

tersuchungen die Auflösung der Fragen sehr befördert haben, dass sie ferner die Producte kennen gelehrt haben, welche das Indigblau in dem *Polygonum* begleiten, und dass sie endlich auf Verfahrungsarten geleitet haben, welche den bis jetzt bekannten vorzuziehen sind. Die Untersuchung, der die Concurrenten sich widmen mussten, hat sie nothwendig darauf geführt, die Mittel anzugeben, wodurch in Zukunft die Nachtheile vermieden werden können, welche bis jetzt ihre Vorgänger aufgehalten haben.

Endlich wurde einer der Concurrenten bei Untersuchung des Zustandes des Indigo's im *Polygonum* auf die Entdeckung eines merkwürdigen Productes und auf ganz neue Ansichten über den Zustand des Indigblaues in den Pflanzen geleitet. Wenn wir einige Zweifel über die Folgerungen erhoben haben, die er aus seinen Versuchen zieht, so wollen wir nicht die Schwierigkeiten des Gegenstandes, die langen und merkwürdigen Arbeiten, welche über den Indigo unternommen worden sind, aus dem Gesicht verlieren und wollen uns Glück dazu wünschen, dass über einen so schwierigen und so vielfach untersuchten Gegenstand noch neue und originelle Ansichten aufgestellt werden konnten.

Endlich schlägt die Commission, indem sie dem von den verschiedenen Concurrenten angewandten Fleisse volle Gerechtigkeit widerfahren lässt, vor, den Preis von 1500 Franken auf folgende Weise zu vertheilen:

an den Verf. von Abhandlung No. 3 1000 Fr.,

an den Verf. von Abhandlung No. 5 400 Fr. und

an den Verf. (der hier übergangenen) Abhandlung No. 4 100 Fr., als Aufmunterung, seine Untersuchungen fortzusetzen.

XX.

Untersuchungen über die Humussubstanzen.

Von

G. J. M U L D E R.

(Mitgetheilt vom Verf. aus dem *Bull. de Néerlande 1840.*)

Man hat in alten Bäumen, namentlich in den Ulmen, in dem Torfe, in der Dammerde, in dem Russ eine Anzahl von den

braunen oder schwarzen Substanzen aufgefunden, welche man bald mit den Namen *Ulminsäure* und *Ulmīn*, bald mit denen der *Huminsäure* und *Humin* belegt hat. Berzelius, welcher diese Substanz in der Dammerde nachgewiesen hat, nannte sie *Gein-säure* und *Gein*.

Nach Braconnot erhält man ähnliche Substanzen, wenn man Holzsägespäne mit Kali schmilzt und die Auflösung durch eine Säure niederschlägt.

Endlich haben Boullay und Malaguti ein sehr einfaches Verfahren angegeben, dieselben zu erhalten, indem man nämlich Zucker mit schwacher Salpetersäure oder Schwefelsäure kocht.

Nach den Untersuchungen dieser Chemiker hat man alle diese Körper für identisch gehalten und nach der Formel $C_{30}H_{30}O_{15}$ zusammengesetzt gefunden.

Seit einiger Zeit hat man Zweifel über die Identität dieser Substanzen erhoben, welche unter verschiedenen Umständen erhalten worden sind: diese Identität gründete sich nicht auf Untersuchungen, sondern nur auf die übereinstimmenden Eigenschaften, welche die Substanzen verschiedenen Ursprunges zeigten.

Im vergangenen Jahre war ich mit Untersuchungen über die Huminsäure und das Humin beschäftigt, welche sich in den torfartigen Substanzen des Harlemer Sees finden *), als ich in den *Comptes rendus* Untersuchungen von Péligot über die Substanz fand, welche nach Braconnot's Angaben erhalten wird, wenn man Holzsägespäne mit Kali schmilzt. Nach Péligot besteht diese Substanz aus $C_{27}H_{28}O_6$. Um dieselbe Zeit publicirte Stein in Liebig's *Ann. d. Pharm. Bd. XXX. S. 84* Analysen eines braunen und eines schwarzen Körpers, welche durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf den Zucker entstehen und welche nach Stein beide die Zusammensetzung von $C_{24}H_{18}O_9$ besitzen. Ich suchte die Resultate, welche ich bei der Untersuchung der Substanzen aus dem Torfe des Harlemer Sees erhalten hatte, mit denen über die künstlichen Stoffe zu vereinigen, und daraus entsprang die Arbeit, deren Ergeb-

*) Diese Untersuchungen wurden mitgetheilt in dem *Allgemeine Konst- en Letterbode* No. 49. 59. 1839.

nisse ich hier vorlege. Nur eine langwierige und schwierige Arbeit führte mich zu Thatsachen, denen ich Vertrauen schenken konnte; indessen bleiben noch einige Punkte aufzuklären, bevor die Geschichte der Humussubstanzen als vollendet betrachtet werden darf.

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen war, dass während der Einwirkung einer verdünnten Säure, sei es Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure, auf den Zucker, sich vier Humin- oder Ulminsubstanzen bilden können, von denen zwei in Kali löslich und zwei unlöslich sind; dass diese Körper sich unter verschiedenen Umständen bilden können und nicht alle Eigenschaften theilen; dass zwei von den Substanzen, eine unlösliche und eine lösliche, braun und zwei braunschwarz sind, und dass man vier bekannte Namen in der Chemie hat, um sie zu bezeichnen.

Ich nenne daher die braunen Körper *Ulminsäure* und *Ulmin* und die schwarzen *Huminsäure* und *Humin*. Diese Substanzen finden sich im Torfe; aber während die eine Torfsorte Ulminsäure und Ulmin enthält, befreit sich in einer andern Huminsäure und Humin. Das Ulmin und die Ulminsäure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Zucker entstehen, sind im reinen und trocknen Zustande aus $C_{40}H_{32}O_{14}$ und $C_{40}H_{28}O_{12}$ zusammengesetzt.

Das Humin und die Huminsäure, aus dem Zucker durch Einwirkung dieser Säuren erhalten, bestehen aus $C_{40}H_{30}O_{13}$ und $C_{40}H_{24}O_{12}$. Die Producte aus dem Torfe unterscheiden sich nur von den auf künstlichem Wege erhaltenen durch die Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten. Eins derselben ist mit Ammoniak verbunden; mehrere von ihnen sind mit den künstlich erzeugten polymerisch.

Dasselbe ist der Fall bei den schwarzen und braunen Stoffen, welche man mittelst eines Alkali's aus der Substanz alter Bäume, des Russes, oder aus dem Protein durch Chlorwasserstoffsäure erhält.

Die Substanz aus der Dammerde, bekannt unter dem Namen *Humussäure*, unterscheidet sich noch davon; ich habe sie unter verschiedenen Umständen unter einander und von anderen untersuchten Verbindungen verschieden erhalten.

Ausser den vier Ulmin- und Huminsubstanzen bilden sich

durch Einwirkung der Säuren auf den Zucker noch vier andere Substanzen: Ameisensäure, unkrystallisirbarer Zucker, Glucinsäure und eine neue Verbindung, welche ich *Apogluconsäure* nenne.

Die Analysen der in dieser Abhandlung untersuchten Substanzen wurden mit Kupferoxyd und chloresurem Kali angestellt, welches in das hintere Ende der Röhre gebracht worden war. Das chromsaure Bleioxyd giebt zwar während der ganzen Dauer der Analyse einen ununterbrochenen Strom von Sauerstoffgas, jedoch fand ich dabei $\frac{1}{2}$ —1 $\frac{0}{0}$ Kohlenstoffverlust, wenn die Substanz dicht war, wie es bei der Ulminsäure und deren Salzen gewöhnlich ist.

Die Humin- und Ulminsubstanzen gehören zu den Stoffen, deren letzte Reste nicht anders als in einem Sauerstoffstrome verbrannt werden können, welcher frei hinzutreten kann. Wenn das chromsaure Kali schmilzt, so scheint es, dass es Theilchen einschliesst, zu denen der Sauerstoff keinen Zutritt mehr hat.

Der Sauerstoffstrom wurde bei meinen Versuchen nach vollendeter Analyse nur einige Minuten unterhalten, bis eine Gasblase aus dem Kali in demselben Augenblicke entwich, wo eine andere eintrat. Auf diese Weise wurde der Fehler, auf den H. Rose aufmerksam macht *), nicht grösser als 2—3 Mgr.

Die Huminsubstanzen trocknen ungemein schwer. Hieraus erklärt sich vielleicht eine kleine Abweichung, welche zwischen den Resultaten des Hrn. Stein und den meinigen stattfindet. Der Wasserstoff stimmt bei mir und Stein überein; es ist diess um so bemerkenswerther, da die Analysen von Stein, welche unter den Augen von Hrn. Liebig ausgeführt sind, die ersten Anzeigen gegeben haben, dass in den Ulminsubstanzen 4 At. Wasserstoff mehr sind, als in den Huminsubstanzen, und da sie bewiesen haben, dass die Ulminsubstanzen, welche Boullay und Malaguti untersucht haben, nicht vollständig getrocknet gewesen waren.

Das Resultat, welches Stein mit der Substanz durch Chlorwasserstoffsäure aus dem Zucker erhalten hat, welche bei 140° getrocknet worden war, ist:

*) Rose, üb. die Harze, d Journ. Bd. XVIII. S. 326.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	64,150	64,461	64,711	64,745	63,400
Wasserstoff	4,590	4,736	4,722	4,790	4,753
Sauerstoff	31,260	30,803	30,567	30,465	31,847.

Die Formel, welche das Mittel dieser Analysen ausdrückt, ist:

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,30	40	64,10
Wasserstoff	4,70	34	4,45
Sauerstoff	31,00	15	31,45

= $C_{40}H_{28}O_{12} + 3Aq$. Sie unterscheidet sich durch 1 At. Wasser von meinen Versuchen, wenn die Substanz bei 165° getrocknet wird, und durch 3 At. Wasser, wenn sie bei 195° getrocknet worden ist, wo sie wasserfrei erscheint.

I. *Ulm* und *Ulmensäure*, durch *Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt*.

Wenn man reinen Rohrzucker mit schwacher Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, bei einer Temperatur, welche nicht die Siedehitze der Flüssigkeit erreicht, so färbt sich diese braun, und bald setzen sich bräunliche Flocken ab, welche sich mehr und mehr vermehren. Diese sind ein Gemenge von zwei Substanzen, von denen die eine in Kali unlöslich ist, *Ulmensäure*, und die andere nicht, *Ulm* *).

Durch Waschen entfernt man vollständig die Säuren, welche zu ihrer Bildung beigetragen haben. Löst man die Substanz in starker Salpetersäure auf, so erhält man weder durch ein Baryt- noch durch ein Silbersalz eine Trübung. Die Säuren, welche zur Erzeugung der *Ulm*substanzen angewandt worden sind, verbinden sich also nicht mit ihnen.

