Wasserstoff und treibt die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Salzen aus. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, Talkerde und Zinkoxyd bildet sie lösliche Salze.

XXXI.

Ueber eine neue Zuckerart.

Von

A. Jacquelain.

(*Compt. rend. des travaux de Chim.* 1851, p. 21.)

Die Untersuchungen, welche den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ausmachen, betreffen eine Substanz, die mir von Hrn. Veron übergeben worden war. Diese Untersuchungen waren schon im Jahre 1849 beendigt. Seitdem hat Laurent*) eine Abhandlung über eine Substanz veröffentlicht, welche der meinigen ähnlich ist und von Laurent mit dem Namen *Dulcose* belegt worden ist. Ich beeile mich, meine Resultate bekannt zu machen, und zwar um so mehr, als meine Analysen wesentlich von denen Laurent's abweichen.

Ueber den Ursprung des von mir untersuchten Körpers ist mir nichts bekannt. 60,000 Kilogrammen desselben wurden im Jahre 1848 von Madagaskar nach Paris geschickt.

Da ich die Mutterpflanze der Substanz nicht kenne, so gebe ich derselben provisorisch den Namen *Dulcin*.

Die Substanz besteht, so wie sie in dem Handel vorkommt, fast ganz aus reinem Dulcin, und erscheint in mehr oder minder abgerundeten Stücken, die oft durch ihre ganze Masse krystallisirt sind, und Aussen wegen der erdigen Theile, womit sie überzogen sind, schmutzig grau, im Innern aber weiss erscheinen.

Der Geschmack des Dulcin ist schwach süß; es knirscht zwischen den Zähnen, weshalb man das Dulcin im Anfange mit dem Milhzucker verwechseln könnte. Die Krystalle haben aber weniger Cohäsion und Härte als das Lactin.

Wenn man eine wässrige Lösung von Dulcin zu ihrer Reinigung abfiltrirt, so findet man auf dem Filter Thonstückchen,

*) D. Journ. XLIX, p. 403.

Holz, Pflanzenüberreste und Haare, welche Substanzen jedenfalls zufällig in das Dulcin gerathen sind.

Im reinen Zustande erscheint das Dulcin als weisse feste Masse, die in schiefen rhombischen Prismen krystallisirt, welche farblos sind und auf das polarisirte Licht keine Wirkung ausüben.

Es schmilzt bei 182° und erstarrt bei 181° C. 2,058 Gr. bis zum Schmelzen erhitzt, verloren 0,005, entsprechend 0,0019 p. C. Bei 275° beginnt die Zersetzung; es bildet sich Kohlenoxyd, es ist aber weder Entstehung von Caramel noch eine sehr bemerkbare Färbung wahrzunehmen. Zwischen 280 bis 290° wird die Gasentwicklung heftiger und ich glaubte auch den Geruch der Essigsäure und des Acetons wahrzunehmen.

Wenn man Dulcin an der freien Luft in einer sehr dünnen Porcellanschaale erhitzt, so geräth es anscheinend ins Sieden in Folge der schon erwähnten Bildung von Gasen. Bald entzündeten sich die Dämpfe und die Gase und das Dulcin verbrennt vollständig.

100 Gr. Dulcin wurden in 400 Gr. Wasser gelöst, das 4 Grm. reines Schwefelsäuremonohydrat enthielt und die Mischung vier Stunden lang im Sieden erhalten; das Dulcin war nach dieser Zeit noch vollständig unverändert. Nachdem die Säure aus der Flüssigkeit durch Baryt entfernt worden war, erhielt ich durch Concentration der neutralen Flüssigkeiten die ursprüngliche Substanz mit allen ihren Eigenschaften unverändert wieder.

