

III. *Beiträge zur Kenntnifs der Zuckersäure und ihrer Verbindungen; von W. Heintz.*

In meiner Inauguraldissertation *de acido saccharico ejusque salibus*, welche ihrem wesentlichen Inhalte nach in Pogg. Annal. Bd. 61, S. 315 bis 352 abgedruckt ist, habe ich angegeben, (an letzterem Orte S. 349), dafs es mir nicht gelungen sey, einen Aether dieser Säure darzustellen. Damals waren noch keine in Wasser in jedem Verhältnifs lösliche, zusammengesetzte Aether bekannt. Ich hatte deshalb die Flüssigkeiten, in denen der Aether gebildet seyn konnte, nur mit Wasser gemischt, um dadurch einen darin nicht löslichen Körper abzuscheiden. Da mir dieß nicht gelang, so gab ich die Versuche einen Zuckersäureäther zu erzeugen auf.

Seitdem man nun schon mehrere im Wasser äufserst leicht lösliche zusammengesetzte Aether kennen gelernt hat, durfte ich erwarten, dafs auch die Zuckersäure einen solchen Aether zu bilden im Stand sey, um so mehr als gerade die Säuren, deren Aether diese Eigenschaft besitzen, wie die Zuckersäure, sehr sauerstoffreich und sehr leicht in Wasser löslich sind. In der That darf man es als ziemlich durchgehendes Gesetz ansehen, dafs, je sauerstoffreicher eine Säure und je leichter sie in Wasser löslich ist, der durch sie gebildete Aether sich um so leichter in Wasser auflöst.

Diese Umstände veranlafsten mich, die Versuche zur Darstellung eines Zuckersäureäthers in abgeänderter Weise zu wiederholen. Ich stiefs jedoch auch jetzt wieder auf Schwierigkeiten, die wenn sie mir auch die Gewifsheit nicht vorenthalten konnten, dafs ein solcher Aether existirt, doch die Reindarstellung desselben so erschwerten, dafs ich bald den Rest meines Materials, welches mir von meiner früheren Arbeit über die Zuckersäure übrig geblieben war, verbraucht hatte, ohne zu analytischen Resultaten gelangt zu seyn.

Deshalb sah ich mich genöthigt, zu neuer Darstellung reinen zuckersauren Kalis zu schreiten. Dabei habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche die Gewinnung bedcutender Mengen dieser Säure oder vielmehr ihres sauren Kali und Ammoniaksalzes wesentlich erleichtern, und will ich die Resultate der zwei Versuche zur Darstellung des sauren zuckersauren Kalis und des sauren zuckersauren Ammoniaks hier folgen lassen.

Die Methode der Darstellung derselben war anfangs dieselbe, welche ich in der oben beschriebenen Abhandlung in diesen Annalen angegeben habe, nur wurde mehr darauf Rücksicht genommen, die Salpetersäure möglichst vollkommen zu entfernen, als die Bildung der Oxalsäure gänzlich zu vermeiden.

Der erste Versuch wurde mit drei Pfund Zucker ausgeführt. Er wurde mit $10\frac{1}{2}$ Pfd. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,27 gemischt und erhitzt, bis eine Gasentwicklung begann. Dann wurde die Schale vom Feuer genommen, um die Temperatur der Lösung, die bei der indessen heftig gewordenen Gasentwicklung bis 90° C. stieg, zu ermäßigen. Die Flüssigkeit ward nun so lange auf etwa 60° C. erhalten, bis die Masse braun geworden war. Dann war die Salpetersäure fast bis auf die letzte Spur zersetzt. Die Bräunung erschwert die Reindarstellung der Salze nicht; denn wenn vor der Bräunung die Reaction unterbrochen, und nun die Masse mit kohlensaurem Kali übersättigt wird, so färbt sie sich eben so dunkel, als wenn sich die Masse schon vor dieser Sättigung gebräunt hätte. Bei dem zweiten Versuch, der in genau derselben Weise ausgeführt wurde, wendete ich 6 Pfd. Zucker und 18 Pfd. Salpetersäure von der angegebenen Stärke an. Die hier erhaltene Masse benutzte ich zur Gewinnung von saurem zuckersaurem Ammoniak, die bei dem ersten Versuch erhaltene zur Darstellung des sauren Kalisalzes.

Zu dem Ende wurden die beiden Massen mit wenig Wasser gemischt und nachdem die abgeschiedene Oxalsäure abgepresst worden war, theils mit kohlensaurem Kali theils

mit Ammoniak schwach übersättigt, und endlich wieder mit so viel Essigsäure vermischt, daß die Mischung stark nach Essigsäure roch. So blieben die Mischungen mehrere Wochen stehen. Die dann abgeschiedenen Salze wurden stark abgepresst und in kochendem Wasser gelöst, wobei nach dem Erkalten die Salze nur dunkelgelb gefärbt anschossen. Sie wurden auf einem Trichter gewaschen, bis das Waschwasser farblos abfloß, dann nochmals in kochendem Wasser unter Zusatz von frisch geglühter Thierkohle aufgelöst, worauf sie nach dem Filtriren schon fast weiß anschossen. Als sie nochmals gewaschen und nochmals mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt wurden, erhielt ich sie vollkommen weiß und rein.

Die bei der ersten Umkrystallisation gewonnenen Mutterlaugen wurden eingedampft und daraus möglichst alles zuckersaure Salz krystallisirt, welches durch Zusatz von Essigsäure nach geschehener Verdampfung befördert wurde, weil während des Abdampfens das saure zuckersaure Salz das Alkali von vorhandenen essigsauren Alkali aufnimmt, indem Essigsäure sich verflüchtigt, wodurch sich das leicht lösliche neutrale Salz bildet. Die jedesmal abgeschiedenen Salzmengen wurden mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos wieder abfloß, und die Mutterlauge nebst Waschwasser dann weiter eingedampft. Die zuletzt krystallisirenden Salzportionen enthielten saure oxalsäure Salze. Um diese von der Zuckersäure abzuscheiden, wurden sie mit der mit Wasser und Essigsäure verdünnten Mutterlauge heifs gelöst, mit essigsaurer Kalkerde versetzt und nun heifs filtrirt. Bei Uebersättigung der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak und kochendem Eindampfen schied sich der zuckersaure Kalk ab. Er wurde abfiltrirt, gewaschen und durch Kochen mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Aus der abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit schied sich von Neuem saures Salz ab, als dieselbe mit Essigsäure stark übersättigt wurde. Alle so erhaltenen Salzportionen wurden nun unter Zusatz von geglühter Thierkohle in der

Mutterlauge von der zweiten Umkrystallisation, dann in der von der ersten Umkrystallisation und endlich in reinem Wasser mit Beihülfe von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch von Neuem bedeutende Mengen des reinen Salzes erhalten wurden. Mit den restirenden Mutterlaugen wurde endlich auf dieselbe Weise so oft verfahren, bis keine wesentliche Menge reinen Salzes mehr gewonnen werden konnte.

So erhielt ich aus 3 Pfd. Zucker $10\frac{1}{2}$ Loth, also 10,9 Proc. sauren zuckersauren Kalis, und aus 6 Pfd. Zucker $15\frac{1}{2}$ Loth also 8,1 Proc. sauren zuckersauren Ammoniumoxyds, während man vor meiner ersten Arbeit über die Zuckersäure nur 0,33 Proc. und ich selbst nach der früher von mir beschriebenen Methode nicht ganz 6 Proc. des angewendeten Zuckers an reinem sauren zuckersauren Kali erhalten hatte.