Das Alkali, welches man anwendet, um die *Ulmensäure* von dem *Ulm* zu trennen, lässt einige Spuren bei diesem zurück. Durch Waschen allein kann es davon nicht abgeschieden werden. Man muss das wohlgewaschene *Ulm* mit schwa-

*) Wenn man Schwefelsäure angewandt hat, welche nicht destillirt war, oder Zucker, welcher Kalk enthielt, so enthält die in Kali unlösliche Substanz schwefelsaures Bleioxyd oder schwefelsauren Kalk, welche 1—1½ p. C. betragen können.

cher Chlorwasserstoffsäure behandeln und wiederum waschen. Was jetzt zurückbleibt, ist vollständig unlöslich in Wasser und erscheint als ein Pulver von kastanienbrauner Farbe.

Die in Kali gelöste Substanz kann daraus durch eine Säure niedergeschlagen werden. Die Eigenschaft derselben, Ammoniak mit grosser Hartnäckigkeit zurückzuhalten, giebt dem Kali oder dem Natron den Vorzug vor jenem, um das Ulmin von der Ulminsäure zu trennen. Aus der Kalilauge, welche eine tief blutrothe Farbe besitzt, z. B. durch Schwefelsäure niedergeschlagen, erscheint die Substanz in Gestalt einer bräunlichen Gallerte, welche sich augenblicklich in dem Waschwasser auflöst, wenn es anfängt, rein hindurchzugehen. Die organische Substanz ist vollkommen in Wasser auflöslich, aber unlöslich in schwefelsaurem Kali oder saurem Wasser. Die zuerst abfiltrirte Flüssigkeit ist daher ungefärbt. Wenn man sie lange Zeit auswäscht, selbst bis das Wasser stark durch aufgelöste Ulminsäure gefärbt hindurchgeht, hält sie dennoch gewöhnlich eine wägbare Menge Kali zurück.

Diese beiden Ulminsubstanzen sind absolut dieselben, man mag Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure angewandt haben, um den Zucker zu zersetzen.

Bei einer Temperatur von 130° beraubt man sie des anhängenden Wassers, wenn man einen trocknen Luftstrom darüber fortleitet. Aber ausser dem Wasser hängt eine mehr oder weniger grosse Menge Ameisensäure an, welche sich während des Processes bildet. Erst bei 165° wird alle Ameisensäure ausgetrieben. In den folgenden Versuchen wurden die Substanzen dieser Temperatur unterworfen; die anderen constituirenden Stoffe sind bei 140° getrocknet, und zwar alle im trocknen Luftstrome.

Die Ulminsäure bildet Salze in veränderlichen Verhältnissen. Eine neutrale ammoniakalische Auflösung, durch eine neutrale Metalllösung niedergeschlagen, bringt gewöhnlich ein Doppelsalz des Metalloxyds und des Ammoniaks hervor.

Die Salze der Ulminsäure verlieren das Wasser bei einer niedrigeren Temperatur als die freie Säure. Die letztere besteht, bei 195° getrocknet, aus $C_{10}H_{28}O_{12}$, während die Salze schon bei 140° die wasserfreie Säure enthalten. Das Ulmin kann nur

unter 140° entwässert werden, ohne sich zu zersetzen. Es besteht dann aus $C_{40}H_{32}O_{12}$.

Durch starkes Trocknen wird die Ulminsäure zum Theil unlöslich in Wasser und Alkalien.

1) *Ulm in und Ulminsäure.*

Die Substanzen wurden durch Zersetzung des Zuckers bei 80° durch Chlorwasserstoffsäure erhalten. Es wurde 1 Theil Säure auf 40 Th. Wasser und 12 Th. Zucker angewandt.

A. *Rohe Substanz*, bei 165° getrocknet.

0,437 gaben 1,032 C̄ und 0,169 H̄.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	65,30	40	65,65
Wasserstoff	4,30	32	4,28
Sauerstoff	30,40	14	30,07.

Dieselbe Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd und chlor-saurem Kali in das Ende der Röhre gebracht und zerlegt, gab:

0,351 Substanz, 0,815 C̄ und 0,136 H̄.

Kohlenstoff	64,20
Wasserstoff	4,30
Sauerstoff	31,50.

Der Unterschied zwischen dem ersten und letzten Resultate kann nur der Schwierigkeit zugeschrieben werden, mit welcher die letzten Theilchen des Kohlenstoffes verbrennen, welche im dem geschmolzenen chromsauren Bleioxyd eingeschlossen sind, da ihnen das Sauerstoffgas nicht zugänglich ist, während sie bei Anwendung von Kupferoxyd leicht dadurch verbrannt werden können.

B. *Ulminsaures Silberoxyd-Ammoniak.*

Die vorige Substanz wurde mit Ammoniak behandelt; die Flüssigkeit wurde abgedampft, bis sie neutral geworden war, dann wieder in Wasser aufgelöst und durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt. Man erhielt ein dunkelbraunes Salz, welches gewaschen und bei 140° getrocknet wurde. Mit Kali behandelt, lieferte es Ammoniak.

0,222 gaben 0,030 Silber,

0,588 — 1,214 C̄ und 0,191 H̄,

1,364 —

96,5 C. C. M. bei 11,5° T. 757,7 Mm. vor dem Versuche,
115 — — 14° — 757,25 — nach — —

	Def.	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,09	40	57,48
Wasserstoff	3,61	32	3,75
Stickstoff	1,59	1	1,66
Sauerstoff	23,19	12,5	23,49
Silberoxyd	11,52	0,5	13,62.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:



Die rohe Substanz A wurde lange Zeit mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis sich nichts mehr in Ammoniak auflöste. Die Substanz war noch kastanienbraun; sie wurde gewaschen und bei 140° getrocknet.

0,265 Substanz gaben 0,624 $\ddot{\text{C}}$ und 0,103 $\dot{\text{H}}$.

Kohlenstoff	65,11
Wasserstoff	4,32
Sauerstoff	30,57.

Es ist also noch $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$. Die stärkere Säure hat also bei der Siedehitze Alles in Umin verwandelt, oder in die in Wasser und Alkalien unlösliche Substanz.

2) Umin und Uminsäure,

erhalten durch gelindes Sieden von 100 Th. Zucker mit 300 Th. Wasser und 10 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure.

A. Rohe Substanz bei 165° .

0,602 Substanz gaben 1,409 $\ddot{\text{C}}$ und 0,244 $\dot{\text{H}}$.

Kohlenstoff	64,72
Wasserstoff	4,50
Sauerstoff	30,78.

Es ist diess dasselbe Resultat, welches Hr. Stein bei seinen Versuchen erhielt. Vielleicht war der Stoff noch nicht ganz trocken.

B. Uminsäures Ammoniak bei 140° .

Die vorige Substanz wurde mit Ammoniak behandelt, die Lösung bis zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 140° getrocknet.

I. 0,303 Substanz gaben 0,710 $\ddot{\text{C}}$ und 0,138 $\dot{\text{H}}$.

II. 0,436 — — 1,024 $\ddot{\text{C}}$ und 0,200 $\dot{\text{H}}$,

0,876 — — 84,5 C.C.M. 12° T. 754,5 Mm.
vor dem Versuche,

112 C. C. M. 9° T. 757,9 Mm. nach dem Versuche.

	I.	II.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,75	64,93	40	64,23
Wasserstoff	5,06	5,09	36	4,74
Stickstoff	3,97		2	3,72
Sauerstoff	26,22		13	27,31.

Dieses Salz ist also zusammengesetzt aus $C_{40}H_{28}O_{12} + N_2H_6, H_2O$. Bei 190° verliert die Verbindung Wasser und Ammoniak und zersetzt sich über 195°, indem sie Essigsäure liefert.

2,158 des Salzes, bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, verloren bei 140° 0,173 oder 8 p.C. Wasser. Es ist diess die Hälfte des Wassers, welches das huminsäure Ammoniak des schwarzen Torfes giebt, und fast genau dieselbe Menge, welche die Huminsäure des braunen Torfes liefert.

C. *Ulminsaures Silberoxyd - Ammoniak* bei 140°.

Das vorige neutrale Ammoniaksalz wurde durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen.

0,348 Substanz gaben 0,044 Silber,

0,691 — — — 1,443 C̄ und 0,241 H̄.

Kaustisches Kali entwickelte Ammoniak.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	57,89	40	57,48
Wasserstoff	3,90	32	3,75
Stickstoff		1	1,66
Sauerstoff		12,5	23,49
Silberoxyd	13,59	0,5	13,62

= 2(C₄₀H₂₈O₁₂) + N₂H₆, H₂O + Ag O.

D. *Ulminsaures Bleioxyd - Ammoniak* bei 140°.

In dieselbe Auflösung des Ammoniaksalzes, welche das vorige Doppelsalz erzeugte, wurde neutrales essigsäures Bleioxyd eingetrüpfelt. Der gebildete Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet, hatte jedoch eine von dem vorigen Salze verschiedene Zusammensetzung. Kali entwickelte daraus Ammoniak, doch ist die Menge desselben nicht bestimmt. Man weiss, dass die Bestimmung des Stickstoffes nicht so genau ist, dass man sie als Controlle für die anderen Elemente anwenden könnte, wenn seine Menge so sehr gering ist.

212 Mulder, üb. die Humussubstanzen.

0,518	Substanz	gaben	0,092	Bleioxyd,
0,618	—	—	1,230	Ö und 0,208 H.
			Kohlenstoff	55,03
			Wasserstoff	3,74
			Stickstoff	} 23,47
			Sauerstoff	
			Bleioxyd	17,76.

Es würde unnütz sein, die Zusammensetzung dieses Salzes zu berechnen und die Verschiedenheit von den vorhergehenden und folgenden anzugeben.

E. *Freie Ulminsäure*, bei 195° getrocknet.

Die rohe Substanz A wurde mit kaustischer Kalilauge behandelt, die filtrirte Auflösung durch Schwefelsäure im Ueberschusse niedergeschlagen und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Von 140—170° entwickelte sich kein Wasser; bei dieser Temperatur zeigte sich jedoch eine neue Menge. Bei 195° erschien keins mehr; über dieser Temperatur wurde Essigsäure gebildet, und zwar immer mehr, je mehr die Temperatur stieg.

0,215 Substanz gaben 0,010 Asche. Das lange fortgesetzte Waschen lässt daher noch eine grosse Quantität des Kali's darin zurück. Eine Digestion der gepulverten Substanz mit schwacher Chlorwasserstoffsäure lieferte sie fast völlig rein, wenigstens ist die zurückbleibende unorganische Substanz nicht mehr wägbare.

0,531 reine Substanz lieferten, bei 195° getrocknet:

1,324 Ö und 0,202 H.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	68,95	40	68,98
Wasserstoff	4,23	28	3,94
Sauerstoff	26,82	12	27,08.

Bei 195° hat also die Ulminsäure dieselbe Zusammensetzung wie die in den Salzen enthaltene bei 140°. Die rohe Substanz A, welche bei 140° aus $C_{40}H_{32}O_{14}$ besteht und welche aus Ulmin und freier Ulminsäure gebildet ist, würde also sowohl für das Ulmin als für die Ulminsäure bei 140° die Zusammensetzung $C_{40}H_{32}O_{14}$ geben.