Ich versuchte darauf die Einwirkung der Schwefelsäure von verschiedener Concentration:

- I. 100 Gr. Dulcin 400 Gr. Wasser, 20 Gr. Schwefelsäure
- II. 100 „ „ 100 „ „ 20 „ „
(6 Stunden bis auf 100° erhitzt.)
- III. 100 Gr. Dulcin, 50 Gr. Schwefelsäuremonohydrat
(2—3 Minuten bis auf 40° erhitzt.)
- IV. 100 Gr. Dulcin, 50 Gr. Schwefelsäuremonohydrat
(5 Stunden bis auf 40° erhitzt.)
- V. 100 Gr. Dulcin, 100 Gr. Schwefelsäuremonohydrat
(2 Stunden bis auf 40° erhitzt.)
- VI. 100 Gr. Dulcin, 100 Gr. Nordheimer Schwefelsäure
(2 Stunden bis auf 40° erhitzt.)

Wendet man mehr als 40 — 50 Gr. concentrirte Schwefelsäure an, so verkohlt das Dulcin und die Masse bläht sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäure auf.

Zweiundsiebenzig Stunden nach der Einwirkung der Wärme wurden alle diese Gemische mit titrirtem Barytwasser gesättigt, um die Menge der Schwefelsäure, welche in Folge einer Verbindung mit der organischen Substanz maskirt worden war, kennen zu lernen. Auf diese Weise konnte ich nachweisen, 1) dass Schwefelsäure, die mit der zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt ist, eine sehr geringe Wirkung auf das Dulcin ausübt; eine kleine Menge desselben verbindet sich mit der Schwefelsäure und erzeugt eine Säure, welche Baryt sättigt und mit demselben ein lösliches Salz bildet. Wenn man aus dem sulfodulcinsäuren Baryt die Base genau ausscheidet, so behält die Lösung den zuckrigen Geschmack des Dulcins vollständig bei. 2) Dass bei allen anderen Gemengen von Dulcin und concentrirter Schwefelsäure die Masse braun wird. Sättigt man dieselbe mit Baryt, so erhält man beträchtliche Mengen eines neutralen Barytsalzes von zuerst stechendem, dann bitterem und sehr scharfem Geschmacke. Nach dem Glühen mit salpetersaurem Natron und Sättigen mit Salpetersäure erhält man einen reichlichen Rückstand von salpetersaurem Baryt.

Wir hatten also sicher ein Barytsalz, dessen Säure aus verändertem Dulcin mit Schwefelsäure verbunden bestand.

Die wässrige Lösung dieses neuen Salzes giebt, nachdem sie im leeren Raume oder im Wasserbade abgedampft worden ist, nur eine durchscheinende, klebrige Masse, wie lange gekochter Gummisyrup. Diese Klebrigkeit verhindert wahrscheinlich die Krystallisation. Dieses Salz, das ich noch nicht analysirt habe, löst sich in Alkohol von 36° in grosser Menge, weniger leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Wässrige Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd und dreibasisch essigsaurem Bleioxyd werden durch dasselbe nicht getrübt.

Wenn man eine Lösung von sulfodulcinsäurem Baryt mit einer wässrigen Lösung von dreibasisch essigsaurem Bleioxyd mengt und sodann eine hinreichende Menge von Alkohol von 36° hinzusetzt, so erhält man sulfodulcinsäures Bleioxyd, das

durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden kann. Die Analyse desselben wird später erfolgen.

10 Gr. gepulvertes Dulcin wurden in ein Gemenge von 40 Gr. Wasser und 10 Gr. reiner Salpetersäure, oder in 20 Gr. concentrirte Salpetersäure, oder in 10 Gr. rauchende Salpetersäure geworfen. Es fand Entwicklung von Wärme und von rothen Dämpfen statt; die Temperatur des Gemenges erhält sich ungeachtet der Gasentwicklung auf 90°. Wenn man eine jede dieser Flüssigkeiten mit Barytwasser sättigt, so erhält man anfänglich ein wenig lösliches Barytsalz; wenn man darauf die Flüssigkeit im leeren Raume abdampft, bis sich daraus kein salpetersaurer Baryt mehr absetzt, so erhält man einen klebrigen Körper, aus welchem sich mit der Zeit kleine prismatische Krystalle absetzen. Die erwähnte Reaction ist also eine sehr complicirte.

Wenn man Dulcin in einer concentrirten Kalilösung in der Wärme auflöst, so erhält man beim Erkalten Krystalle mit allen Eigenschaften des Dulcins begabt.