Nach diesen Versuchen ist es offenbar vortheilhafter, das Kalisalz der Zuckersäure zur Reindarstellung dieser Säure zu benutzen, wenn man eine möglichst grofse Ausbeute an reiner Zuckersäure erhalten will. Man sieht aber auch aus diesen Versuchen, dafs die Anwendung von etwas mehr als dem dreifachen Gewicht des Zuckers an Salpetersäure die Ausbeute eher vermehrt als verringert. Ich glaube, dafs man künftig mit Vortheil das vierfache Gewicht des Zuckers an Salpetersäure vom spec. Gew. 1,27 zur Darstellung dieser Säure wird verwenden können, und dafs dadurch die Ausbeute noch vermehrt werden wird.

Um den Zuckersäureäther darzustellen, verfuhr ich auf folgende Weise. Das saure Kali oder Ammoniaksalz wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit einer solchen Menge essigsäuren Bleioxyds gefällt, dafs noch etwas Zuckersäure in der Auflösung blieb. Auf diese Weise suchte ich die Bildung des Essigsäure enthaltenden Niederschlages zu vermeiden, der Thaulow veranlafst hatte, die Zuckersäure fälschlich für eine fünfbasische Säure zu erklären ¹⁾.

1) Pogg. Ann Bd, 61, S. 335 u. folg.

Der erhaltene Niederschlag wurde ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Zuckersäure enthalten mußte, wurde im Wasserbade zum Syrup abgedampft, wobei sie sich allmählich bräunte, und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgelöst. Durch die Lösung leitete ich dann einen Strom trocknen Chlorwasserstoffgases, während ich dieselbe kalt erhielt. Nachdem der absolute Alkohol mit dem Gase gesättigt war, wurde die Lösung erhitzt und mehrere Stunden im Kocheß erhalten, während fortdauernd ein Strom salzsauren Gases hindurchgeleitet wurde. Hierbei verdunstete so viel Alkohol, daß die Flüssigkeit sehr concentrirt wurde. Sie wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt und mit Aether geschüttelt. Der abfiltrirte Aether hinterließ nach dem Verdunsten im Wasserbade eine kleine Menge eines bräunlichen Syrups, der in Wasser leicht löslich war, beim Kochen mit Wasser langsam saure Reaction annahm, bitter schmeckte, und durch Erhitzen mit Kalilösung und Vermischen derselben mit Essigsäure wieder in saures zuckersaures Kali verwandelt werden konnte.

Aus diesem Versuche ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit die Existenz eines Zuckersäureäthers. Die angewendete Methode der Abscheidung des gebildeten Aethers aus der sauren Flüssigkeit war jedoch sehr unvortheilhaft. Ungeachtet dieser Aether gewiß noch unrein war, so habe ich doch eine kleine Menge desselben der Analyse unterworfen. Dazu trocknete ich denselben in einem Schiffchen bei 110 bis 120° C., wobei er jedoch, wie es scheint, eine Veränderung erlitt. Er nahm fortdauernd an Gewicht ab. Deshalb brachte ich ihn zuletzt unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure und trocknete ihn darin vollständig. Da dieser Körper leicht Feuchtigkeit anzieht, so wog ich das ihn enthaltende Schiffchen in einem Glasrohr, über welches ein zweites geschoben werden konnte, dessen Rand an einer Stelle so aufgebogen war, daß das Rohr auf der Waage nicht rollen konnte. Die Analyse ergab Folgendes:

0,1821 Grm. lieferten 0,306 Grm. Kohlensäure und 0,092 Grm. Wasser, entsprechend 0,08345 Grm. oder 45,83 Proc. Kohlenstoff und 0,01022 Grm. oder 5,62 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	45,83	45,11	20 C
Wasserstoff	5,62	6,77	18 H
Sauerstoff	48,55	48,12	16 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Man sieht aus dieser Analyse, daß dieser bittere Stoff mindestens nicht reiner Aether der Zuckersäure seyn konnte.

Um zu ermitteln, ob der analysirte Körper durch das Trocknen bei 110° C. wesentlich verändert worden war, analysirte ich eine Probe des vermeintlichen Aethers, nachdem er nur unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet worden war.

0,2308 Grm. lieferte 0,3958 Grm. Kohlensäure und 0,1321 Grm. Wasser, was entspricht 0,10795 Grm. und 46,77 Proc. Kohlenstoff und 0,01468 Grm. oder 6,40 Proc. Wasserstoff

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	46,77	45,11	20 C
Wasserstoff	6,36	6,77	18 H
Sauerstoff	46,87	48,12	16 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Bei näherer Untersuchung fand sich jedoch, daß die analysirte Substanz in Wasser nicht vollkommen löslich war. Eine bei sehr gelinder Wärme schmelzende braune Substanz blieb ungelöst, die sich in Kali in der Kochhitze löste, aber auf Zusatz von Essigsäure kein saures zuckersaures Kali bildete. Die wässerige Lösung, die den Aether enthalten mußte, wurde mit Kalkmilch neutralisirt, unter der Luftpumpe verdunstet und der Rückstand mit von Wasser und Alkohol freiem Aether ausgezogen. Nach Verdunstung desselben blieb eine gelblich gefärbte, syrupartige oder extractähnliche Substanz, die bei der Analyse, vor welcher sie nur unter der Luftpumpe getrocknet wurde, folgende Zahlen lieferte:

I. 0,2159 Grm. desselben gaben 0,3702 Grm. Kohlensäure und 0,1267 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,10096 Grm. oder 46,76 Proc. Kohlenstoff und 0,01408 Grm. oder 6,52 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2421 Grm. lieferten 0,4137 Grm. Kohlensäure und 0,1393 Grm. Wasser, entsprechend 0,11283 Grm. oder 46,60 Proc. Kohlenstoff und 0,01547 Grm. oder 6,39 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	46,76	46,60	45,11	20 C
Wasserstoff	6,52	6,39	6,77	18 H
Sauerstoff	46,72	47,01	48,12	16 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Trotz der versuchten Reinigung hatte sich die Substanz in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich geändert.

Als ich den Rest der Substanz, der sich in Wasser wieder nicht vollkommen löste, nochmals auf dieselbe Weise gereinigt hatte, zeigte dieselbe folgende Zusammensetzung.

0,1922 Grm. derselben gaben 0,3133 Grm. Kohlensäure und 0,1004 Grm. Wasser, entsprechend 0,08545 Grm. oder 44,46 Proc. Kohlenstoff und 0,01116 Grm. oder 5,81 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	44,46	45,11	20 C
Wasserstoff	5,81	6,77	18 H
Sauerstoff	49,73	48,12	16 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Der nun nur noch geringe Rückstand zeigte nach dem Auflösen in Wasser stark saure Reaction, der Aether mußte also theilweise zersetzt worden seyn. Daher ist die Verminderung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts zu erklären.

Bei einem folgenden Versuch den Zuckersäureäther rein zu erhalten, wendete ich an Stelle der reinen Zuckersäure saures zuckersaures Kali an, weil ich hoffte, dadurch die Bräunung der Säure zu vermeiden, die offenbar beim

Abdampfen derselben an der Luft durch Oxydation veranlaßt wird. Ich hoffte das Kali in Form von Chlorkalium abfiltriren zu können. Als jenes Salz mit absolutem Alkohol geschüttelt und durch die Mischung trocknes salzsaures Gas geleitet wurde, fand sich in der That, daß sich Chlorkalium abgeschieden hatte. Durch die filtrirte Flüssigkeit leitete ich dann während sie im Kochen erhalten wurde noch mehrere Stunden Salzsäuregas hindurch, ohne daß braune Färbung eingetreten wäre. Um die Zersetzung des Aethers zu vermeiden, neutralisirte ich nicht mit kohlen-saurem Kali, sondern mit kohlen-saurem Kalk, und zwar wurde dieser Körper sofort nach Einwirkung der Salzsäure, hinzugesetzt, dann wurde Aether hinzugefügt. Um den Aether möglichst vom Wasser und Alkohol zu befreien, setzte ich dann trockenes Chlorcalcium hinzu, in der Voraussetzung, daß der Zuckersäureäther in der ätherischen Lösung bleiben würde. Der Aether aber hinterließ beim Verdunsten einen grün gefärbten Rückstand, der viel Chlorcalcium enthielt. Er wurde mit absolutem Aether nochmals geschüttelt, worin sich nun nicht alles löste. Das Chlorcalcium blieb zurück. Die Aetherlösung trübte sich noch etwas auf Zusatz von Wasser, indem sich noch etwas Chlorcalcium ausschied. Die filtrirte Aetherlösung hinterließ endlich beim Verdunsten eine grün gefärbte Masse, die in Wasser zum geringsten Theil auflöslich war. Die Menge derselben war zu gering, um sie weiter untersuchen zu können.