F. *Ulm*in bei 140°.

Die Substanz, welche zurückblieb, als die rohe Substanz

A in Ammoniak gelöst wurde, ward mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, um das anhängende Ammoniak zu entfernen, sodann mit Wasser gewaschen und im Marienbade getrocknet.

1,796 bei der gewöhnlichen Temperatur gaben bei 100° 0,142 \dot{H} , bei 120° 0,017, bei 140° noch 0,007, im Ganzen also bei 140° 0,166 = 9,2 p. C. Ueber 140° giebt die Substanz saures Wasser, welches Essigsäure enthält. Ich analysirte die bei 140° getrocknete Verbindung.

	I. 0,359	gaben	0,846 \ddot{C}	und	0,146 \dot{H} .
	II. 0,420	—	0,997	—	0,171 —
	III. 0,360	—	0,852	—	0,142 —
	I.		II.		III.
Kohlenstoff	65,27		65,64		65,44
Wasserstoff	4,52		4,50		4,38
Sauerstoff	30,21		29,86		30,18
				At.	Ber.
				40	65,65
				32	4,28
				14	30,07.

Es ist diess dieselbe Zusammensetzung, welche die rohe Substanz zeigt. Die Berechnung, welche ich annehme, um die Zusammensetzung der Ulminsäure darzustellen, gründet sich auf die Zusammensetzung des ulminsäuren Ammoniaks und des Silberoxyd-Ammoniaks; die des Ulmins kann nicht festgesetzt werden, da es keine Verbindungen liefert, aus denen das Atomgewicht bestimmt werden kann. Das Atomgewicht des Ulmins kann daher ein Multiplum oder Submultiplum des hier angenommenen sein.

Es war interessant, mit noch mehr Sorgfalt das Atomgewicht der Säuren zu untersuchen. Ich löste deshalb Ulminsäure, durch Schwefelsäure aus Zucker erhalten, in reinem Kali auf, neutralisirte die Lösung durch Essigsäure, theilte sie in drei Partien und schlug sie durch schwefelsaures Kupferoxyd, neutrales essigsäures Bleioxyd und Chlorbaryum nieder. Die beiden ersten Niederschläge lassen sich mischen, ohne ein gefärbtes Waschwasser zu liefern. Das Barytsalz giebt vom Anfange an eine braune Flüssigkeit; es wurde daher ausgepresst und, wie die anderen, bei 140° getrocknet.

Nach der Formel $C_{40}H_{28}O_{12}$ ist das Atomgewicht der Ulminsäure = 4432,19.

Ulminsäurer Baryt. 0,488 gaben 0,101 schwefelsaure Baryterde oder 0,0663 Baryt.

Baryt 13,59

Ulminsäure 86,41.

Atomgew. der Säure darnach = 6,086.

Ulminsäures Bleioxyd. 0,777 gaben 0,241 Bleioxyd.

Bleioxyd 31,02

Ulminsäure 68,98.

Atomgew. der Säure darnach = 3102.

Ulminsäures Kupferoxyd. 0,510 gaben 0,052 Oxyd.

Kupferoxyd 10,20

Ulminsäure 89,80.

Atomgew. der Säure darnach = 4335.

Dieselbe Auflösung des neutralen ulminsäuren Kali's giebt also mit neutralen Salzen verschiedene Verbindungen. Das ulminsäure Kupferoxyd ist das einzige neutrale Salz, welches daraus entstand. Das Barytsalz enthält 2 At. Basis und 3 At. Säure, das Bleisalz 4 At. Basis und 3 At. Säure.

Eine andre neutrale Auflösung eines *ulminsäuren Kali's* wurde bis zur Trockne abgedampft und bei 140° getrocknet; 0,333 des Salzes gaben 0,074 schwefelsaures Kali.

Kali 12,31

Ulminsäure 87,69.

Atomgew. der Säure daraus = 4187.

Das Salz besteht also aus 1 At. Ulminsäure und 1 At. Kali.

Das hier gefundene Atomgew. ist dem von Malaguti aufgefundenen ziemlich nahe, d. h. = 4062,84 zu 4146,7. Es scheint indessen, dass Malaguti die Formel $C_{30}H_{30}O_{15}$ aus einer nicht völlig trocknen Substanz abgeleitet hat.

Gewöhnlich findet man das Atomgew. der Ulminsäure ein wenig niedriger als es sein müsste, wenn man Kali zur Sättigung angewendet hat. Die Farbe der Lösung macht es unmöglich, den neutralen Zustand des Salzes zu entdecken, und da die Farbe in's Braunrothe sich zieht, so fügt man ohne Zweifel meist etwas Kali zu viel hinzu. Die Ammoniaksalze, welche oben untersucht worden sind, gaben das Atomgewicht viel genauer, da der Ueberschuss des Ammoniaks bei dem Abdampfen entweicht.

II. Humin und Huminsäure, durch die Wirkung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Zucker erzeugt.

Es ist ziemlich schwierig, vermittelst einer verdünnten Säure

aus Zucker Humin und reine Huminsäure zu erhalten. Gewöhnlich erhält man selbst bei langem und starkem Sieden Substanzen, die zwar schwärzer als Ulmin und Ulminsäure, aber sehr selten von dieser frei sind. Je nachdem die Luft ungehinderter Zutritt hat, verlieren die braunen Substanzen Wasserstoff und ersetzen ihn durch Sauerstoff, so dass $C_{40}H_{32}O_{14}$ sich in $C_{40}H_{30}O_{15}$ umwandelt. Diese Umwandlung erfolgt besonders durch eine stärkere Säure, wie wir es in der Folge sehen werden.

Die allgemeinen Bemerkungen, welche ich über die Verfahrungsarten zur Darstellung der ulminsäuren Salze, der Ulminsäure und des Ulmins im ganz reinen Zustande gemacht habe, lassen sich übrigens auch auf die Huminsubstanzen anwenden.

1) *Ulmin und Huminsäure.*

8 Th. Zucker wurden mit 2 Th. starker Chlorwasserstoffsäure und 20 Th. Wasser ziemlich stark gekocht. Die Substanz wurde gewaschen und bei 165° getrocknet.

A. *Rohe Substanz* bei 165° .

0,514 Substanz gaben 1,215 CO_2 und 0,205 Wasser,
 0,461 — — — — 0,180 —

	I.	II.
Kohlenstoff	65,36	
Wasserstoff	4,43	4,33
Sauerstoff	30,21.	

Auch diese Substanz kommt der Formel $C_{40}H_{32}O_{14}$ nahe.

B. *Ulminsäures Ammoniak* bei 140° .

Die rohe Substanz wurde mit Ammoniak behandelt. Es bildete sich eine fast ganz schwarze Auflösung. Sie wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand bei 130° getrocknet. Aetzkali entwickelte daraus Ammoniak.

0,419 Substanz gaben 0,984 CO_2 und 0,171 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,94	40	64,58
Wasserstoff	4,53	32	4,22
Stickstoff		2	3,74
Sauerstoff		13	27,46.

Die Farbe der ammoniakalischen Lösung, so wie der Was-

serstoffgehalt des Salzes, zeigten eine von der Ulminsäure verschiedene organische Substanz an. Die Zusammensetzung dieses huminsäuren Ammoniaks ist daher $C_{20}H_{24}O_{12} + N_2H_6, H_2O$. Die Huminsäure enthält daher Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, während die Ulminsäure 4 At. Wasserstoff mehr enthält.

C. *Huminsaures Silberoxyd* bei 100°.

Das vorige Salz wurde nach dem Auflösen in Wasser durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und bei 100° getrocknet. Er enthält bei dieser Temperatur noch 3 At. Wasser.

0,223	Substanz	gaben	0,048	Silber,	
0,743	—	—	1,318	C O ₂ und 0,216 Wasser.	
			Gef.	At.	Ber.
	Kohlenstoff		49,05	40	49,36
	Wasserstoff		3,23	30	3,02
	Sauerstoff		24,58	15	24,21
	Silberoxyd		23,14	1	23,41.

0,322 dieses Salzes bei 100° verloren bei 140° 0,022 Wasser oder 3 Atome.

Das Silbersalz allein, obwohl es aus einer ammoniakalischen Lösung gefällt worden war, enthielt kein Ammoniak, welches ich bei allen meinen Versuchen erhalten konnte. Vielleicht war das Trocknen des huminsäuren Ammoniaks bei 140°, welches nachher wieder in Wasser aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde, die Ursache davon.

D. *In Ammoniak unlösliche Substanz* bei 160°.

Was im Ammoniak unlöslich zurückblieb, machte den grössten Theil der rohen Substanz aus. Sie hatte eine dunkelbraune Farbe. Sie wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, gewaschen und bei 160° getrocknet. Von 140—160° entwickelte sich etwas durch Essigsäure angesäuertes Wasser. Dieses Product konnte daher nicht als reiner Körper betrachtet werden. Ich gebe aber die Resultate der Analyse, um zu beweisen, dass, wenn man das Ulmin oder das Humin bei einer Temperatur etwas über 140° trocknet, sich noch vorzugsweise Wasser entwickelt.

0,439 Substanz gaben 1,059 C O₂ und 0,174 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	66,71	40	66,46
Wasserstoff	4,40	31	4,20
Sauerstoff	28,89	13,5	29,34,

oder $C_{40}H_{28}O_{12} + 1\frac{1}{2}$ Wasser.

Aus diesen Resultaten erhellt, dass das Sieden und die stärkere Säure nicht im Stande waren, Ulmin in Humin umzuwandeln, dass aber die Ulminsäure, welche sich im Anfange der Operation bildete, sich in Huminsäure umgewandelt hat.

2) Humin und Ulminsäure.

Sie wurden durch Kochen von 100 Th. Zucker mit 200 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure erhalten. Die rohe Substanz wurde nach gehörigem Waschen mit Kalilauge behandelt; die Auflösung gab nach dem Filtriren und Fällern durch Schwefelsäure eine braune schwärzliche Gallerte, welche gewaschen und bei 140° getrocknet wurde.

A. In Kali lösliche Substanz.

0,404 Substanz gaben 0,004 Asche.

I. 0,556 Substanz oder 0,550 reine Substanz gaben
1,258 CO₂ und 0,228 Wasser.

II. 0,358 Substanz oder 0,354 reine Substanz gaben
0,816 CO₂ und 0,139 Wasser.

III. 0,423 Substanz oder 0,419 reine Substanz gaben
0,970 CO₂ und 0,166 Wasser.

	I. *)	II.	III.	At.	Ber.
Kohlenstoff	63,25	63,80	64,01	40	64,14
Wasserstoff	4,61	4,38	4,40	34	4,45
Sauerstoff	32,14	31,82	31,59	15	31,41.

Die angegebene Formel, welche die Resultate am besten ausdrückt, zeigt ein Gemenge aus einigen Substanzen an.

