

4.5 und 10.4 noch etwas ab, aber wenn man die, wie bemerkt, unter sich weniger übereinstimmenden und weniger zuverlässigen Bestimmungen bei Versuchstemperaturen unter 20° auslässt, so werden die Abweichungen von den neuen Werthen 4.3 und 10.1 so gering, dass sie die aus der Tabelle hervorgehende Grenze für die Versuchsfehler entschieden nicht überschreiten. Ob der zunehmende Abstand der Salzbestandtheile durch die Wärme oder die mit der Temperatur bekanntlich wachsenden Werthe der Calorien die in beiden Reihen hervortretende Tendenz nach einer geringen Abnahme der berechneten Wärmeeinheiten für höhere Temperaturen veranlassen, war nicht zu entscheiden. Jedenfalls führen beide Versuchsreihen auf das übereinstimmende Resultat, dass innerhalb der Temperaturgrenzen von 13° bis 62° die chemische Anziehung zwischen dem phosphorsauren Natron und dem Krystallwasser einen unveränderlichen oder wenig veränderlichen Werth besitzt, und sie bestätigen von neuem die Brauchbarkeit des angewandten Kraftmaasses.

Durch bedeutende Temperaturerhöhung muss wegen der zunehmenden Entfernung der Componenten die Anziehung schwächer werden, so dass dadurch und durch die grössere Bewegungsenergie des gebundenen Wassers die leichtere Zerlegbarkeit der stark erhitzten Salze ohne Schwierigkeit erklärt werden kann. Ich vermute jedoch nach dem Verhalten¹⁾ des von der Thonerde absorbirten Wassers, dass auch stärkere Abnahmen der chemischen Affinität erst in einer wesentlich höheren Temperatur als bei 62° erfolgen.

Nach dem Ergebnisse meiner Untersuchung steht die Dissociation des phosphorsauren Natrons zu der der schwefelsauren Salze nicht im Gegensatz, wie man nach Herrn Debray's Versuchen annehmen musste, sondern sie erweist sich in beiden Arten von Salzen in gleicher Weise mit der Temperatur veränderlich.

29. O. Loew: Einige Bemerkungen über Formose.

(Eingegangen am 17. Jan.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Behauptung von Tollens²⁾, dass die Formose nicht zu den wahren Zuckerarten zu gehören scheine, weil er keine Lävulinsäure daraus zu erhalten vermochte, veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Conrad und Guthzeit haben kürzlich gefunden³⁾, dass zwischen der

¹⁾ Wiedemann's Ann. 28. 695.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2134.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2573.

Bildung von Huminsubstanzen und derjenigen der Lävulinsäure, entgegen der Meinung Tollens¹⁾, kein Zusammenhang besteht, sie erhielten aus Dextrose unter abgeänderten Versuchsbedingungen eine 10 mal grössere Ausbeute an Lävulinsäure als Tollens. Da nun die Formose sehr viel Huminsubstanz bei Behandlung mit Salzsäure liefert (30 pCt. und darüber!), so dürfte Lävulinsäurebildung aus derselben nur bei Anwendung sehr verdünnter Salzsäure (1 bis 2 procentiger) zu erwarten sein¹⁾.

Als Nebenproduct hatte ich früher bei Versuchen mit concentrirter Salzsäure eine geringe Menge einer Säure erhalten, welche die Jodoformreaction sofort und ebenso die Reaction von E. Fischer²⁾ mit essigsaurem Phenylhydrazin lieferte. Die Reaction von Knorr³⁾ konnte ich dagegen nicht deutlich erhalten, ebensowenig das charakteristische Silberlävulat. Vielleicht handelte es sich hier um eine der Lävulinsäure isomere Ketonsäure⁴⁾.

Dass eine Substanz nur dann als Zucker zu definiren sei, wenn sie Lävulinsäure liefere, halte ich für eine ungerechtfertigte Aufstellung. Erst sehr wenige Zuckerarten sind in dieser Hinsicht überhaupt geprüft — ja bei Sorbin sagt Tollens ausdrücklich, er liefere wahrscheinlich Lävulinsäure⁵⁾; Wahrscheinlichkeiten können aber doch nicht zum Aufstellen von Gesetzen benutzt werden.

Unter einem einfachen Zucker versteht man meines Wissens einen gesättigten Complex, der eine Kette von 6 Atomen Kohlenstoff und 5 alkoholische Hydroxyle enthält, der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht. süß schmeckt und stark reducirende Eigenschaften besitzt. Es wäre z. B. zu weit gegangen, wenn man noch die Bedingung aufstellen wollte, dass jeder Zucker bei Einwirkung von Phenylhydrazin 2 Mol. Wasser und 2 Atome Wasserstoff abspalten müsse. Zudem sind durch die schönen Untersuchungen E. Fischer's erst eine mässige Anzahl Zuckerarten in dieser Hinsicht geprüft worden; die Sorbinverbindung wurde zwar dargestellt, aber aus Mangel an Material nicht analysirt⁶⁾.

Auch der Umstand, dass die Formose nicht mit Bierhefe gährt, kann nicht gegen die Zuckernatur derselben geltend gemacht werden, denn es gähren damit überhaupt nur 2 Zuckerarten — Dextrose und Lävulose. Noch viel weniger wäre es berechtigt, das optische Drehungs-

¹⁾ Ich verfolge jetzt diesen Vorgang nicht weiter, weil Tollens sich es vorbehielt.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2242.

³⁾ Diese Berichte XIX, 46.