Da ich nun den Zuckersäureäther bei dem in Aether Unlöslichen vermuthete, so behandelte ich diesen Rückstand mit Wasssr, filtrirte von dem kohlsauen Kalk, der zucker-sauren Kalk enthielt ab, und dampfte die Lösung ein, jedoch bei einer Temperatur, die 50° C. nicht überstieg, um die Zersetzung des Zuckersäureäthers zu vermeiden. Ich konnte jedoch keine Krystallbildung beobachten. Auch gelang es mir nicht eine Methode zu finden, den wohl noch darin vorhandenen Zuckersäureäther abzuscheiden.

Um zu ermitteln, ob in der Chlorcalcium enthaltenden Lösung nicht vielleicht ätherzuckersaurer Kalk enthalten

sey, suchte ich diesen mit Alkohol zu fällen. Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und, nachdem er lufttrocken gemacht war, sein Gehalt an Kalk bestimmt (siehe I). In der von diesem Niederschlage abgeschiedenen Flüssigkeit gab mehr Alkohol noch einen Niederschlag, der ebenfalls mit Alkohol gewaschen und dessen Kalkgehalt bestimmt wurde (siehe II). Das Trocknen dieser Niederschläge geschah zuerst bei 110° C. zuletzt bei 125° bis 130° C. weil bei jener Temperatur kein constantes Gewicht erzielt werden konnte.

I 0,5125 Grm. des Kalksalzes lieferten 0,1972 Grm. kohlen-saure Kalkerde, entsprechend 0,1104 Grm. oder 21,54 Proc. Kalk.

II. Aus 0,3118 Grm. erhielt ich 0,1298 Grm. kohlen-saure Kalkerde, entsprechend 0,0727 Grm. oder 23,32 Proc. Kalk.

Keins der beiden Salze kann ätherzuckersaures Salz gewesen seyn, denn dessen Formel muß seyn $\left. \begin{matrix} \text{C}^{12} \text{H}^8 \text{O}^{12} \\ (\text{C}^4 \text{H}^5) \text{Ca} \end{matrix} \right\} \text{O}^4$.

Es kann also nur 20,89 Proc. Kalk enthalten. Ersteres Salz ist ohne Zweifel ziemlich reiner zuckersaurer Kalk gewesen, der 21,05 Proc. Kalk enthält ¹⁾. Das zweite Salz enthielt wahrscheinlich etwas mehr einer unorganischen Verunreinigung.

Ein auf ähnliche Weise bei einem anderen Versuch, den Zuckersäureäther darzustellen, gewonnenes Kalksalz wurde nicht bei höherer Temperatur, sondern unter der Luftpumpe getrocknet. Dabei nahm es sehr lange an Gewicht ab, so dafs es vier Wochen dauerte, bis vollkommene Trockenheit erreicht wurde. Das ursprüngliche Gewicht desselben verminderte sich dabei von 0,5445 Grm. auf 0,4687 Grm. Beim Glühen und nachheriger Behandlung mit kohlen-saurem Ammoniak blieben 0,1788 Grm. kohlen-saure Kalkerde, entsprechend 0,0995 Grm. oder 24,24 Proc. Kalkerde zurück.

Man sieht hieraus, dafs auch dieses Salz nichts ~~anderes~~ als zuckersaure Kalkerde war.

1) Vergleiche Pogg. Annal. Bd. 61, S. 329.

Ein fernerer Versuch den Zuckersäureäther zu erzeugen führte ganz zu denselben nicht befriedigenden Resultaten. Nur setzten sich beim allmählichen Verdampfen einer Probe der letzt erwähnten chlorcalciumhaltigen Flüssigkeit, als sie Syrupsdicke angenommen hatte, Kryställchen ab, die ich abpriesste und aus der wässrigen Lösung stets mit der Vorsicht, die Temperatur nicht zu hoch zu steigern, unkrySTALLisirte. Bei der Verdunstung der Hauptmasse der Flüssigkeit, aus der ich diese Krystalle gleichfalls gewinnen wollte, war zwar die Erhitzung nicht zu hoch (nicht über 50° C.) gesteigert, wohl aber die Verdampfung zu weit getrieben worden. In Folge dessen war die vorher neutrale Flüssigkeit sauer geworden und Salzsäuredämpfe erfüllten das Zimmer. Offenbar war der Zuckersäureäther zerlegt worden und die frei gewordene Zuckersäure hatte das Chlorcalcium zersetzt.

Die Quantität der gewonnenen Krystalle genügte jedoch, trotzdem dafs sie noch mit Chlorkalium verunreinigt waren, um ihre Zusammensetzung auszumitteln. Um dieses Chlorkalium möglichst zu entfernen, wurden sie in Alkohol gelöst, wobei der größte Theil des Chlorkaliums zurückblieb, durch vorsichtiges Abdampfen wieder krystallisirt und mit absolutem Alkohol gewaschen.

Diese Krystalle waren farblos und für die kleine Menge vorhandener Substanz ziemlich groß. Doch konnte die Form nicht ermittelt werden. Wurden sie auf Wasser geworfen, so kamen die zufällig obenauf schwimmenden Kryställchen in eine heftige rotirende Bewegung, die bis zur vollkommenen Lösung andauerte. Beim Erhitzen auf Platinblech blähten sie sich auf, brenzliche Producte wurden entwickelt und ein schwarzer Rückstand blieb, dessen Kohlegehalt sehr schwer verbrennlich war. In Wasser waren sie sehr leicht löslich, in Alkohol jedoch nur schwer. Wurden die Krystalle mit einer wässrigen Lösung von kohlen säurem Ammoniak gekocht, filtrirt, die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und die concentrirte Lösung des Rückstandes mit einigen Tropfen Essigsäure

versetzt, so setzten sich Krystalle des sauren zuckersauren Ammoniaks ab, mit Hülfe welcher es leicht gelang Silberlösung in der Weise zu reduciren, wie es die zuckersauren Verbindungen zu thun pflegen. Diese Krystalle enthielten viel Chlor und Kalk, aber auch immer noch etwas Kali.

Bei der Analyse wurden durch einen Versuch die unorganischen Bestandtheile durch einen zweiten der Kohlenstoff- und Wasserstoff- so wie der Kalk- und Kaligehalt bestimmt.

I. 0,4062 Grm. der bei 100° bis 110° C. getrockneten Krystalle, die noch immer nicht ganz frei von Chlorkalium waren, wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und durch Silbersolution das Chlor gefällt. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Silber durch Salzsäure und aus der filtrirten Flüssigkeit nach Uebersättigung derselben mit Ammoniak durch reine Oxalsäure der Kalk gefällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht und mit Hülfe von etwas verdünnter Salzsäure in einen Platintiegel gebracht, in dem das Chlorkalium mit den nöthigen Cautelen zur Wägung gebracht wurde. Ich erhielt 0,2294 Grm. Chlorsilber, 0,0604 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,0314 Grm. Chlorkalium.