B. In Ammoniak lösliche Substanz bei 140°.

Das Ammoniak, womit ich die letztere Substanz behandelte, löste sie nicht ganz auf. Sie liess eine röthliche Gallerte zurück, welche darin unlöslich war. Die braune Lösung wurde abgedampft und bei 140° getrocknet.

*) Die Substanz I. war wahrscheinlich nicht gehörig trocken.

218 Mulder, üb. die Humussubstanzen.

0,408 Substanz gaben 0,945 CO₂ und 0,173 Wasser.

Sie gab bei der Behandlung mit Kali Ammoniak.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,04	40	64,23
Wasserstoff	4,71	36	4,74
Stickstoff		2	3,72
Sauerstoff		13	27,31.

Es ist daher auch ein ulminsäures Ammoniak.

C. *Röthliche, in Kali lösliche, in Ammoniak unlösliche gallertartige Substanz* bei 140°.

0,339 Substanz gaben 0,805 C O₂ und 0,130 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	65,66	40	65,65
Wasserstoff	4,26	32	4,28
Sauerstoff	30,08	14	30,07.

Die letztere Substanz ist daher auf dieselbe Weise zusammengesetzt wie die aus dem Ulmin oder der Ulminsäure entstehende.

Vergleicht man die Resultate der durch Ammoniak abgetrennten Producte mit der Zusammensetzung der gemischten Substanz C₄₀H₃₄O₁₅, so folgt, dass die in Kali aufgelöste Substanz bei 140° mehr Wasser zurückhielt als die Ulminsäure, wenn sie rein und mit Sorgfalt bereitet ist, d. h. bei Digestionswärme und durch eine sehr verdünnte Säure (s. oben). In allen Fällen bildete sich auch Ulminsäure. Dasselbe Resultat erhielt Stein.

D. *Humin*.

Was sich von der rohen Substanz in dem Kali nicht aufgelöst hatte, war nach gehörigem Waschen völlig schwarz. Diese Substanz gab nach dem Trocknen bei 140° auf 0,360 Substanz 0,842 CO₂ und 0,140 Wasser.

	Gef.	At.	Ber.
Kohlenstoff	64,67	40	64,44
Wasserstoff	4,32	30	3,94
Sauerstoff	31,01	15	31,62.

Diess ist die einzige in einem Alkali unlösliche Substanz, in der Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse sich befinden, worin sie Wasser bilden, welche ich bei meiner ganzen Arbeit bei Behandlung des Zuckers mit einer verdünnten Säure erhalten konnte. Auch übersteigt die Wasserstoffmenge die in

der Formel angegebene um mehr, als ich es gewöhnlich bei meinen Versuchen fand.

Es scheint mir daher ziemlich erwiesen zu sein, dass man vier Körper unterscheiden muss, welche aus der Wirkung der Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Zucker entstehen, nämlich zwei braune Körper, von denen der eine $C_{40}H_{32}O_{14}$ unlöslich, der andere $C_{40}H_{28}O_{12}$ löslich ist, und zwei schwarze Körper, von denen der eine $C_{40}H_{30}O_{15}$ unlöslich, der andere $C_{40}H_{24}O_{12}$ löslich ist; dass ferner die braunen Körper durch eine verdünnte Säure und bei der Digestionswärme erhalten werden, die schwarzen dagegen sehr schwierig sich bereiten lassen; dass man endlich gewöhnlich ein Gemenge entweder von Ulmin mit Huminsäure, oder von Ulminsäure mit Humin beim Kochen der Substanzen mit der Säure erhält. Wir werden weiter unten sehen, dass es ein zuverlässiges Mittel giebt, Ulmin und Ulminsäure, beide künstlich erzeugt, in Humin und Huminsäure umzuwandeln.

III. Wirkung einer Säure auf Zucker und die daraus entstehenden Producte.

Bei der Behandlung des Zuckers mit einer verdünnten Säure in einem flachen Gefäss, so dass die Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat, färbt sich dieselbe eher und giebt einen reichlicheren Absatz, als wenn man sich eines Ballons, oder einer Retorte, oder irgend eines andern Gefässes bedient, worin sich die Luft nicht erneuern kann. Durch Kochen zeigen sich die Ulmin- und Huminsubstanzen eher als durch Digeriren (selbst bei Anwendung einer stärkern Säure), vorzüglich die schwarze, an Sauerstoff reichere Substanz. Die schwarze Substanz zeigt sich immer auf der Oberfläche, während die braune Substanz in der ganzen Masse entsteht.

Während der in einer Retorte vorgenommenen Operation destillirt, sobald die Ulmin- oder Huminsubstanzen sich in der Flüssigkeit zeigen, eine angesäuerte Flüssigkeit über, welche nach dem Sättigen mit Baryt, dem Kochen und Filtriren das salpetersaure Silberoxyd beim Sieden schwärzt und daraus metallisches Silber abscheidet. Man erhält auf diese Weise eine grosse Menge Ameisensäure, wie Malaguti angegeben hat. Ein Theil dieser Säure hängt jedoch den neu gebildeten Ulmin-

und Huminproducten so fest an, dass verdünnte Alkalien sie nicht davon abscheiden können.

Es fragt sich, ob die atmosphärische Luft einen unvermeidlichen Einfluss auf die Bildung der Humin- oder Ulminsubstanzen hat.

Um diese Frage beantworten zu können, behandelte ich Zucker mit verdünnter Schwefelsäure im luftleeren Raume. Das Gemenge bestand aus 100 Th. Zucker, 300 Th. Wasser und 20 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure. Ich bediente mich dabei eines Destillirapparates. Das über der Lampe gehörig unterhaltene Sieden wurde fortgesetzt, bis das Wasser verdampft war und ein dicker Sirup zurückblieb, welcher sich aufblähte und die ganze Retorte anfüllte. Die Flüssigkeit blieb klar und farblos. Es bildete sich keine Humin- und Ulminsubstanz. Sobald das Wasser sich in Dampf verwandelt hatte und nur ein dicker Sirup zurückblieb, mit Schwefelsäure gemengt, färbte sich dieses Gemenge rothbraun, ohne jedoch die geringsten Spuren von Humin- oder Ulminsubstanz zu geben. Während der ganzen Operation entwickelte sich kein Gas. Der Apparat war völlig luftleer geblieben.

Aus diesem Versuche erhellte, dass sich im luftleeren Raume weder Humin- noch Ulminsubstanz in der Flüssigkeit bildet.

Ich wiederholte denselben Versuch bei der stärksten Hitze, welche man unter diesen Umständen erhalten kann, so dass die Masse heftig in der Retorte aufstieg. Das Wasser ging über und das Gemenge von Zucker und Schwefelsäure mit Wasser hatte eine Sirupsconsistenz angenommen, ohne die geringsten Spuren von Humin- oder Ulminsubstanz zu zeigen. Es war hell und durchsichtig, aber rothbraun gefärbt. An den Wänden der Retorte über der Oberfläche des Sirups hatten sich einige Theilchen des Gemenges, welche schwarz wurden, durch das Aufblähen der Masse angelegt. Die sehr concentrirte Säure hatte den Zucker, welcher sich an den Wänden der Retorte ausgebreitet hatte, angegriffen.

Der helle und durchsichtige Sirup, welcher nichts von dieser Substanz enthielt, wurde bei Seite gesetzt. Von der innern Fläche der Retorte wurden 0,524 einer schwarzen Substanz

abgelöst. Bei dem Versuche wurden 100 Gr. Zucker, mit 300 Gr. Wasser und 20 Gr. Schwefelsäure gemengt, angewandt.

Die schwarze Substanz war nach dem Waschen durchaus nicht in den Alkalien löslich und gab darin nicht einmal Spuren von schwarzer Farbe. Jedoch war es Humin oder wenigstens eine Substanz, welche fast dieselbe Zusammensetzung wie dieses besitzt.

0,488 Substanz gaben bei 150° 1,124 CO₂ und 0,188 Wasser.

Kohlenstoff	63,70
Wasserstoff	4,28
Sauerstoff	32,05.

Es folgt daher auch daraus, dass während der Wirkung einer verdünnten Säure auf Zucker im luftleeren Raume sich weder Ulmin- noch Huminsubstanz bildet, dass aber eine starke Säure einen geringen Theil einer schwarzen Substanz erzeugt, welche der Zusammensetzung des Humins nahe kommt, wenn die Säure im luftleeren Raume auf Zucker reagirt.

Es bleiben noch zwei Umstände zu erwägen übrig. Im luftleeren Raume erreicht die Temperatur des siedenden Gemenges den Grad nicht, welchen sie unter dem Luftdrucke erreicht. Der Temperaturunterschied kann die Bildung der Ulmin- oder Huminsubstanzen im luftleeren Raume hindern. Andererseits könnte eine längere Behandlung, welche bei den beiden angegebenen Versuchen nicht angewandt wurde, dieselben vielleicht eben so gut im luftleeren Raume wie in der Luft erzeugen.

Hinsichtlich des ersten Umstandes bemerke ich, dass ein Gemenge von 100 Th. Zucker, 300 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure schon in der Luft einen Absatz von Ulminsubstanzen bei 80° in einer halben Stunde giebt, während ein Gemenge von gleichen Theilen Zucker, Säure und Wasser sie bei 70° sogleich erzeugt. Der dicke Sirup befand sich daher im luftleeren Raume unter Umständen, welche sie erzeugen konnten und doch nicht erzeugt haben. Jedoch ist zuweilen ein Unterschied zu bemerken. Der einige Zeit im luftleeren Raume mit einer Säure gekochte Zucker erfordert eine stärkere Säure und eine höhere Temperatur, um diese Huminsubstanzen zu erzeugen. Der Versuch ist daher nicht ganz vergleichbar.

Um die zweite Frage zu beantworten, kochte ich 50 Gr. Zucker, 150 Gr. Wasser und 20 Gr. Schwefelsäure in einer mit einem Recipienten versehenen Retorte. Als der Apparat ganz luftleer gemacht worden war, brachte ich den Recipienten, welcher an den Hals der Retorte befestigt war, unter einem Winkel von 45° an. Das Sieden wurde begonnen und die sich bildenden Dämpfe verdichtet, so dass das Wasser beständig in die Retorte zurückfiel. Das Sieden wurde über der Lampe so stark als möglich unterhalten. Die Temperatur war stets von $74-76^\circ$.

Nach vierstündigem Sieden war die Flüssigkeit noch völlig farblos. Nach dieser Zeit färbte sie sich etwas, es wurde aber kein Absatz bemerkt. Nach einem Sieden von $15\frac{1}{2}$ Stunden war die Farbe des Gemenges fahlgelb. Es hatte sich eine geringe Menge eines fahlgelben Pulvers abgesetzt, sie betrug aber nur 0,009.

Derselbe Versuch wurde bei Luftzutritt wiederholt, wobei sich die Flüssigkeit bei 72° nach 10 Minuten citronengelb färbte, während nach einer Reaction von einer halben Stunde die ersten Spuren von Ulmin und Ulminsäure bemerkt wurden, welche immer mehr zunahmen. Ich schliesse daraus, dass der Sauerstoff der Luft, welcher zur Bildung der Huminsäure und des Humins unerlässlich ist, in der That die Bildung der Ulminsubstanzen befördert.