Wird Dulcin in einer silbernen Retorte mit schmelzendem Kali zusammengebracht, so erzeugen sich ausser Spuren von Ammoniak, viel Wasserstoff und etwas Sumpfgas. Der Rückstand in der Retorte besteht aus kohlensaurem und öxalsaurem Kali, mit einer kleinen Menge buttersaurem Kali, dessen Gegenwart sich durch den charakteristischen Geruch zu erkennen giebt, wenn man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst.

I. 5 Gr. Dulcin mit 50 Gr. gepulverten reinen Aetzkalk gemischt und in eine Porcellanretorte gebracht, deren leerer Raum mit Kalkstückchen angefüllt wurde, gaben beim Erhitzen ein Gas, das vom Anfang an bis zum Ende der Operation ziemlich homogen war. Wie bei dem vorhergehenden Versuche bestand das Gas aus einem Gemenge von Wasserstoff und einer kleinen Quantität von Ammoniak und Sumpfgas.

II. 10 Gr. Dulcin ebenfalls mit 50 Gr. Aetzkalk gemengt und zersetzt, gaben 3,9 Liter eines dem Vorigen ähnlichen Gasgemenges, das eine öartige Substanz enthielt, deren Geruch dem des Acetons gleich war.

III. 10 Gr. Dulcin mit 50 Gr. Aetzkalk und 50 Gr. Aetzkali gemengt und darauf wie vorher zersetzt, gaben mir 6,5 Lit. eines dem Vorigen ähnlich zusammengesetzten Gasgemenges.

Bei dieser Operation hat sich die ölartige Substanz sehr vermindert. Das Gas bildete sich in grösserer Menge und mit grosser Regelmässigkeit bis zum Ende der Operation. Ich fand, dass die Menge des alkalisch reagirenden Gases beträchtlich abnahm, wenn man die Temperatur zu sehr steigerte.

Um die Ursache der Ammoniakbildung zu ermitteln (bei der Elementaranalyse war kein Stickstoff nachgewiesen worden), wurden drei Theile eines Gasgemenges dargestellt, das von einem Gemenge von 10 Gr. Dulcin, 4,50 Gr. Kalk aus Marmor und 50 Gr. reinem kohlensauren Kali herrührte.

Der grösste Theil der ölartigen Flüssigkeit setzte sich in einem kleinen Condensationsgefässe ab; darauf leitete ich das Gas um es von Ammoniak und Kohlenoxyd zu befreien, durch zwei Waschflaschen, von denen die eine Schwefelsäure, die andere eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Bei dieser Operation erhielt ich 7,516 Liter Gas, welches dieselbe Zusammensetzung wie die übrigen Gasmenge hatte, aber nicht alkalisch reagirte. Ein Sechszehntel der titrirten schwefelsauren Flüssigkeit, die zum Waschen benutzt worden war, fand ich mit Ammoniakgas gesättigt, das ohne Zweifel auf Kosten des Stickstoffs, der atmosphärischen Luft in der Retorte und des Wasserstoffs, der bei der Einwirkung von Kalikalk auf Dulcin frei wird, entstanden war.

Diese $\frac{1}{16}$ der schwefelsauren Flüssigkeit entsprachen in der That 0,013 Gr. Stickstoff, was $\frac{1}{1000}$ des angewendeten Dulcins entspricht.

Wenn man gepulvertes Dulcin in ein grosses, mit trockenem Chlorgas angefülltes Gefäss fallen lässt, so erleidet dasselbe keine Veränderung, selbst wenn man es längere Zeit den Sonnenstrahlen aussetzt.

Das Chlor ist auf eine bis auf 40° erwärmte Lösung von Dulcin ebenfalls ohne Wirkung. Wenn man aber über die geschmolzene Substanz Chlorgas leitet, so wird derselben viel Wasserstoff entzogen.

Die hierbei gebildete Chlorwasserstoffsäure scheint auf das entwasserstoffte Dulcin wie das Schwefelsäuremonohydrat einzu-

wirken, d. h. sie bildet eine Säure, welche Baryt sättigt. Es entsteht dadurch ein neutrales Salz von stechendem, hintennach bitterem Geschmacke.