⁴⁾ Ausser Huminsubstanz und dieser Säure entstand noch eine harzartige Säure und Ameisensäure.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 708.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 582.

vermögen für die Definition, was Zucker ist, benutzen zu wollen und Tollens hat sicherlich andere, gewichtigere Gründe gehabt, sein Methylenitan nicht zu den Kohlehydraten zu stellen — vor Allem mag der bittere Geschmack das Hauptargument gewesen sein!

Wenn man nur die gehörige Sorgfalt beachtet d. h. die Condensationsmischung vor dem Gelbwerden neutralisirt und dann unter 50° einengt, so erhält man die Formose als völlig farblosen Syrup von einem Zuckergeschmack¹⁾.

Das Studium von Derivaten wird leider durch die leichte Zersetzlichkeit der Formose erschwert. Kiliani fand z. B., dass sich Blausäure zur Formose addirt, das Product aber beim Versuche der Ueberführung in Heptolacton mittelst Jodwasserstoff fast ganz verkohlt. Bei Oxydationsversuchen wird der Complex ebenfalls sehr leicht auseinandergerissen. Auch Dextrose und Lävulose werden ja schon durch Kochen mit Kupferhydroxyd zu Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Glycerinsäure und Trioxybuttersäure oxydirt (Habermann und Hoenig).

Auch bei noch so vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure konnte ich keine Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff gewinnen. Als ich Formose z. B. vier Tage lang mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur behandelte, war noch viel Formose unangegriffen — aber die Hauptmenge der entstandenen Säure ging aus einer Spaltung der Kette hervor, sie entsprach der Trioxybuttersäure. Ebensowenig gelang es mir, mittelst Salpetersäure eine zweibasische Säure mit 6 At. Kohlenstoff zu erhalten. Die erhaltenen schwerlöslichen Kalksalze deuten auf zweibasische Säuren mit 4 und 5 Atomen Kohlenstoff.

Auch die Behandlung mit Brom führt, wie früher beschrieben, bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Spaltung, wobei eine der Trioxybuttersäure entsprechende Säure entsteht. In allen diesen Punkten besteht also eine Analogie mit der Lävulose: auch diese giebt ja nach Kiliani weder eine ein- noch zweibasische Säure mit 6 Kohlenstoffatomen, auch sie wird mit Brom gespalten, auch sie giebt wie Formose, beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure weit leichter und in grösserer Ausbeute Huminsubstanzen als Dextrose.

In der chemischen Zusammensetzung²⁾, in den Metallverbindungen, in reducirenden Eigenschaften, im Verhalten gegen höhere Temperatur gegen Alkalien, gegen Kalk- und Barythydrat, sowie gegen Spaltpilze

¹⁾ Tollens findet freilich den Geschmack nur glycerinartig.

²⁾ Für die Formel $C_6H_{12}O_6$ ist ausser mehreren andern Umständen die Phenylhydrazinverbindung maassgebend. Jede andere Formel, z. B. $C_5H_{10}O_5$ würde zu bedeutende Differenzen im C- und N-Gehalt der Hydrazinverbindung ergeben.

gleich die Formose den Zuckerarten. Sie giebt mit Salzsäure Humin-substanzen, giebt die Reactionen von Ihl und A. Pecłmann und in den kleinsten Mengen die Reaction von Molisch und ein solcher Körper soll kein Zucker »zu sein scheinen?« Was ist die Formose wohl dann?

Noch einige Worte über die Darstellung des Formaldehyds. Tollens hat, nach meinen Angaben arbeitend, kein günstiges Resultat erhalten können¹⁾, was einfach darauf beruht, dass er eine zu starke Hitze auf die Kupferspirale wirken liess, bei der das »Glas erweichte und das Kupfer abschmolz«. Wird die Spirale zuerst oberflächlich oxydirt, so reicht ein etwa 8 cm hohes Flämmchen zur Aldehydbildung aus. Asbestschichten sind überflüssig und verzögern nur den Luftstrom. Explosionen kommen überhaupt nicht vor, wenn man sich genau an die Grössenverhältnisse des von mir beschriebenen Apparates hält und den Luftstrom sehr rasch gehen lässt.

Es hat mich gefreut, dass Tollens durch Erwärmen des Methylalkohols auf 40 bis 50° meine Methode noch verbessert hat und noch grössere Ausbeuten als ich erhält. Indessen das Resultat, welches er durch Erwärmen des Methylalkohols auf 28° erhielt (ein Destillat von 17.9 pCt. CH₂O) ist fast dasselbe, das ich im warmen Zimmer (bei 21°) mit meinem viel einfacheren Apparat, ohne Wasserbad, ohne Thermoregulator u. s. w. erhalten habe. Sowohl Herr Dr. E. Bamberger als Herr Dr. W. Perkin jun., welche meine Methode benutzten, äusserten sich äusserst günstig darüber.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München, im Januar 1887.

30. O. Loew: Ueber einige katalytische Wirkungen.

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man eine etwa 15 procentige Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Natronlauge²⁾ mischt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine, beim Erhitzen nur eine äusserst geringe Gasentwicklung statt, und es bilden sich Ameisensäure und Methylalkohol. Wenn man aber jenem Gemenge sofort etwas Kupferoxydul zusetzt, so tritt nach 1 bis 2 Minuten eine äusserst heftige

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2133.

²⁾ Verdünnte Natronlauge wirkt condensirend, wobei Formose entsteht, die hier indess rasch unter Gelbfärbung in Methylenitan übergeht.