II. 0,4420 Grm. der Krystalle, die durch nochmalige Behandlung mit Alkohol vollkommener vom Chlorkalium befreit worden waren, wurden der Elementaranalyse unterworfen und zwar in einem Schiffchen, so daß es möglich war, die Aschenbestandtheile zu sammeln und zu analysiren. Allerdings stieg die Substanz zum Theil aus dem Schiffchen heraus; aber da ich dafür gesorgt hatte, daß das Schiffchen 2 bis 3 Zoll von dem Kupferoxyd entfernt war, so gelang es durch Abschneiden des Rohrs und Auswaschen den feuerbeständigen Rückstand ohne jeden Verlust aufzusammeln. Durch einen Vorversuch hatte ich mich überzeugt, daß bei der Verbrennung der Verbindung im Schiffchen ein Gemisch von Aetzkalk, kohlensaurem Kalk, Chlorkalium und eine geringe Menge Kohle zurückblieb. Um

auch die Kohlensäure zu sammeln, die an Kalk gebunden zurückgeblieben war, brachte ich nachdem das Chlorcalciumrohr gewogen, und der Apparat wieder zusammengestellt worden war, in das Verbrennungsrohr ein mit Salzsäure gefülltes Schiffchen, und destillirte die Salzsäure in das die Asche enthaltende Schiffchen hinein. Die dabei entwickelte Kohlensäure wurde durch einen Luftstrom in die Kaliapparate getrieben, während das Kupferoxyd, das mit Bleioxyd gemischt war, damit die Salzsäure in dem Verbrennungsrohr zurückgehalten würde, im Glühen erhalten ward. Ich erhielt aus der angegebenen Menge Substanz 0,2182 Grm. Wasser und 0,5790 Grm. Kohlensäure, 0,0005 Grm. unverbrannte Kohle, ferner 0,0678 Grm. kohlensaure Kalkerde und 0,0158 Grm. Chlorkalium.

Berechnet man aus den Resultaten dieser Analysen die Zusammensetzung der reinen, Chlorkalium freien Krystalle, so findet man folgende Zahlen

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	37,17	37,33	20 C
Wasserstoff	—	5,69	5,60	18 H
Sauerstoff	—	39,41	39,81	16 O
Chlor	11,15	11,34	11,04	1 Cl
Calcium	6,47	6,39	6,22	1 Ca
		<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Das Chlor ist in der zweiten Analyse aus der Menge des Calciums berechnet.

Diese Zahlen lehren, daß die untersuchten Krystalle aus einer Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium bestanden. Dieser Aether kann sich daher ähnlich wie andere zusammengesetzte Aether mit Chlorcalcium zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigen. Z. B. der Milchsäureäther verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer ganz analog zusammengesetzten Verbindung, die aus $C^{20}H^{10}O^{12} + ClCa$, also aus gleichen Aequivalenten des Aethers und Chlorcalciums besteht, wie die analysirten Krystalle ebenfalls aus gleichen Aequivalenten Zuckersäureäther und Chlorcalcium nämlich aus $C^{20}G^{18}C^{16} + ClCa$ bestehen.

Bei den letzt erwähnten Versuchen hatte ich bemerkt, daß die mit Aether geschüttelte an Salzsäure reiche Alkoholmischung durch kohlensauen Kalk nicht vollkommen neutralisirt werden konnte. Deshalb wendete ich bei einem folgenden Versuch, wozu aus zuckersaurer Kalkerde durch die äquivalente Menge Schwefelsäure und Alkohol abgeschiedene Zuckersäure benutzt wurde, mit Aether angeriebenes Kalkhydrat zur Neutralisation an. Das Resultat war jedoch für die Gewinnung des Zuckersäureäthers und dessen Verbindung mit Chlorcalcium eben so ungünstig, wie die frühere. Der Aether aber, welcher den Zuckersäureäther gelöst enthalten sollte, hinterließ wieder eine Masse, die in Wasser sich nur theilweise löste, und dießmal in einiger Menge. Sie wurde in Alkohol gelöst und beim freiwilligen Verdunsten schieden sich wenig gefärbte Krystalle aus, die sich in einer braunen öligen Masse befanden. Sie wurden zwischen Fließpapier geprefst, nochmals in Alkohol gelöst und durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt, und diese Operation so oft wiederholt, bis sie farblos geworden waren. Dabei war jedoch ihre Menge so gering geworden, daß eine fernere Untersuchung unmöglich war. Sie waren in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich. Beim gelindesten Erhitzen schmolzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen in Dampfform überging und sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtete, welche beim vollkommenen Erkalten wieder erstarrte und krystallinisch wurde. Diese Substanz scheint also unverändert destillirbar zu seyn. Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheint sie sich zu verflüchtigen. Wenigstens fand ich in einem Schälchen, in dem sie geschmolzen und wieder erstarrt war, nachdem sie nur mit Papier bedeckt mehrere Wochen gestanden hatte, an den Wänden der Schale theils an den einzelnen Oeltröpfchen angesetzte, theils auch von diesen ganz isolirte prismatische Kryställchen, welche unter dem Mikroskop betrachtet zwei schiefe Endflächen erkennen ließen, die sich unter einem sehr stumpfen Winkel schnitten. Dieselbe Form zeigten

auch die aus Alkohol ausgeschiedenen Krystalle, nur waren sie breiter als jene, die mehr in die Länge ausgedehnt erschienen.

Weiter oben sind die Analysen mehrerer Proben von Zuckersäureäther angeführt worden, welche beim Behandeln mit Wasser einen öligen Körper absetzten, der meist beim hinlänglichen Erkalten erstarrte. Gleichzeitig war bei den Analysen zu viel Kohlenstoff aber etwas zu wenig Wasserstoff erhalten worden. Um zu ermitteln, ob die ölige Substanz, welche beim Abpressen dieser Krystalle in das Papier gezogen war, ihrer Zusammensetzung gemäß diesen Effect auf die Resultate der Analysen haben konnte, wenn sie dem Zuckersäureäther beigemengt war, sammelte ich sie aus dem Papier durch Lösung in Alkohol, und verdunstete die Lösung, um den Rückstand zu analysiren.

0,1939 Grm. derselben lieferten 0,4378 Grm. Kohlensäure und 0,145 Grm. Wasser entsprechend 0,1194 Grm. Kohlenstoff und 0,01611 Grm. Wasserstoff. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	61,58
Wasserstoff	8,31
Sauerstoff	30,11.
	<hr/> 100.

Man sieht hieraus, daß der Kohlenstoffgehalt dieser Substanz in der That weit größer ist, als der des Zuckersäureäthers. Aber auch der Wasserstoffgehalt ist größer. Daß also der Wasserstoffgehalt zu gering gefunden wurde, muß einen andern Grund haben. Er kann nur im Vorhandenseyn von Zuckersäurehydrat gesucht werden. In der That habe ich nicht nur gefunden, daß selbst beim sorgfältigsten Verdunsten der Lösungen des unreinen Zuckersäureäthers selbst unter der Luftpumpe stets ein Theil desselben zersetzt wird, sondern auch, daß Proben des analysirten Aethers in wenig Wasser gelöst, sauer reagirten.

Da ich glaubte, daß durch Anwendung basischer Substanzen zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure der gebildete Zuckersäureäther in den früheren Fällen zersetzt

worden seyn möchte, so suchte ich bei diesem Versuche diesen Zweck auf eine andere Weise zu erreichen. Ich schüttelte 30 Grm. sauren zuckersauren Kalis mit absolutem Alkohol, sättigte diesen unter Abkühlung mit salzsaurem Gas, filtrirte das abgeschiedene Chlorkalium ab, und leitete nun von Neuem 2 Stunden in das Filtrat salzsaures Gas ein, während ich es zum Kochen erhitze. Darauf gofs ich es in eine Schale, die ich neben Schwefelsäure und Aetzkalk unter eine Glocke brachte. Als die Masse Syrupsdicke angenommen hatte und nur noch wenig nach Salzsäure roch, brachte ich sie unter die Glocke der Luftpumpe über ein Gefäfs mit Schwefelsäure, das mit Aetzkalk dicht umlegt war, um das Eindringen des immer noch vorhandenen salzsauren Gases in die Luftpumpe zu verhindern, bis jede Spur freier Salzsäure entfernt war. Die dicke syrupartige Masse enthielt kein Chlor mehr, wohl aber Kali, das jedoch als kohlen-saures Salz zurückblieb, wenn eine Probe derselben verbrannt wurde. Offenbar war die geringe Menge des in dem Salzsäure enthaltenden Alkohol gebliebenen Chlorkaliums durch das Verdunsten der Masse unter der Luftpumpe unter dem Einflufs des nicht in den Aether umgewandelten Theils der Zuckersäure zersetzt und zuckersaures Kali gebildet worden.