Die Versuche, welche diese Annahme bestätigen, sind folgende:

Wenn man, nachdem die Einwirkung des Chlors auf das Dulcin beendigt ist, das Product in der dreifachen Menge Wasser löst, so erhält man eine kaum gelbliche Lösung, in welcher sich ein brauner Niederschlag suspendirt befindet. Nachdem man das Chlor durch Sieden entfernt hat, fällt man alle Chlorwasserstoffsäure durch schwefelsaures Silberoxyd und entfernt darauf alle Schwefelsäure durch Barytwasser. Die so erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen neutral und enthält folglich weder überschüssigen Baryt noch Schwefelsäure.

Nichtsdestoweniger wird diese Flüssigkeit durch Schwefelsäure und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Daraus folgt, dass sich die Chlorwasserstoffsäure anfänglich mit dem veränderten Dulcin verband, und sich darauf wieder trennte, um Chlorbaryum zu bilden. Das veränderte Dulcin seinerseits hat ein Barytsalz zersetzt.

Nachdem diese beiden Salze durch entsprechende Mengen von neutralem schwefelsauren Silberoxyd zersetzt worden sind, bildet sich ein lösliches Silbersalz einer organischen Säure, ausserdem Chlorsilber und schwefelsaures Silberoxyd. Durch Abdampfen im leeren Raume erhält man ein nicht krystallisirbares klebriges Salz, dessen Base Silberoxyd ist und sich analog dem klebrigen und nicht krystallisirbaren Barytsalze verhält. Aus Mangel an Material konnte ich keine Analyse der beiden klebrigen Salze anstellen.

Die wässrige Lösung des Dulcin entfärbt in der Kälte, besser noch in der Wärme eine Lösung von rothem schwefelsauren Manganoxyd.

Mit neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd, mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Goldchlorid bringt eine wässrige Dulcinlösung selbst in der Siedehitze keine Veränderung hervor.

Durch Waschen und Durchseihen gereinigte Bierhefe wurde mit einer concentrirten Lösung von Dulcin zusammengebracht und das Gemenge unter ähnliche Bedingungen gebracht, wie

andere Gemenge von Rohrzucker und Krümmelzucker mit Hefe. In einem vierten Gefässe endlich befand sich nur dieselbe Menge Hefe mit Wasser angerührt. Alle Gefässe befanden sich in einem Wasserbade von 30°. Es wurden 20 Gr. Dulcin, Rohrzucker und Krümmelzucker angewendet. Während die beiden letzteren nach Verlauf einer halben Stunde Kohlensäure in reichlicher Menge entwickelten, gaben das erste und das letzte Gefäss nur 10 Kubikcentimeter Luft in 24 Stunden.

Die Analyse des Dulcins, das bei +4°, bei 50° und 100° krystallisirt war, gab folgende Resultate:

	Krystallis. Dulcin	Krystallis. Dulcin	Krystallis. Dulcin	Geschmolznes Dulcin
Substanz	0,9590	1,0020	1,270	1,200
Wasser	0,6700	0,7050	0,878	0,816
Kohlensäure	1,3910	1,4647	1,851	1,742

Aus diesen Zahlen folgt:

Kohlenstoff	0,3793	0,3994	0,50480	0,47509
Wasserstoff	0,0744	0,0785	0,09754	0,09065
Sauerstoff	0,5053	0,5243	0,66766	0,63426

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel	Theorie	
C	39,55	39,86	39,75	39,59	39,69	39,47	C ₁₀
H	7,76	7,81	7,68	7,55	7,70	7,89	H ₁₂
O	52,69	52,33	52,57	52,86	52,61	52,64	O ₁₀
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Formel C₁₀ H₁₁ O₁₀ würde erfordern

Kohlenstoff	39,73
Wasserstoff	7,28
Sauerstoff	52,99
	100,00

Schlüsse.

1. Das Dulcin ist weiss, krystallisirt in rhombischen Prismen, ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, schmilzt bei 182°, zersetzt sich bei 275° ohne Färbung und erzeugt dabei Kohlenoxyd, Spuren von Aceton und Essigsäure. In einer Platinschaale erhitzt, entzündet es sich und verbrennt vollständig.