Indessen bilden sich diese Körper ohne Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft bei einer höhern Temperatur.

Nimmt man den Versuch mit dem letztern Gemenge in einer Atmosphäre von Stickstoff vor, so färbt sich die Flüssigkeit bald, je nach dem Maasse, dass die Temperatur steigt. Unter dem Siedepuncte setzen sich schon Flocken von Ulminsubstanzen ab. Obgleich aber das Sieden einige Stunden fortgesetzt wurde (indem das Wasser unaufhörlich in die Masse zurückfiel), so konnte ich doch weder Huminsäure noch Humin erzeugen. Die Masse hatte eine dunkelbraune Farbe und bestand aus $C_{40}H_{28}O_{12}$ und $C_{40}H_{32}O_{14}$, während dieselbe Substanz beim Sieden in der Luft sich in $C_{40}H_{30}O_{15}$ und $C_{40}H_{24}O_{12}$ umwandelte; wobei sie schwarz wurde.

Die Mitwirkung des Sauerstoffes ist daher unerlässlich zur

Erzeugung der Huminsubstanzen durch eine auf den Zucker reagirende verdünnte Säure.

Die in einer Atmosphäre von Stickstoff während der Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker destillirte Flüssigkeit enthält Ameisensäure. Diess ist daher ein wirkliches Zersetzungsproduct des Zuckers durch die Säure. Derselbe Versuch, in einer Atmosphäre von Wasserstoff wiederholt, gab auch Ulmin, Ulminsäure und Ameisensäure. Die Ameisensäure entwickelt sich, sobald sich die Ulminsubstanzen zu bilden anfangen, und sie destillirt über, je nach dem Maasse, dass die Operation fort-dauert. Ein anderer Theil der Ameisensäure hängt sich an die Ulminsubstanzen selbst an. Die Ameisensäure ist daher ein wirkliches Product von der Wirkung einer Säure auf Zucker ohne die Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft. Ich destillirte auf diese Weise in Wasserstoff selbst eine grosse Menge von Ameisensäure über.

Die zuckerige Substanz, welche im luftleeren Raume mit Schwefelsäure kochte, besitzt eine ganz andere Beschaffenheit als die, welche man erhält, wenn man diese Operation bei Luft-zutritt vornimmt. Die erstere enthält keinen rothbraunen sau- ren Körper, welchen ich weiter unten beschreiben will und der sich in dem beim Luftzutritte mit einer Säure behandelten Zucker befindet.

Eine allgemeine Bemerkung geht aus den beobachteten Thatsachen hervor. Die Pflanzenfaser und mehrere andere Sub- stanzen verwandeln sich beim Faulen in einen braunen Körper, welcher sich immer dunkler färbt. Diess ist die Umwandlung des Ulmins und der Ulminsäure in Humin und Huminsäure. Die Wirkung einer Säure auf Zucker scheint also in dieser Bezie- hung einerlei zu sein mit den Umwandlungen, welche mehrere Körper bei der Fäulniss erleiden.

Der braune Körper, welchen man in der Dammerde fin- det, wandelt sich in eine schwarze Substanz um, wenn man ihn der Feuchtigkeit und dem Zutritte der Luft aussetzt. Die im Herbste abfallenden Blätter werden braun und wandeln sich immer mehr in eine schwarze Substanz um. Der Zutritt der Luft tauscht H_2 gegen O um, es bildet sich $C_{40}H_{32}O_{14}$ unter dem Einflusse von O_2 , $C_{40}H_{30}O_{13} + H$. Der braune Torf, wel-

cher sich in dicken Lagern über dem Erdboden vorfindet, behält seine Farbe, während sein mit der Dammerde gemengtes Pulver bald schwarz wird. Der Schlamm, welchen man vom Boden unserer Seen sammelt, giebt sogleich einen schwarzen Torf. Die im Wasser aufgelöste Luft hat seit langer Zeit das Ulmin in Humin und die Ulminsäure in Huminsäure umgewandelt.

Endlich wendet man die Erde um, man macht Löcher, in die man Bäume pflanzen will, und setzt die Bestandtheile des Bodens lange der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft aus.

Alle diese hinlänglich bekannten Thatsachen zeigen eine Absorption von Sauerstoff an, die den weiter oben mitgetheilten Versuchen zufolge mit der Bildung des Ulmins und der Ulminsäure vermittelt des Zuckers und einer verdünnten Säure zusammenfallen, so wie mit der Umwandlung dieser Substanzen in Humin und Huminsäure vermittelt des Sauerstoffes der Luft (s. weiter unten).

Die relativen Mengen von Ulmin und Ulminsäure, welche sich bei der Einwirkung einer Säure auf Zucker bilden, sind veränderlich, eben so wie die des Humins und der Huminsäure, welche sich unter anderen Umständen bilden. Bei der Temperatur von 80° und durch eine verdünnte Säure bildet sich nicht die geringste Menge von Huminsäure oder Humin; es bildet sich aber eben sowohl Ulmin wie Ulminsäure, während diese beiden Körper, sobald sie sich gebildet haben, sich bei Luftzutritt durch eine stärkere Säure und durch Sieden in Huminsäure und Humin umwandeln.

Wir sahen weiter oben, dass das Ulmin und das Humin sich von der Ulminsäure und der Huminsäure, die sich beide mit Basen verbinden, durch ein verschiedenes Vermögen, Wasser zurückzuhalten, unterscheiden. Dieser Unterschied zeigt sich besonders bei der Behandlung der rohen Substanz mit Alkalien.

Beim Waschen der rohen Substanz löst sie sich in dem Wasser auf, sobald das Waschwasser anfängt, rein durch das Filter zu gehen. Es löst sich aber nur sehr wenig von der Substanz selbst bei einem langen Waschen auf. Was unlöslich ist, wird zum Theil in dem Wasser löslich, wenn man die gewaschene Substanz mit einem Alkali behandelt und die Auflösung fällt. Die Gallerte geht durch das Filter, wenn die überschüs-

sige Säure durchgegangen ist und das Waschwasser reines Wasser wird. Alsdann färbt die Substanz das Wasser dunkler und löst sich leichter auf.

Was in dem schwächeren Alkali unlöslich geblieben ist, löst sich noch zum Theil in einem concentrirteren Alkali auf.

Auf diese Weise verwandelt man in der That Humin in Huminsäure und Ulmin in Ulminsäure.

Diese Eigenschaft ist besonders bei dem Torfe merkwürdig, sowohl bei dem schwarzen als bei dem rothbraunen. Behandelt man das Pulver mit Wasser, so löst sich keine Huminsäure oder Ulminsäure auf. Anfangs färbt sich das Wasser kaum durch ein wenig darin zurückgehaltene Quellsatzsäure, bald aber geht es farblos durch.

Bei der Behandlung dieses gehörig gewaschenen Pulvers mit kohlenurem Natron erhält man eine stark gefärbte Lösung, aus der man durch eine verdünnte Säure eine Gallerte fällen kann. Diese Gallerte löst sich nach dem Sammeln auf einem Filter und dem Waschen in dem Waschwasser auf, sobald das Wasser rein durchgeht. Sie löst sich darin ganz auf.

Wenn man den in kohlenurem Alkalien unlöslichen Torf mit Aetzkali behandelt, so löst sich eine neue Menge derselben Substanz wie die vorige auf. Bei der wiederholten Behandlung mit einem stärkern Alkali löst sich immer dieselbe Menge von Huminsäure oder Ulminsäure auf.

Es folgt daraus, dass das Alkali das Ulmin wirklich in Ulminsäure umwandelt *).

Mag man jedoch Torf oder das Product der Einwirkung einer Säure auf Zucker anwenden, so bleibt immer ein Theil unlöslich. Der unlösliche Theil des Torfes ist ein Gemenge von mehreren Substanzen, welche bei der Elementaranalyse kein gutes Resultat geben könnten. Was aber von der schwarzen oder braunen rohen Substanz des Zuckers unlöslich bleibt, hat noch die Zusammensetzung der rohen Substanz selbst, wenn dieselbe durch eine gehörig geleitete Operation erhalten wurde.

*) Diese Umwandlung wurde einzig und allein der Zersetzung der unlöslichen huminsäuren Salze in huminsäures Natron oder huminsäures Kali zugeschrieben. Das Beispiel von der reinen Substanz des Zuckers steht damit in Widerspruch.

Eine stärkere Säure besitzt das Vermögen, die Huminsäure in Humin umzuwandeln. Diess ist daher eine Wirkung, die der, welche die Alkalien äussern, entgegengesetzt ist.

Ich kenne die Umstände nicht, welche bei der Behandlung des Zuckers mit den Säuren Ulmin und Ulminsäure erzeugen. Im Allgemeinen aber habe ich die Bemerkung gemacht, dass der in den Alkalien unlösliche Theil bei der rohen Ulminsubstanz geringer ist, als der der rohen Huminsubstanz. Die letztere besteht oft ganz daraus.

Die Menge der rohen Substanz, mag sie nun Ulmin oder Humin, oder aus beiden gemengt sein, welche man durch eine Säure aus Rohrzucker erhält, ist weit geringer als die, welche die Theorie angiebt und die bis jetzt angenommen wird. Ich will hier einige Versuche anführen, welche ich hinsichtlich dieses Gegenstandes angestellt habe.

1) Ich kochte 100 Gr. Zucker in einem in ein Sandbad gebrachten Recipienten mit 300 Gr. Wasser und 10 Gr. gewöhnlicher Schwefelsäure.

2) In dasselbe Bad brachte ich einen andren Recipienten von derselben Gestalt und mit einem eben so langen Hals, welcher 100 Gr. Zucker, 300 Gr. Wasser und 20 Gr. Säure enthielt.

3) Einen dritten mit denselben Mengen, aber mit 30 Gr. Säure angefüllten.

4) Endlich einen vierten mit demselben Gemenge, aber mit 40 Gr. Säure.

Diese vier Gemenge wurden vier Stunden gekocht und die Humin- und Ulminsubstanzen auf Filtern gesammelt. Sie wurden gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Mengen derselben waren folgende:

I.	II.	III.	IV.
2,65	7,38	7,29	8,26.

Das Sieden wurde unter Erneuerung des verdampfenden Wassers 4 Stunden lang fortgesetzt und von Neuem die Substanzen gesammelt und bei 100° getrocknet.

I.	II.	III.	IV.
1,57	2,54	1,68	1,33.

Alsdann wurden zu jeder Menge 10 Gr. gewöhnliche Schwefelsäure zugesetzt und das Wasser erneuert. Nach vier-

stündigem Sieden wurden die Substanzen gesammelt und bei 100° getrocknet.

I.	II.	III.	IV.
6,06	2,23	1,94	1,82.

Das Wasser wurde nochmals erneuert, das Sieden des Gemenges noch 8 Stunden fortgesetzt und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
0,84	0,74	0,84	1,27.