Um nun den Zuckersäureäther auszuziehen, mischte ich die zähe Masse mit etwas absolutem Alkohol, und dann mit alkohol- und wasserfreiem Aether. Dabei blieb ein Theil ungelöst, der in Wasser gelöst und mit kohlen-saurem Baryt gesättigt wurde, um zu untersuchen, ob sich vielleicht ätherzuckersaures Baryt bilden würde. Mit dem überschüssigen kohlen-sauren Baryt gemengt blieb eine reichliche Menge zuckersaurer Baryterde, wovon auch das Filtrat enthalten mußte, da dieses Salz in Wasser nicht unlöslich ist. Es wurde unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdunstet, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrig blieb. Das dabei ausgeschiedene Salz wurde mit Wasser gewaschen, und die Menge der Baryterde in demselben bestimmt.

0,3836 Grm. dieses bei 110° bis 120° C. getrockneten Barytsalzes lieferten 0,2162 Grm. kohlensaure Baryterde, entsprechend 0,1679 Grm. Baryterde oder 43,77 Proc.

Man sieht hieraus, daß es ziemlich reiner zuckersaurer Baryt war, welcher 44,38 Proc. Baryt enthält. Die vom zuckersauren Baryt zuerst abfiltrirte wässrige Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol gemischt, wodurch ein weißer Niederschlag entstand, der mit dem Fällungsmittel gewaschen wurde.

0,2616 Grm. dieses Salzes lieferten 0,1464 Grm. kohlensaure Baryterde, enthielten also 0,1137 Grm. oder 43,46 Proc. Baryterde. Also auch dieses Salz bestand aus ziemlich reinem zuckersaurem Baryt.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde endlich von Neuem über Schwefelsäure unter der Luftpumpe verdunstet, wobei sich wieder aber nur eine geringe Menge eines festen Körpers ausschied, der nun nicht mehr zuckersaurer Baryt seyn konnte. Er wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die Untersuchung ergab, daß die hierin nicht lösliche Substanz zum größten Theil aus Chlorbaryum bestand. Ihre Menge war nur sehr gering. Was nun im absoluten Alkohol gelöst geblieben war, betrug so wenig, daß es nicht weiter untersucht werden konnte.

Von der ätherischen Lösung, von der die Substanz, deren Untersuchung so eben beschrieben ist, abfiltrirt worden war, wurde nun bei möglichst gelinder Temperatur der Aether abdestillirt, und der Rückstand unter der Luftpumpe bis zur möglichsten Trockenheit eingedunstet und nun mit wasser- und alkoholfreiem Aether geschüttelt. Nachdem die Masse 48 Stunden gestanden hatte, hatte sich die im Aether nicht gelöste syrupartige Substanz in eine krystallinische Masse verwandelt, in welcher bis drei Linien lange Krystalle kenntlich waren. Der Aether hatte Zuckersäureäther aufgelöst, aber es gelang nicht daraus diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten.

Die krystallinische Masse, welche im Aether ungelöst geblieben war, wurde in wenig Wasser gelöst und etwas

kohlensaurer Baryt hinzugesetzt. Da kein Brausen merklich war, so filtrirte ich die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryt wieder ab, und fand in dem Filtrat in der That nur eine Spur Baryt. Beim Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe krystallisirte die Substanz wieder heraus, als die Lösung syrupdick geworden war. In diesen Krystallen fand ich eine kleine Menge Kali und eine Spur Baryt. Um sie zu reinigen, namentlich den Baryt wieder fortzuschaffen, der möglicher Weise die Reinigung der Verbindung erschweren konnte, wurde die wässerige Lösung der Krystallmasse mit etwas schwefelsaurem Kali versetzt, die Mischung unter der Luftpumpe zur Trocknifs gebracht, und in warmem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte die Substanz wieder heraus. Als sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt war, zeigte sich, dafs sie vollkommen frei von unorganischer Substanz war.

Ehe ich die Eigenschaften derselben anführe, will ich die bei der Analyse erhaltenen Zahlen angeben. Leider konnte ich nur zwei Analysen machen, da die Menge der gewonnenen Substanz zu gering war.

Zur Analyse wurden die lufttrocknen Krystalle zerrieben und nur unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet. Zur Wägung der Substanz in dem Schiffchen bediente ich mich des Apparatchens, welches ich bei der Analyse des Zuckersäureäthers (siehe S. 215) benutzt hatte. Durch dieses Trocknen nahmen die zerriebenen Krystalle nur um ein sehr Unbedeutendes an Gewicht ab.

I. 0,2182 Grm. der Substanz lieferten 0,3477 Grm. Kohlensäure und 0,1075 Grm. Wasser, entsprechend 0,09483 Grm. oder 43,46 Proc. Kohlenstoff und 0,1194 Grm. oder 5,47 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2575 Grm. derselben gaben 0,4101 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Grm. Wasser, d. h. 0,11185 Grm. oder 43,44 Proc. Kohlenstoff und 0,01439 Grm. oder 5,50 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	43,46	43,44	43,64	8 C
Wasserstoff	5,47	5,59	5,45	6 H
Sauerstoff	51,07	50,97	50,91	7 O
	100.	100.	100.	

Diese Substanz bildete farblose durchsichtige, schmale, langgestreckte, unsymmetrische, sechsseitige Säulen mit Winkeln von etwa 60° , 140° und 160° . Als Endigung erscheint ein Flächenpaar, das auf die scharfe Kante gerade aufgesetzt ist und das nach wiederholten Messungen unter dem Mikroskop so wohl mit einander, als mit beiden scharfen Seitenkanten Winkel von nahezu 120° bildet. Mein verehrter Freund und College Girard, dem ich zunächst diese Angaben verdanke, vermochte wegen der Unvollkommenheit der Krystalle keine genaueren Messungen auszuführen. Sie besaßen bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge, waren in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, namentlich in kaltem. In heißem Alkohol lösten sie sich viel leichter, so daß sie aus der Alkohollösung gut umkrystallisirt werden konnten. Die concentrirte Alkohollösung konnte durch Aether nicht gefällt werden, obgleich die Substanz in Aether kaum auflöslich war. Wurde die Lösung derselben in möglichst wenig absoluten Alkohols zugedeckt sich selbst überlassen, so schied sich beim Erkalten daraus nichts ab. Wurde dann aber ein Krystall derselben Substanz in die Flüssigkeit gebracht, so erstarrte die ganze Flüssigkeit. Die Substanz bildet also übersättigte alkoholische Lösungen. Diese werden auch durch Aether präcipitirt. Die concentrirte wässrige Lösung dieser Krystalle reagirt merklich sauer, obgleich sie aus kohlen saurem Baryt, wie ich oben erwähnt habe, die Kohlensäure nicht auszutreiben vermag.