2. Das Dulcin scheint mit etwas verdünnter Schwefelsäure eine Sulfodulcinsäure zu bilden, mit concentrirter Säure eine abgeleitete Säure. Beide Säuren bilden mit dem Baryt neutrale lösliche Salze.

3 Mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure giebt das Dulcin Säuren, welche mit Baryt schwer lösliche Salze bilden.

4. Durch die fortgesetzte Einwirkung des Chlors entsteht eine Säure, welche mit Baryt ein neutrales, nicht krystallisirbares Salz bildet.

5. Mit Hefe zusammengebracht, geht das Dulcin nicht in Gährung über.

6. Die Zusammensetzung des Dulcins wird durch die Formel

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$$
ausgedrückt.

7. Ein Kilogramm Dulcin giebt bei der Zersetzung mit Kalikalk 751, 6 Liter fast reines Wasserstoffgas. Es ist das Dulcin eine neue Quelle für den Wasserstoff, und folglich auch für die Wärme und das Licht, aus welchen die Industrie Vortheile ziehen kann, da die Zersetzung des Dulcins schon bei niedrigen Temperaturen vor sich geht.

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung

von

A. Laurent.

(*Compt. rend. des travaux de Chim.* 1851, p. 29.)

Hr. Jacquelain hatte die Güte, mir eine sehr schöne Probe seiner Substanz zukommen zu lassen, welche ich analysirt habe. Die von mir erhaltenen Resultate, verglichen mit denen von Jacquelain sind folgende:

Laurent.				Jacquelain.			
	Theorie	Versuch			Theorie	Versuch	
C ₁₄	39,62	39,2	39,2	C ₁₀	39,47	39,7	
H ₁₆	7,55	7,65	7,57	H ₁₂	7,90	7,7	
O ₁₄	52,83	—	—	O ₁₀	52,63	—	

Die Formel: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{12} + 2\text{Aq.}$, die sich aus meiner Analyse ableiten lässt, unterscheidet sich durch ein Aequivalent Wasser von der, die ich in meiner früheren Abhandlung über Dulcose aufgestellt habe, während die Analysen sehr gut mit denselben übereinstimmen. Wäre die Formel Jacquelain's richtig, so müsste man annehmen, dass ich bei zehn Analysen beständig 2—3 Tausendstel Wasserstoff zu wenig erhalten hätte, während doch fast bei allen Analysen das Gegentheil stattfindet.

Die Formel Jacquelain's ferner stimmt nicht mit dem Atomgewicht des Dulcose-Baryts überein, welches mir gab:

Es giebt indessen noch eine andere Formel, welche eben so gut wie die vorstehende mit dem Versuche übereinstimmt. Es ist diess die des *Mannits*:

12 C	72	39,55
14 H	14	7,68
12 O	96	62,77
	182	100,00

Die Analyse des Barytsalzes stimmt ferner überein mit

oder mit

Analyse: Baryum 29,7; Krystallwasser 27,4. Theorie 29,6 Krystallwasser 27,4.

Demzufolge wäre diese neue Zuckerart isomer mit dem Mannit.

XXXII.

Ueber Gutta Percha.

Von

Arppe.

(Öfversigt of Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1850. Nr. 3. p. 77.)

Die allgemeine Annahme, dass in chemischer Beziehung Gutta Percha ganz mit Caoutchouc übereinstimme, fand Arppe nicht bestätigt. Er betrachtet ersteren Stoff als ein Gemisch mehrer Harze, die höchst wahrscheinlich durch Oxydation eines flüchtigen Oeles, $C_{10}H_{16}$, entstanden seien.

Auf folgende Weise reinigte und untersuchte er jene Substanz. Gewöhnlich besteht die rohe Gutta Percha aus einer zusammengepackten Masse von Membranen, die durch Verdunstung des Milchsaftes sich bildeten, untermischt mit Laub, Spänen und Sand. Von diesen Verunreinigungen befreit man Gutta Percha durch Aufweichen in kochendem Wasser, wobei die dünnen Schichten sich trennen. Nimmt man diese Operation in einem Destillationsapparat vor, so verdichtet sich in der Vor-