Alsdann wurden zu jeder Portion 10 Gr. Schwefelsäure zugesetzt und das Wasser erneuert. Das Sieden wurde 16 Stunden fortgesetzt und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
0,97	1,89	3,45	3,16.

Sodann wurde dieselbe Flüssigkeit mit der ursprünglichen Menge Wasser 16 Stunden gekocht und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
0,95	1,53	0,98	1,60.

Endlich wurde das Sieden noch 40 Stunden wiederholt und bei 100° getrocknete Substanz erhalten:

I.	II.	III.	IV.
1,00	1,04	1,33	0,67.

Nach dieser Behandlung gaben die Flüssigkeiten bei einem neuen Sieden kaum wägbare Mengen. Die Mengen einer zwei- undneunzigstündigen Wirkung waren unter den angeführten Umständen zusammengenommen folgende:

I.	II.	III.	IV.
2,65	7,38	7,29	8,26
1,57	2,54	1,68	1,33
6,06	2,23	1,94	1,82
0,84	0,74	0,84	1,27
0,97	1,89	3,45	3,16
0,95	1,53	0,98	1,60
1,00	1,04	1,33	0,67
14,04	17,35	17,51	18,11.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Nicht die stärkste Säure erzeugt die grösste Menge von Humin- und Ulminsubstanzen, sondern das längste Sieden. Eine

verdünntere Säure erzeugt in einer bestimmten Zeit fast dieselbe Menge, wie eine vier- bis drei- bis zweimal stärkere.

Im Anfange erzeugt die concentrirteste Säure die grösste Menge von Humin- und Ulminsubstanz. Aber auf 100 Theile Zucker und 300 Theile Wasser erzeugen 20 bis 30 bis 40 Theile Schwefelsäure im Anfange fast dieselben Mengen in demselben Zeitraum und ungefähr das Dreifache der durch 10 Theile Säure erzeugten Menge. Nach vierstündigem Sieden erzeugen die verschiedenen Säuren in der darauf folgenden Zeit eine zweite Menge, welche bei den verschiedenen Säuren ziemlich dieselbe ist.

Das neue Product, welches sich bei dieser Behandlung bildet (nicht krystallisirbarer Zucker), hat nicht das Vermögen verloren, sich in Humin- und Ulminsubstanz umzuwandeln. Denn nach achtstündigem Sieden ist die schwächste Säure, wenn eine neue Menge Säure hinzugesetzt wird, im Stande, das zu erzeugen, was die stärksten Säuren bereits erzeugt haben, während die stärksten um so viel weniger erzeugen, je mehr sie zuvor gegeben haben.

Im Mittel geben 100 Theile Zucker beim Sieden mit 300 Theilen Wasser und 30 bis 40 bis 50 bis 60 Theilen Schwefelsäure 18 Theile von Humin- und Ulminsubstanzen, was $\frac{1}{6}$ des angewandten Zuckers beträgt. Ich muss hierbei noch erinnern, dass die Substanzen nur bei 100° getrocknet wurden und dass sie daher noch eine grosse Menge Wasser enthielten (s. weiter oben).

Der nach der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den Rohrzucker zurückbleibende Zucker, welcher sich nicht mehr in Ulmin- und Huminsubstanzen umwandelt*), giebt bei Anwendung einer stärkeren Säure eine grosse Menge Humin, gemengt mit wenig Huminsäure, ohne Spur von Ulmin oder Ulminsäure. Der Rückstand von Nr. 3, welchen ich 92 Stunden mit einer verdünnten Säure behandelte, wurde ohne weiteres Zusetzen von Säure, aber auch ohne Erneuerung des Wassers,

*) Der grösste Theil der im Anfang erhaltenen Substanz war Ulminsäure und Ulmin, gemengt mit etwas Huminsäure und Humin. Bei längerer Einwirkung herrschten Huminsäure und Humin vor.

das auf $\frac{1}{6}$ abnahm, gekocht und gab noch bei vierstündigem Sieden 12,52 ganz schwarzes Humin, welches beim Zusetzen von Ammoniak kaum einige Spuren von Huminsäure zeigte.

Hieraus folgt, dass eine stärkere Säure ganz anders auf Zucker einwirkt, bei der Erzeugung von Huminsubstanzen, als eine schwache Säure. Im ersten Falle findet wahrscheinlich eine directe Einwirkung, eine Abscheidung von H_2O statt. Im letzteren Falle erfolgt eine Zersetzung der wasserstoffhaltigeren Ulminsubstanzen, die sich vorher gebildet hatten, in Huminsubstanzen.

Wir wollen jetzt zur Untersuchung der von der Einwirkung einer Säure auf Robrzucker zurückbleibenden Flüssigkeit übergehen.

IV. Zurückbleibende Flüssigkeit von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker.

Die Zuckerlösung, aus der die Ulmin- und Huminsubstanzen durch Filtriren abgeschieden wurden, besitzt eine rothbraune Farbe und enthält die ganze zur Erzeugung derselben angewandte Menge von Schwefelsäure. Diese dunkle Farbe kann nicht von aufgelöster Huminsäure oder Ulminsäure herrühren, weil diese Körper in angesäuertem Wasser unlöslich sind. Es hat sich daher eine andre Substanz von dieser Farbe aufgelöst.

Ich sättigte diese Flüssigkeit mit Kreide und dampfte den Sirup mit überschüssiger Kreide ab. Ich löste nachher die löslichen Substanzen durch die möglichst geringe Menge Wasser auf. Die braune Flüssigkeit wurde nach dem Abdampfen von Neuem sauer. Durch nochmaliges Sättigen wird nur ein Theil der freien Säure entfernt. Die Flüssigkeit enthält alsdann ausser einer geringen Menge von schwefelsaurem Kalk drei verschiedene Substanzen, deren Gemenge, bis zur Sirupsdicke abgedampft, einen hellen Sirup von schöner rothbrauner Farbe giebt.

Beim Zusetzen von Alkohol wird eine grosse Menge eines graubraunen flockigen Niederschlages gefällt. Dieser Niederschlag lässt nach dem Filtriren die weingeistige Auflösung weit weniger gefärbt durchgehen. Thierische Kohle kann sie fast ganz entfärben. Die darin löslich gebliebenen Theilchen eines braunen Körpers werden davon aufgenommen. Die braune Sub-

stanz selbst wird nach dem Sammeln auf dem Filter, dem Auflösen in Wasser und der Behandlung mit thierischer Kohle ebenfalls aufgenommen.

Die auf dem Filter gesammelten bräunlichen Flocken sammeln sich darin zu einer braunen Gallerte, welche beim Trocknen eine dunkle Farbe annimmt. Diess ist ein Kalksalz mit einer neuen organischen Säure, die ich *Apoglucinsäure* nenne.

Die durch die thierische Kohle entfärbte weingeistige Lösung enthält nicht krystallisirbaren Zucker und eine andre organische Säure, welche zum Theil mit dem Kalke der Kreide verbunden ist. Diess ist die *Glucinsäure* von Péligot. Je mehr man die Wirkung der Schwefelsäure auf den Rohrzucker erschöpft, desto weniger nicht krystallisirbaren Zucker erhält man, während der Sirup fast ganz aus der organischen Säure, d. h. aus Glucinsäure, besteht.

Der durch die thierische Kohle entfärbte und im luftleeren Raume abgedampfte Sirup ist fast farblos. Wird er mehrere Tage ruhig hingestellt, so giebt er krystallinische Nadeln, welche die Masse immer mehr erfüllen. Diess ist ein saures Salz der organischen Säure, welche darin sich befindet und in diesem Zustande in Alkohol löslich ist. Es ist doppelglucinsaurer Kalk.

Der Sirup selbst verbreitet einen Zuckergeruch. Er hat aber einen sehr sauren Geschmack und eine stark saure Reaction. Der Geruch zeigt in der That die Anwesenheit von Zucker an. Während aber die organische Säure (Glucinsäure) leicht abgetrennt werden kann, so verschwindet der Zucker ganz und wandelt sich in die Säure selbst um. Eine grosse Menge Sirup, welche von der vollendeten Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker zurückgeblieben war, gab mir nicht einmal Spuren von nicht krystallisirbarem Zucker. Die ganze Masse hatte sich in Glucinsäure umgewandelt.

Beim Mengen des entfärbten Sirups mit kleinen Mengen von Kalkbrei, löst sich der Kalk darin auf. Gebraucht man die Vorsicht, nicht mehr zuzusetzen, als nöthig ist, um den Sirup noch durchsichtig zu lassen, so ist die saure Reaction fast ganz verschwunden. Setzt man alsdann Alkohol zu, so fällt ein weisser flockiger Niederschlag nieder, welchen ich auf dem Filter sammelte und mit etwas Alkohol in einer keine Kohlensäure enthaltenden Luft wusch. Diess ist durchaus uner-

länglich, soll das Kalksalz nicht in kohlen-sauren Kalk und in Glucinsäure zersetzt werden, welche letztere mit dem Alkohol durch das Filter geht. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen und Auspressen im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und nachher im luftleeren Raume bei 100° mit Chlorcalcium. Man erhält alsdann ein neutrales Kalksalz, welches die *Glucinsäure* von Péligot enthält, welche er *Kaliumzuckersäure* nannte.

Die abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit trübt sich immer mehr, besonders beim Abdampfen an der Luft. Es bildet sich kohlen-saurer Kalk. Ein Theil des glucinsäuren Kalkes, welcher nicht ganz gesättigt ist, absorbirt nach dem Filtriren Kohlen-säure und wandelt sich in doppeltglucinsäuren Kalk und kohlen-säuren Kalk um.

Beim Abdampfen der weingeistigen Lösung zeigt die zurückbleibende Auflösung eine stark saure Reaction. Nach nochmaligem Sättigen durch Kalk erhält man eine neue Menge von glucinsäurem Kalk und so weiter, so dass man das Ganze in dasselbe Kalksalz umwandeln kann.

Hieraus geht also hervor, dass die von der Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker zurückbleibende Flüssigkeit einen braunen Körper (Apoglucinsäure) und einen weissen (Glucinsäure) enthält und dass sie noch ausser diesen beiden Substanzen nicht krystallisirbaren Zucker enthält, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker nicht vollendet wurde.

V. *Glucinsäure.*

Der auf die angegebene Art erhaltene glucinsäure Kalk löst sich leicht in Wasser auf. Er ist nicht sehr löslich in Alkohol. Man kann durch Fällen der wässrigen Auflösung mittelst basisch-essigsäuren Bleioxydes die Glucinsäure daraus abscheiden. Der sich bildende weisse Niederschlag wird gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Auflösung giebt nach dem Filtriren und Abdampfen im luftleeren Raume freie Glucinsäure.