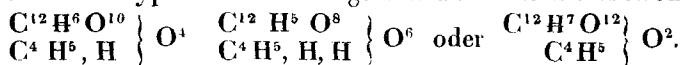
Beim Erhitzen bis 100° bis 110° C. schmelzen die Krystalle zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sauer reagirt, in vielem Alkohol auflöslich ist, aus der aber die Substanz nicht wieder herauskrystallisirt. Durch salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak konnte in der wässrigen Lösung diese durch Hitze veränderten Substanz in der Wärme die

bekannte Reaction der Zuckersäure sehr schön hervorgebracht werden. Als eine andere Probe derselben Substanz mit Kali neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert worden war, bildeten sich einige Krystalle von saurem zuckersaurem Kali. Die Krystalle selbst gaben, als sie in Wasser gelöst und mit etwas Kalihydrat gekocht worden waren, beim Zusatz von Essigsäure zu der concentrirten Lösung starke Abscheidung eines schwer löslichen Salzes, welches von dem sauren zuckersauren Kali nicht unterschieden werden konnte. Es wurde mehrmals umkrystallisirt, und das Barytsalz daraus dargestellt, welches analysirt wurde. Zur Elementaranalyse war seine Menge zu gering. Ich begnügte mich daher eine möglichst genaue Bestimmung der Baryterde in demselben auszuführen.

0,123 Grm. dieses Barytsalzes lieferten 0,070 Grm. kohlensaure Baryterde, entsprechend 0,0541 Grm. oder 44,23 Proc. Baryterde. Die zuckersaure Baryterde enthält 44,38 Proc. Basis.

Hieraus folgt, daß die untersuchten Krystalle unter dem Einfluß des Kalihydrats wieder in Zuckersäure übergehen.

Geht man von diesen Zersetzungserscheinungen aus, so kann die analysirte Substanz nur entweder eine Aethylverbindung oder eine Verbindung seyn, welche sich von der Zuckersäure durch einen Mindergehalt an Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß unterscheidet, wie sie im Wasser enthalten sind. Letzteres ist nun nicht der Fall. Der Wasserstoffgehalt ist dazu zu groß im Verhältniß zum Sauerstoff. Denn das reine Hydrat der Zuckersäure enthält nur 3,8 Proc. Wasserstoff, dagegen 61,5 Proc. Sauerstoff. Die Substanz muß daher eine Aethylverbindung seyn. In diesem Falle muß die oben aufgestellte empirische Formel verdoppelt werden. Sie wird dann $C^{16}H^{12}O^{14}$, und in diesem Falle kann die Formel für diesen Körper nach der Typentheorie nur geschrieben werden entweder



Da die Substanz sauer reagirt, so kann nur eine der bei-

den ersten Formeln die richtige seyn. Die erste ist deshalb nicht wahrscheinlich, weil sie die Zusammensetzung der Monoäthylcitronensäure ausdrückt, die bei ihrer Zersetzung durch Alkalien keinesfalls Zuckersäure liefern kann, wie die untersuchte Substanz. Ich halte daher die zweite Formel für die richtige.

Nach unserer Kenntniß der Zusammensetzung der Zuckersäure müßte die Aetherzuckersäure folgende Zusammensetzung haben: $\left. \begin{array}{l} \text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{12} \\ (\text{C}^4\text{H}^5)\text{H} \end{array} \right\} \text{O}^4$, das heißt, sie müßte zwei

Atome Wasserstoff und Sauerstoff mehr enthalten, als in der untersuchten Substanz gefunden ist. Diese Differenz kann entweder dadurch bedingt seyn, daß letztere die Aethersäure einer neuen, durch die Zersetzung mittelst Kalihydrat aber unter Wasseraufnahme in Zuckersäure übergehenden Säure ist, oder darin, daß die meisten zuckersauren Salze noch Wasser chemisch gebunden zurückhalten, das bei einer Temperatur, bei der die Säure nicht zersetzt wird, nicht ausgetrieben werden kann, während obige Aethersäure wasserfrei ist. Dann muß die Zusammensetzung des Hydrats der Zuckersäure durch die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^{10} \\ \text{H H} \end{array} \right\} \text{O}^4$

ausgedrückt werden. Für letztere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, daß einige der von mir analysirten Salze der Zuckersäure weniger Wasserstoff geliefert haben, als bei der Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^{12} \\ \text{H, H} \end{array} \right\} \text{O}^4$ erwartet werden mußte.

Namentlich war dies bei dem Wismuthsalz der Fall.

Um diese Frage zu entscheiden, mußte ich eine größere Menge der Substanz darzustellen suchen. Denn die kleine Menge, welche ich im reinen Zustande erhalten hatte, war durch die beschriebenen Versuche verbraucht. Allein trotz dem, daß ich möglichst die Umstände innezuhalten suchte, unter denen sich diese Substanz gebildet hatte und unter denen sie abgeschieden worden war, gelang es in mehreren Versuchen nicht, sie nochmals zu gewinnen. Das

in dem vorigen enthaltene ist daher alles, was ich über sie angeben kann.

Ich versuchte nun nach einer anderen Methode die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers auf kürzerem Wege darzustellen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, daß der so leicht zersetzbare Zuckersäureäther beständiger seyn möchte, wenn er bei seiner Entstehung Chlorcalcium vorfindet, zu dem er Verwandtschaft hat. Ich stellte daher zuckersaure Kalkerde dar, mischte sie mit absolutem Alkohol, und leitete durch die Mischung trockenes salzsaures Gas. Die Wirkung desselben war zuerst die, den zuckersauren Kalk aufzulösen. Indem sich aber die Flüssigkeit erhitzte, schieden sich kleine Krystalle aus, die endlich so reichlich wurden, daß die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Diese Kryställchen waren die gewünschte Verbindung. Um sie zu reinigen, muß man sie auf ein Filtrum bringen, jedoch da sie in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich sind, nicht mit dieser Flüssigkeit waschen, sondern nach möglichstem Abtropfen der Mutterlauge zwischen Fließpapier stark auspressen, dann nochmals mit absolutem Alkohol anreiben und von Neuem pressen. Statt dessen kann man sie auch nach dem ersten Auspressen einige Tage unter einer Glocke neben Schwefelsäure und Aetzkalk stehen lassen, bis sie nicht mehr nach Salzsäure riechen und vollkommen trocken sind. Endlich wurden sie in Wasser gelöst und durch sehr allmähliches Verdunsten neben Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Ein Versuch lehrte, daß diese Verbindung durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Denn als eine nicht concentrirte Lösung derselben gekocht und im Wasserbade zum Syrup abgedampft worden war, löste sich der Rückstand ganz in absolutem Alkohol auf. Auch zerflossen die Krystalle, die sich anfangs gebildet hatten, während die unveränderte Verbindung wenigstens in nicht zu feuchter Luft beständig ist. Kochhitze ist selbst nicht einmal er-

forderlich, um die Zersetzung einzuleiten. Schon bei einer Temperatur von 60° bis 80° C. tritt dieselbe ein. Ja selbst in der Kälte leitet Wasser allmählich eine Zersetzung ein, jedoch weit langsamer. Um die Krystalle, welche sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung der Verbindung bilden von den gleichzeitig etwa gebildeten Zersetzungsproducten zu befreien, braucht man sie nur mit absolutem Alkohol zu waschen.

Wegen dieser Leichtzersetzbarkeit der Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium darf man auch die alkoholischen Flüssigkeiten, die man durch das Reinigen der Krystalle erhält, nicht im Wasserbade abdampfen, um die darin gelöste Substanz wieder zu gewinnen. Die Verbindung wird dadurch zersetzt. Folgender Versuch lehrt, dafs hierbei der Zuckersäureäther offenbar unter Alkoholbildung einfach in Zuckersäure übergeht. Löst man nämlich die abgedampfte Masse in absolutem Alkohol und leitet, mag dabei eine klare Lösung oder eine Trübung entstehen, salzsaures Gas hindurch, so scheidet sich die Verbindung von Neuem in kleinen Krystallen aus. Hatte der Alkohol eine Trübung veranlaßt, so war die Zuckersäure zum Theil in zuckersaure Kalkerde übergegangen, indem sie einen Theil des Chlorcalciums unter Salzsäureentwicklung zersetzt hatte. In diesem Fall trat dieselbe Erscheinung ein, welche bei der Darstellung dieser Verbindung beobachtet wird; die Flüssigkeit klärte sich nämlich, bevor sie die Krystalle derselben absetzte.

