuO , unter Bildung von 5 Aeq. Cu^2O , wobei demnach 5 Aeq. O zur Wirksamkeit gelangen.

Die Formel der Gummisäure $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^{10}$ mit derjenigen eines Kohlenhydrats verglichen, gebraucht genau 5 Aeq. O zur Bildung:

Nach der für das Gummi hier erhaltenen Formel $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{O}^{13}$ müssen für dasselbe, wie auch üblich, C^{12} angenommen werden, und dies verlangt sodann die Verdoppelung der Formel des Traubenzuckers:

42 *Einwirkung des Kupferoxyds auf Traubenzucker.*

Bei dem Gummi kann es natürlich nicht darauf ankommen, die Wasseratome zu erniedrigen, oder, wie hier geschehen, nach Natron- und Barytverbindung zu wählen.

Die nahen Beziehungen der Gummisäure, welche vielleicht auch in der Formel zu verdoppeln wäre (wodurch sie dann vierbasisch würde) zu der Citronen- und Weinsäure und die leichte Zersetzung der obgleich krystalisirbaren Säure lassen vermuthen, dass dieselbe auch in den Pflanzensäften vorkomme, wo gerade diese Umsetzungen bei dem Verdunsten in der Wärme immer eintreten.

Nach dieser Zerlegung des Zuckers in Säure und Gummi, wobei das letztere als eine Art Paarling auftritt, müsste die Formel des Zuckers doppelt so gross gegeben werden, als diejenige des Dextrins, wie in obigem Schema auch ausgeführt wurde.

Die Bildung des Zuckers aus Gummi durch Gährungserreger oder Schwefelsäure dürfte als eine einfache Vereinigung von 2 Aeq. Gummi zu 1 Aeq. Zucker, vielleicht unter Ausscheidung oder Aufnahme von Wasser, anzusehen sein.

Endlich ist es vielleicht gestattet, diese Zerlegung des Zuckers hinsichtlich der Entstehung desselben in dem Lebensprocesse der Pflanzen umzudrehen, indem aus den vorhandenen Säuren durch Abgabe von Sauerstoff und Vereinigung mit Gummi der Zucker sich bilde. Jedenfalls sind diese Anschauungen der Beachtung und umfassenden Prüfung werth.

Zugleich ist durch diese Untersuchungen auch hierin

die Uebereinstimmung des Trauben- und Harnzuckers erwiesen, wie in den Bemerkungen S. 33 ff. und 37 sich angegeben findet. Der Traubenzucker war da, wo nicht ausdrücklich Harnzucker angegeben wurde, durch Alkohol gereinigter Stärkezucker.

Ueber Delphinin;

von

Julius Erdmann.

Das Delphinin, von Henry (*Annalen* 8, 197) und von Couerbe (*Annalen* 9, 101) untersucht, erhielt von den genannten Chemikern verschiedene Formeln. Couerbe berechnete die Formel $C^{27}H^{38}N^2O^2$ und würde danach das Delphinin zu den Diaminen gezählt werden müssen. Nach Henry hat die Base die Zusammensetzung $C^{26}H^{38}NO^{3\frac{1}{2}}$, gehört also nach seinen Analysen in die Classe der Aminbasen. Betrachtet man die beiden Formeln, so bemerkt man auf den ersten Blick die grosse Verschiedenheit derselben, namentlich in dem Gehalt an Stickstoff. Während Couerbe 2 At. Stickstoff fand, fand Henry nur 1 At. Ausserdem enthält nach Couerbe's Untersuchungen das Delphinin mehr Kohlenstoff als nach denen von Henry. Mir schienen die oben angegebenen Formeln unwahrscheinlich. Couerbe hat bei der Formulirung der Basen unpaare Kohlenstoff-Aequivalente angenommen, während alle gut untersuchten, organischen Körper paare Aequivalente dieses Elementes enthalten. Henry nimmt neben einem Atom Stickstoff paare Wasserstoffatome an, während alle Aminbasen, welche bekanntlich vom einfachen Typus Ammoniak abgeleitet werden, wie das Ammoniak selbst, unpaare Wasserstoffatome verlangen.

Schliesslich kann man nicht, wie in Henry's Formel, halbe Atome Sauerstoff in einer Verbindung annehmen. Durch vorstehende Betrachtungen veranlasst, hielt ich es nicht für uninteressant, mich mit dem besprochenen