Sie zeigt sich in Gestalt einer festen Masse, welche aus der Luft keine Feuchtigkeit anzieht. Schon nach dem Abdampfen bis zur Sirupsconsistenz wird sie an der Luft hart. Sie löst sich leicht in Wasser auf und reagirt sauer. Alkohol löst sie

mit Leichtigkeit auf. Die wässrige Auflösung färbt sich beim Sieden an der Luft braun. Es bildet sich Apogluceinsäure. Verdünnte Schwefelsäure färbt sie beim Sieden, nach erfolgter Auflösung, braun. Chlorwasserstoffsäure erzeugt daraus ebenfalls die Apogluceinsäure. Verdünnte Säuren erzeugen daraus nicht Huminsäure oder Ulminsäure. Stärkere Säuren färben sie schwarz und erzeugen daraus eine in Wasser und den Alkalien unlösliche Substanz, welche alle Eigenschaften des Humins hat. Hieraus erklärt es sich, dass eine schwache Säure nicht die ganze angewandte Menge des Rohrzuckers in Huminsäure oder Ulminsäure verwandelt, während eine stärkere Säure daraus noch eine grosse Menge Humin erzeugen kann (man sehe weiter oben). Es ist also Gluceinsäure, welche sich während der Operation bildet, die bei Anwendung einer stärkern Säure das Humin liefert, während es bei Anwendung einer verdünnten Säure nicht der Fall ist.

Alkalien lösen die Gluceinsäure leicht auf. Die neutralen Lösungen werden durch einige Metallsalze, wie wir bald sehen werden, gefällt. Der kohlensaure Kalk wird nur zum Theil durch freie Gluceinsäure zersetzt. Es bildet sich ein doppeltgluceinsaures Salz. Das neutrale Salz zersetzt sich unter dem Einflusse der Kohlensäure in ein saures, in Nadeln krystallisirbares Salz und kohlensauren Kalk. Da das saure Salz in Alkohol löslich ist, so bietet es ein sicheres Mittel dar, den apogluceinsäuren Kalk vom doppeltgluceinsäuren Kalke abzuscheiden. Der durch Sättigen der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit mittelst Kreide erhaltene apogluceinsäure Kalk ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Der doppeltgluceinsäure Kalk löst sich in allen beiden auf.

Gluceinsäurer Kalk. Dieses Salz zeigt sich in reinem Zustande in Gestalt einer weissen Gallerte, die in's Strohgelbe fällt. Wird es in diesem Zustande der Luft ausgesetzt, so zieht es Kohlensäure an und bildet kohlensauren und doppeltgluceinsäuren Kalk. Der letztere stellt beim Entstehen einen klebrigen Sirup dar. Bald aber fängt das saure Salz zu krystallisiren an, weswegen das Gemenge von kohlensaurem Kalk und doppeltgluceinsäurem Kalk nach einigen Tagen sehr hart wird.

Sobald der gluceinsäure Kalk im luftleeren Raume bei 100° getrocknet ist, ist er luftbeständig. Wegen einer darin enthal-

tenen Menge von apogluceinsäurem Kalk fällt seine Farbe in's Bernsteinengelbe.

Er lässt sich leicht pulvern und verbreitet beim Verbrennen einen Geruch nach verbranntem Papier. Wird er in Wasser aufgelöst, dem nicht alle Kohlensäure entzogen ist, so ist die Auflösung nicht klar, weil sich ein wenig kohlenaurer Kalk bildet. Seine Auflösung wird durch basisches essigsäures Bleioxyd, salpetersäures Quecksilberoxydul und salpetersäures Silberoxyd gefällt. Sie wird nicht durch neutrales essigsäures Bleioxyd, essigsäures Kupferoxyd, Eisenchlorid und salpetersauren Baryt gefällt.

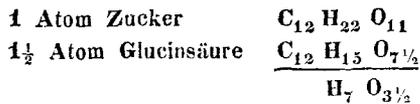
Dieses Salz gab nach dem Trocknen bei 100° im luftleeren Raume über Chlorcalcium bei der Analyse folgende Resultate: 0,177 gaben 0,073 kohlenäuren Kalk.

0,339 Subst. gaben 0,411 + 0,061 = 0,472 CO₂ und 0,136 H.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	38,42	16	1222,96	38,55
Wasserstoff	4,46	22	137,27	4,33
Sauerstoff	33,90	11	1100,00	34,67
Kalk	23,22	2	712,04	22,45
			3172,27.	

Die Menge der durch den Kalk in der Röhre zurückgehaltenen Kohlensäure 0,061 ist $\frac{1}{8}$ von 0,472. Es befinden sich daher 8 Atome Kohlenstoff darin. Péligot gab C₂₄ H₃₀ O₁₅ + 6 Pb O für die Zusammensetzung des Bleisalzes an. Das Kalksalz besteht bei 100° aus 2 (C₈ H₁₀ O₅, Ca O) + H.

Der Zucker verwandelt sich daher unter dem Einfluss einer Säure in Glucinsäure, wobei er H₂O verliert.



Es ist nicht der Kalk, welcher die Glucinsäure aus dem nicht krystallisirbaren Zucker bildet, der von der Einwirkung einer Säure auf Rohrzucker zurückbleibt. Die Glucinsäure präexistirt in dem Sirup, denn dieser enthält doppeltglucinsäuren Kalk, welcher durch Sättigen der Flüssigkeit durch Kreide entsteht. Wenn aber nicht krystallisirbarer Zucker in dem zurück-

bleibenden Sirup noch vorhanden ist, so kann der Kalk Glucinsäure daraus erzeugen.

Es folgt daher, dass die Säuren und die Alkalien dasselbe Vermögen besitzen, den nicht krystallisirbaren Zucker in Glucinsäure umzuwandeln. Während der Wirkung einer Säure auf Rohrzucker bildet sich nicht krystallisirbarer Zucker, und aus diesem bildet sich wiederum durch die fortdauernde Einwirkung der Säure Glucinsäure.

Der von Péligot angegebene Körper verdient eine genauere Untersuchung. Ich habe mich in dieser Abhandlung begnügt, seine Anwesenheit in dem Rückstande der Flüssigkeit anzugeben, welche Huminsäure oder Ulminsäure gab, und die Rolle kennen zu lehren, welche er bei der Zersetzung des Zuckers durch Säuren spielt.

VI. Apoglucinsäure.

Das braune Kalksalz, welches man durch Fällen des durch Kreide gesättigten Rückstandes von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker durch Alkohol erhält und von dem ich weiter oben gesprochen habe, kann eine geringe Menge schwefelsauren Kalk enthalten. Um ihn abzuschneiden, löst man das braune Kalksalz in einer geringen Menge Wasser auf, worin es sich leicht auflöst. Die Auflösung wird filtrirt und bis zur Trockne abgedampft, oder man fällt die concentrirte Auflösung durch Alkohol.

Die darin enthaltene organische Substanz lässt sich durch Fällen der Auflösung mittelst essigsäuren Bleioxydes leicht abscheiden. Der erfolgte Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit giebt nach dem Abdampfen bis zur Trockne Apoglucinsäure.

Sie zeigt sich in Gestalt einer nicht krystallisirbaren Substanz von schöner brauner Farbe, welche keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Bei der trocknen Destillation giebt sie saure Dämpfe ohne Spur von Ammoniak und verbreitet einen Geruch nach verbranntem Papier, wenn man sie auf einem Platinbleche verbrennt, wie die Glucinsäure. Sie bläht sich nicht.

Die Apoglucinsäure löst sich leicht in Wasser auf, sie lässt sich aber in freiem Zustande durch Alkohol nicht fällen. Alkohol löst sie mit Schwierigkeit auf, Aether löst sie nicht auf. Schwe-

felsäure löst sie bei gewöhnlicher Temperatur mit blutrother Farbe auf. Verdünnte Schwefelsäure verändert sie nicht in der Wärme, löst sie aber auf. Starke Salpetersäure zersetzt sie, nachdem sie dieselbe entfärbt hat, unter bedeutender Entwicklung von Stickstoffoxydgas. Ist die Salpetersäure durch Ammoniak gesättigt, so giebt die klare Flüssigkeit mit einem Kalksalze einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Sie löst sich in verdünnter Salpetersäure eben sowohl, wie in concentrirter und verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf. Kali, Natron, Ammoniak, Kalkwasser und Barytwasser lösen sie mit dunkelrother Farbe auf. Die Blei- und Silbersalze bilden braune gallertartige Niederschläge in den neutralen Auflösungen der Alkalisalze, welche sich, besonders das Silbersalz, in dem Waschwasser auflösen und die daher ausgepresst werden müssen. Der durch essigsäures Kupferoxyd in einem apoglucinsäuren Alkalisalze oder selbst in Apoglucinsäure erzeugte Niederschlag besitzt eine braune Farbe.

Wird die Apoglucinsäure durch Salpetersäure zersetzt, so erzeugen die Barytsalze keinen Niederschlag darin. Sie enthält daher keine Schwefelsäure.

0,254 Apoglucinsäure, bei 120° getrocknet, gaben 0,497 CO₂ und 124 H.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	54,10	18	1375,83	54,74
Wasserstoff	5,42	22	137,27	5,46
Sauerstoff	40,48	10	1000,00	39,80
			2513,10.	

Bei 120° stellt sich daher die Zusammensetzung der freien Apoglucinsäure durch C₁₈ H₂₂ O₁₀ dar. Wahrscheinlich entwickelt sich bei einer höhern Temperatur noch 1 Atom Wasser.

Apoglucinsaurer Kalk. Das Kalksalz, dessen Bereitung ich schon weiter oben angegeben habe, zeigt sich in Gestalt einer braunen, amorphen Masse, welche sich leicht pulvern lässt, keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und in Wasser mit schöner brauner Farbe löslich ist. Die Auflösung wird durch Beinschwarz gänzlich entfärbt. Die entfärbte Flüssigkeit wird durch basisches essigsäures Bleioxyd nicht mehr gefällt.

Alkohol löst den apoglucinsäuren Kalk nicht auf.

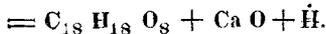
236 Mulder, üb. die Humussubstanzen.

Chlor, in eine wässrige Auflösung von apoglucinsäurem Kalk geleitet, entfärbt die Auflösung und fällt daraus ein ziegelrothes Pulver von derselben Farbe wie das, welches die Huminsäure giebt und das ich weiter unten untersuchen werde. Ich habe es nicht analysirt. Zugleich bildet sich Ameisensäure.

Der apoglucinsäure Kalk wurde durch Kupferoxyd und chlorsaures Kali analysirt, welches in den hintern Theil der Röhre gebracht worden war, eben so wie das Bleisalz und die freie Säure.

Bei 130° in einem Strome trockner Luft getrocknet, gaben 0,234 des Kalksalzes 0,398 + 0,024 = 0,422 C O₂ und 0,100 H. 0,082 gaben 0,019 CaO, CO₂, worin 0,0107 CaO enthalten waren.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	49,87	18	1375,83	49,90
Wasserstoff	4,75	20	124,80	4,53
Sauerstoff	32,33	9	900,00	32,65
Kalk	13,05	1	356,02	12,92
			2756,65	



Apoglucinsäures Bleioxyd. Das auf die weiter oben angegebene Weise bereite Bleisalz gab bei 138° getrocknet:

0,238 Substanz 0,092 PbO.