Dafs diese krystallisirbare Substanz die Chlorcalciumverbindung ist, geht aus den Resultaten der Analysen hervor, die damit ausgeführt worden sind.

I. 0,5405 Grm. der Krystalle lieferten unter der Luftpumpe getrocknet 0,2356 Grm. Chlorsilber und 0,0856 Grm. kohlensaure Kalkerde entsprechend 0,05825 Grm. oder 10,78 Proc. Chlor und 0,03124 Grm. oder 6,33 Proc. Calcium.

II. 0,4456 Grm. derselben gaben 0,1955 Grm. Chlorsilber und 0,0690 Grm. kohlensaure Kalkerde, entsprechend

0,04834 Grm. oder 10,85 Proc. Chlor und 0,0276 Grm. oder 6,19 Proc. Calcium.

III. 0,3367 Grm. der Verbindung lieferten 0,4394 Grm. Kohlensäure und 0,1685 Grm. Wasser. Aus dem Rückstand im Schiffchen, der aus Aetzkalk, kohlensaurem Kalk, Chlorcalcium und etwas Kohle bestand, wurden in der früher beschriebenen Weise noch 0,0088 Grm. Kohlensäure und 0,0025 Grm. Kohle gewonnen. Hiernach beträgt die Gesamtmenge des Kohlenstoffs 0,12474 Grm. oder 37,05 Proc., die des Wasserstoffs 0,01872 Grm. oder 5,56 Proc.

IV. Aus 0,3194 Grm. derselben erhielt ich 0,4162 Grm. Kohlensäure und 0,1630 Grm. Wasser. Zu ersterer kommen noch 0,0124 Grm. Kohlensäure und 0,0019 Grm. Kohle aus der Asche. Es wurden also erhalten 0,11879 Grm. oder 37,20 Proc. Kohlenstoff und 0,01811 Grm. oder 5,67 Proc. Wasserstoff.

Die analysirte Substanz hat daher folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	37,05	37,20	37,33	20 C
Wasserstoff	—	—	5,56	5,67	5,60	18 H
Sauerstoff	—	—	—	—	39,81	16 O
Chlor	10,78	10,85	—	—	11,04	1 Cl
Calcium	6,33	6,19	—	—	6,22	1 Ca
					<hr/> 100.	

Die Eigenschaften dieses Körpers sind schon weiter oben angegeben worden. Die Form der Krystalle desselben ist eine rhombische Säule, deren Winkel etwas größer, als 60° zu seyn scheint, auf deren scharfe Kante eine schiefe Endfläche unter 95° bis 100° aufgesetzt ist, deren Vorherrschen die Krystalle tafelartig erscheinen läßt. Mein verehrter College Professor Girard, dem ich diese Angaben verdanke, hat sich vergebens bemüht, genauere Winkelmessungen auszuführen, theils weil die Krystalle nicht sehr vollkommen ausgebildet waren, theils weil sie in feuchter Luft, also in der Nähe des Beobachters sehr leicht feucht werden.

Da es mir nun gelungen war, eine Methode zu finden um mit großer Leichtigkeit große Mengen wenigstens einer Verbindung des Zuckersäureäthers im reinen Zustande darzustellen, so versuchte ich nun aus dieser Verbindung den reinen Zuckersäureäther abzuscheiden. Diefß geschah auf folgende Weise:

Einf Theile der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäther wurden in wenig Wasser gelöst, etwas Alkohol hinzugesetzt und nun eine Lösung von sechs Theilen krystallisirten schwefelsauren Natrons in einer möglichst kleinen Menge lauen Wassers hinzugesetzt. Die Mischung, in der sofort ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk entstand, wurde unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure möglichst schnell zur Trockne gebracht, und nun in einer sehr kleinen Menge absoluten Alkohols vertheilt. Zu dieser Mischung wurde darauf eine bedeutende Menge wasserfreien Aethers gegossen, und die filtrirte ätherische Lösung wieder so schnell als möglich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Dabei blieb eine vollkommen wasserhelle, syrupartige Flüssigkeit zurück, welche bitter schmeckte und beim Erhitzen unter allmählicher Bräunung einen Geruch austiefs, der nur mit dem Geschmack der Walnüsse verglichen werden kann. Beim Verbrennen blieb eine kaum merkbare Menge Asche zurück, die aus Chlornatrium bestand.

Als diese syrupartige Substanz noch längere Zeit der Austrocknung überlassen wurde, fand sich beim Hervornehmen der Schale unter der Glocke der Luftpumpe ein Theil fest geworden. Von einem Punkte aus hatte sich eine concentrisch strahlige Krystallisation eingestellt, die nun an der Luft schnell weiter fortschritt. Die Masse erstarrte nun ähnlich krystallinisch, wie reine Stearinsäure oder Palmitinsäure. Von Krystallflächen war darin nichts zu entdecken, doch war die Structur vollkommen krystallinisch. An den Wänden der Schale, die die Substanz in ganz dünner Schicht überzog, bildeten sich concentrisch gruppirte lange Nadeln, die dem Wawellit täuschend ähnlich waren. Der Zucker-

säureäther (die weiter unten gegebenen Resultate der Analysen dieses Körpers werden darthun, dafs er eben der reine Zuckersäureäther ist) ist also im reinsten Zustand eine feste, weifse krystallinische Substanz. Ich bezweifle nicht, dafs es gelingen würde, ihn auch in deutlichen Krystallen zu gewinnen, wenn man ihn in grofsen Massen darstellen wollte. Allein dazu dürften einige Lothe nicht genügen. Der Geschmack des Zuckersäureäthers ist bitter. Erhitzt man ihn, so schmilzt er sehr leicht, fängt sehr bald an zu kochen, bräunt sich aber dann und zersetzt sich. Er ist also nicht unzersetzt flüchtig. Die Dämpfe, die sich beim Erhitzen desselben bilden, haben einen eigenthümlichen Geruch, der sich mit dem Geschmack der Wallnüsse am besten vergleichen läfst. In Wasser und Alkohol ist er äufserst leicht löslich. Aus feuchter Luft zieht er schnell Wasser an, in ziemlich trockener Luft erhält er sich aber lange ohne zu zerfliefsen. In Aether löst er sich ebenfalls aber doch schwerer, namentlich, wenn dieser frei von Alkohol und Wasser ist. Fügt man zu einer ganz concentrirten Lösung des Zuckersäureäthers in absolutem Alkohol, eine ebenfalls alkoholische Chlorcalciumlösung, so entsteht in den meisten Fällen kein Niederschlag selbst nicht nach längerer Zeit. Wirft man dann aber nur ein sehr kleines Kryställchen der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers hinein, so beginnt langsam die Krystallbildung. Der sich bildende Niederschlag kann durch Zusatz eines gleichen Volums Aether noch bedeutend vermehrt werden. Auch wenn man die Mischung für sich oder auch unter Zusatz von etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol kochend etwas eindampft, bilden sich bald die Krystalle.

Die Zusammensetzung dieses unter der Luftpumpe vollständig ausgetrockneten Körpers wurde durch folgende zwei Analysen ermittelt:

I. 0,3135 Grm. der Substanz lieferten 0,5157 Grm. Kohlensäure, 0,1906 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0007 Grm. Asche. Die Menge des reinen Aethers betrug also 0,3128 Grm. Die Substanz enthielt also 0,14065 Grm.

oder 44,97 Proc. Kohlenstoff und 0,02118 Grm. oder 6,77 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2627 Grm. derselben gaben 0,4306 Grm. Kohlensäure und 0,1574 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0006 Grm. Asche. 0,2621 Grm. des Aethers enthielten also 0,11744 Grm. Kohlensäure und 0,01749 Grm. Wasser, 100 Theile also 44,81 Kohlensäure und 6,67 Wasser.