0,588 — 0,792 CO₂ und 0,164 H.

	Gef.	At.		Ber.
Kohlenstoff	36,77	18	1375,83	37,86
Wasserstoff	3,10	18	112,32	3,06
Sauerstoff	21,47	8	800,00	21,70
Bleioxyd	38,66	1	1394,50	37,38
			3682,65	

Das bei 138° getrocknete Bleisalz enthält daher die Substanz im wasserfreien Zustande.

Apoglucinsäures Silberoxyd. Das Silbersalz zeigt sich in Gestalt einer dunkel gefärbten Masse mit Metallglanz.

0,060 gaben 0,022 Silber.

	Gef.	At.	Ber.
Silberoxyd	39,3	1	38,8
Apoglucinsäure	60,7	1	61,2

Ueberblick.

Bei Behandlung des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure im luftleeren Raume reicht die Temperatur nicht hin, um den Zucker in Ulminsäure, in Ulmin oder in Ameisensäure umzuwandeln. Der Rohrzucker wandelt sich in nicht krystallisirbaren Zucker um. Diess ist die einzige Zersetzung, welche vorgeht.

Nimmt man die Operation in einem Gase, welches Sauerstoff enthält, bei einer höhern Temperatur vor, als die ist, welche man bei der Behandlung der Substanz im luftleeren Raume angewandte, selbst wenn man einige Grade unter derselben operirt, so fängt die Flüssigkeit bald sich zu färben an. Es bildet sich Apoglucinsäure. Da sich diese nur aus Glucinsäure gebildet hatte und letztere wahrscheinlich das Resultat der Einwirkung der Schwefelsäure auf nicht krystallisirbaren Zucker ist, so können wir daraus schliessen, dass sich zuerst durch die Einwirkung einer Säure auf Rohrzucker unkrystallisirbarer Zucker bildet.

Der nicht krystallisirbare Zucker selbst wandelt sich bei fortdauernder Einwirkung der Schwefelsäure in Glucinsäure um, und diese Säure wiederum bildet Apoglucinsäure, welche, wenn man die Operation bei Luftzutritt vornimmt, die Flüssigkeit braun färbt.

Ehe sich die geringste Menge von Ulminfloeken in der Flüssigkeit zeigt, hat sie sich braun gefärbt, und wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure nicht weiter treibt, sondern die Flüssigkeit mit Kreide sättigt, so kann man schon ein wenig Apoglucinsäure in Verbindung mit Kalk abscheiden.

Setzt man den Versuch bei einer niedrigen Temperatur ohne Mitwirkung des Sauerstoffes fort, so bildet sich Ulminsäure und Ulmin, welche sich wiederum in Huminsäure und Humin bei einer grössern Wärme und bei Mitwirkung des Sauerstoffes umwandeln, wobei H_2 gegen O_1 umgefauscht und O_2 absorbirt wird. $C_{40}H_{32}O_{14}$ wandelt sich in $C_{40}H_{30}O_{15}$ um, alle beide bei 140° .

Je nachdem die Einwirkung fortdauert, nimmt die Menge des nicht krystallisirbaren Zuckers zu. Eine stärkere Säure, in diesem Zeitpunkte zugesetzt, erzeugt eine neue Menge von Ulminsubstanzen. Bald ist der ganze krystallisirbare Zucker ver-

schwunden und hat sich in Glucinsäure und Apoglucinsäure umgewandelt, welche durch eine verdünnte Säure sich nicht mehr weder in Ulmin noch in Humin umwandeln, die aber durch eine stärkere Säure sich ganz in Humin umwandeln, ohne Ulmin, Ulminsäure oder Huminsäure erzeugen zu können.

Die sich während der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Rohrzucker bildenden Körper sind folgende:

	C	H	O
Ulmin	40	32	14
Ulminsäure	40	28	12
Humin	40	30	15
Huminsäure	40	24	12
Glucinsäure	8	10	5
Apoglucinsäure	18	18	8
nicht krystallisirbarer Zucker	12	28	14 (Péligot).

Berücksichtigt man den Sauerstoff und Wasserstoff nicht, welche Wasser gebildet haben, so fehlt es in dieser Reihe an Sauerstoff. Es bildet sich daher noch eine sauerstoffhaltigere Substanz. Diess ist Ameisensäure $C_2H_2O_3$.

Es fragt sich, woher die sich bildende Ameisensäure entsteht.

Um diese Frage zu beantworten, muss ich bemerken, dass sich im luftleeren Raume weder Huminsubstanzen, noch Ulminsubstanzen, noch Apoglucinsäure, noch Ameisensäure bilden. Die zurückbleibende Flüssigkeit giebt nach dem Sättigen mit Kreide und dem Abdampfen (nachdem der schwefelsaure Kalk abgeschieden worden ist) bis zur Sirupsdicke, nicht die geringsten Spuren eines Niederschlages von apoglucinsauerm Kalk, wenn man Alkohol dazu bringt.

Der nicht krystallisirbare Zucker und die Glucinsäure unterscheiden sich vom Rohrzucker nur durch die Elemente des Wassers. Ihre Bildung kann daher die Bildung des Ulmins oder der Ulminsäure nicht aufklären, welche Wasserstoff im Ueberschusse enthalten und welche die gleichzeitige Bildung einer sauerstoffhaltigern Substanz voraussetzen.

Wir wollen den nicht krystallisirbaren Zucker und die Glucinsäure unberücksichtigt lassen, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse enthalten, worin sie Wasser bilden, eben so wie die Apoglucinsäure, welche aus der letztern unter

Mitwirkung des Sauerstoffes entsteht, endlich die Huminsäure und das Humin, welche sich durch eine schwache Säure nur unter Mitwirkung des Sauerstoffes selbst bilden, wobei sie das Ulmin und die Ulminsäure zersetzen. Alsdann bleiben nur noch Ulmin, Ulminsäure und Ameisensäure als die einzigen Substanzen übrig, die den Schlüssel zur Erklärung der ganzen Wirkung geben müssen, welche eine verdünnte Säure auf Rohrzucker ohne Mitwirkung des Sauerstoffes äussert.

Erinnern wir uns, dass sich die Ameisensäure sogleich erzeugt, sobald Schwefelsäure auf Zucker in Stickstoffgas oder Wasserstoffgas reagirt, und nehmen wir an, dass $\frac{1}{2}$ von 7 Aequivalenten halbwasserhaltigem Zucker der Einwirkung der Säure ausgesetzt würden, so haben wir:

	C	H	O
$\frac{1}{2}$ von 7 Aeq. Zucker	= 42	70	35
1 Aeq. rohe Ulminsubstanz	= 40	32	14
1 — Ameisensäure	= 2	2	3
18 — Wasser	=	36	18
	=	42	70 35.

Die Aeq. Wasser werden zum Theil auf den Rohrzucker übertragen, um daraus nicht krystallisirbaren Zucker $C_{12}H_{28}O_{14}$ (Péligot) zu bilden. Letzterer verliert von Neuem Wasser, indem er sich in Glucinsäure $C_8H_{10}O_5$ verwandelt, welche anderthalbmalgenommen $C_{12}H_{15}O_{7\frac{1}{2}} = C_{12}H_{28}O_{14} - 6\frac{1}{2}H_2O$ ist.

Es bleibt daher nur noch die Bildung der Apoglucinsäure zu erklären. Wir haben gesehen, dass die Glucinsäure in dem zurückbleibenden Sirup präexistirt und dass sich die Glucinsäure in Apoglucinsäure umwandeln kann, wenn man ihre Auflösung in Wasser siedet, oder wenn man Glucinsäure in der Wärme mit einer Säure behandelt.

Die doppelte Glucinsäure besteht aus $C_{16}H_{20}O_{10}$. Wenn man die Apoglucinsäure $C_{18}H_{18}O_8$ damit vergleicht, so bemerken wir denselben Unterschied, welchen die Körper, welche sich an der Luft färben und Apotheme bilden, im Allgemeinen zeigen, dass nämlich der Sauerstoff und Wasserstoff abnehmen, während der Kohlenstoff zunimmt.

Die Glucinsäure wandelt sich bei der Behandlung in der Luft immer mehr in Apoglucinsäure um, während diess bei der Behandlung im luftleeren Raume nicht der Fall ist. Der mit

Kreide gesättigte Sirup, dem der apoglucinsäure Kalk durch Alkohol entzogen ist, wird durch Beinschwarz vollkommen entfärbt. Dampft man aber an der Luft ab, so bildet sich eine neue Menge von Apoglucinsäure, welche von Neuem durch Kreide gesättigt werden kann, und so weiter. Diess ist dieselbe Umwandlung, welche man bei dem Gerbstoffe, dem Extractivstoffe und bei vielen anderen Substanzen bemerkt, welche eine genauere Untersuchung verdienen.

Ich konnte keine Apoglucinsäure von dem Sirup sammeln, wenn die atmosphärische Luft keinen ungehinderten Zutritt zu der Einwirkung einer Säure auf Zucker hatte. Die Bildung der Huminsubstanzen ist daher an die Erzeugung der Apoglucinsäure gebunden, wie die der Ulminsubstanzen an die Erzeugung der Ameisensäure.

Der ziegelrothe pulverige Absatz, welchen das Chlor in einer Auflösung von apoglucinsäurem Kalk erzeugt und welcher dem der Huminsäure gleicht, macht es wahrscheinlich, dass die chlorhaltige Verbindung $C_{32}H_{24}O_{16}Cl_2$, von der wir sogleich sprechen wollen, sich ebenfalls erzeugt. Diess ist um so wahrscheinlicher, weil sich zugleich Ameisensäure bildet. Bei der Bildung von $10 H_2Cl_2$ können sich vom Wasser 6 At. Sauerstoff abscheiden, welche geben könnten mit $2(C_{18}H_{18}O_3)$ $2(C_2H_2O_3 + C_{32}H_{24}O_{16})$.

	C	H	O	Cl
2 Aeq. Apoglucinsäure	36	36	16	—
6 — Wasser	—	12	6	—
11 — Chlor	—	—	—	22
	<u>36</u>	<u>48</u>	<u>22</u>	<u>22</u>
2 — Ameisensäure	4	4	6	—
10 — Chlorwasserstoffsäure	—	20	—	20
1 — Chlorhuminsäure	32	24	16	2
	<u>36</u>	<u>48</u>	<u>22</u>	<u>22</u>

Wie dem auch sei, so zeigt die Eigenschaft des Chlors, denselben Niederschlag in Huminsäure und Apoglucinsäure zu geben, eine neue Beziehung zwischen den Huminsubstanzen und den Apothemen an. Die Kenntniss dieser Körper, von denen wir noch nichts Positives wissen, wird eines Tages mehrere interessante Ansichten für die Wissenschaft darbieten.

(Fortsetzung folgt.)