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	44,97	44,81	45,11	20 C
Wasserstoff	6,77	6,67	6,77	18 H
Sauerstoff	48,26	48,52	48,12	16 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Wenn es mir hiernach gelungen ist, den Zuckersäureäther rein darzustellen, so war es doch nicht möglich, in den Nebenproducten bei Bildung desselben eine Aetherzuckersäure aufzufinden. Denn die weiter oben beschriebene Aethersäure enthält zwei Atome Wasser weniger, als die Aetherzuckersäure enthalten muß, wenn wir $C^{12}H^{10}O^{16}$ als die wahre Formelzusammensetzung der Zuckersäure ansehen. Auch durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol bildet sich keine Aethersäure. Als eine solche Lösung, die vierstündigem Kochen ausgesetzt gewesen war, mit gepulvertem Marmor gesättigt worden war, wurde durch Filtration eine Flüssigkeit erhalten, die beim Verdunsten einen Syrup hinterließ, in welchem sich einige Kryställchen aussonderten. Aether zog daraus eine große Menge aus, die wieder als Syrup zurückblieb, als der Aether verdunstet wurde. Sie enthielt nur eine Spur Kalk, schmeckte bitter, war nicht sauer, bestand daher im Wesentlichen aus Zuckersäureäther. Das in Aether nicht Lösliche ward mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung unter der Luftpumpe verdampft, wobei nur eine so geringe Menge Substanz zurückblieb, daß es nicht möglich war, sie näher zu untersuchen. Das im Alkohol nicht Lösliche bestand aus zuckersaurer Kalkerde. Wenigstens gelang es nicht auf den gewöhnlichen Wegen ein ätherzuckersaures Salz daraus darzustellen.

Ein Versuch die Amidverbindung der Zuckersäure darzustellen hat keinen günstigen Erfolg gehabt. Als durch eine Lösung des Zuckersäureäthers in absolutem Alkohols und viel wasserfreiem Aethers Ammoniakgas geleitet wurde, schied sich eine braungelbe, syrupartige Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäßes ab, während einige wenige Kryställchen sich an den Wänden des Glases ansetzten. Der Aether wurde entfernt, und die Masse in Wasser gelöst. Beim Eindampfen dieser Lösung im Wasserbade entwich reichlich Ammoniak und die zur Trockne gebrachte Lösung löste sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht, und beim Erkalten schied sich saures zuckersaures Ammoniak aus. Wenn daher auch vielleicht anfangs Saccharylamid gebildet war, so ist es doch durch Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt worden. Ich behalte mir vor, zu versuchen, ob, wenn bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Zuckersäureäther die Gegenwart des Wassers vollkommen vermieden wird, diese Amidverbindung erhalten werden kann.

Die aus vorstehender Arbeit hervorgehenden Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1) Es wird eine Methode beschrieben, mit Hülfe welcher man mehr als 10 Procent des angewendeten Zuckers an reinem sauren zuckersauren Kali erhält.

2) Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung der Zuckersäure in absolutem Alkohol in der Kochhitze bildet sich zwar Zuckersäureäther; es gelingt jedoch nicht ihn auf diese Weise im reinen Zustande zu gewinnen.

3) Bei dieser Operation entsteht als Nebenprodukt eine kleine Menge einer in Wasser nicht löslichen Substanz, aus welcher durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten neben einer öligen Substanz eine krystallisirte gewonnen werden kann, deren Eigenschaften so viel wie möglich studirt wurden, deren Zusammensetzung aber wegen Mangels an Material nicht ermittelt werden konnte.

4) Bei einem dieser Versuche wurde eine krystallisirbare Aethersäure in geringer Menge erhalten, die nicht die Zu-

sammensetzung, welche die Aetherzuckersäure haben müßte, besitzt, sondern zwei Atome Wasser weniger enthält, also wahrscheinlich als die Aethersäure einer zwei Atome Wasser weniger als die Zuckersäure enthaltenden Säure zu betrachten ist. Es gelang nicht diese Säure in größerer Menge darzustellen. Ihre empirische Formel ist $C^{16}H^{12}O^{14}$.

5) Wird Zuckersäure mit Chlorcalcium anhaltend bei $50^{\circ} C$. erhitzt, bis fast alles Wasser verdunstet ist, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und zuckersaure Kalkerde bildet sich.

6) Eine krystallisirbare Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium entsteht unter günstigen Umständen, wenn die Lösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol, in welchen salzsaures Gas hindurchgeleitet ist, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und die Lösung bei gelinder Wärme eingedampft wird oder leichter und sicherer, wenn man zuckersaure Kalkerde in wenig Alkohol vertheilt und salzsaures Gas hindurchleitet. Diese Verbindung hat die empirische Formel $C^{20}H^{18}O^{16} + ClCa$.

7) Versuche, ähnliche Verbindungen des Chlorcalciums mit den Aethern der Citronen-, Weinstein- und Apfelsäure darzustellen, führten zu keinem günstigen Resultate.

8) Durch Zersetzung der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers mittelst schwefelsauren Natrons und Extraction mit Aether kann der reine Zuckersäureäther dargestellt werden, der eine feste, leicht Feuchtigkeit anziehende Substanz ist. Seine Zusammensetzung wurde gleich der empirischen Formel $C^{20}H^{18}O^{16}$ gefunden.

9) Aetherzuckersäure von der Formel $C^{16}H^{14}O^{16}$ konnte nicht erzeugt werden, weder durch Kochen der reinen Zuckersäure mit absolutem Alkohol, wodurch vielmehr eine ziemliche Quantität Zuckersäureäther freilich im unreinen Zustande entstand, noch wurde sie als Nebenproduct bei der Zuckersäureäthererzeugung bemerkt.

10) Ein Versuch, die Amidverbindung der Zuckersäure durch Einwirkung von Ammoniakgas auf den in Aether gelösten Zuckersäureäther darzustellen, mißlang wohl nur

deshalb, weil nicht mit genügender Sorgfalt die Gegenwart jeder Spur Wassers vermieden worden war, wodurch die Bildung des zuckersauren Ammoniaks veranlaßt wurde. Er soll mit Vermeidung dieses Fehlers wiederholt werden.

IV. Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden; nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wärmetheorie; von R. Clausius.

1. In der im Februarhefte dieser Annalen enthaltenen Abhandlung von Buijs-Ballot »über die Art von Bewegung, welche wir Wärme und Elektricität nennen«, sind gegen die Ansichten, welche Joule, Krönig und ich über die Molecularbewegungen in gasförmigen Körpern ausgesprochen haben, einige Einwendungen gemacht, unter denen besonders folgende hervorzuheben ist. Es wird darauf hingedeutet, daß, wenn die Molecüle sich geradlinig bewegten, dadurch eine schnelle Vermischung von Gasmassen, welche mit einander in Berührung sind, entstehen müßte, was in der Wirklichkeit nicht stattfindet. Zum Beweise des Letzteren werden auf S. 250 folgende Thatfachen angeführt. »Wie kommt es denn, daß Tabacksrauch sich in Zimmern so lange in unbewegten Lagen ausbreitet?« und dieselbe Erscheinung wird auch von Rauchwolken in freier Luft erwähnt. Ferner: »wenn in einer Ecke eines Zimmers Schwefelwasserstoff- oder Chlorgas entwickelt wird, so verstreichen ganze Minuten ehe man es in der anderen Ecke riecht, während doch die Gastheilchen das Zimmer in einer einzigen Sekunde hunderte Male hätten durchlaufen müssen.« Endlich: »wie könnte denn auch Kohlensäuregas in einem offenen Gefäße so lange verweilen?«