
ANNALEN DER PHYSIK.

JAHRGANG 1819, ZWÖLFTE STÜCK.

I.

Verwandlungen des Holzstoffs mittelst Schwefelsäure in Gummi, Zucker und eine eigne Säure, und mittelst Kali in Ulmin;

entdeckt von

HEINRICH BRACONNOT, Prof. d. Ch. zu Nancy.

(Vorgelef. in d. kön. Akad. d. Wiss. das. d. 4 Nov. 1819).

Frei bearbeitet von Gilbert.

Nach Hrn. Gay-Lussac's *Ann. de Chimie* Oct. 1819. Die Entdeckung Lumpen alter Leinwand in ein mehr als gleiches Gewicht Zucker zu verwandeln, haben alle Zeitungen gemeldet. Läßt sich dieses mit ökonomischem Vortheil ausführen, so steht unfern schreibefeligen Zeiten eine Katastrophe bevor; die Lumpen würden größtentheils den Weg zum Magen, statt dem zur Feder und zur Druckpresse wandern. Hrn. Bracconnot's Versuche über seidne Lumpen, seine darauf sich gründenden Speculationen und was er für die Pflanzen-Physiologie folgert, verdienen nicht weniger Beachtung. *Gilbert.*

Die älteren Chemiker haben sich mit der Ausfage begnügt, die Schwefelsäure verkohle die Pflanzenkörper. Hr. Berthollet vermuthete, dieses geschehe, indem Sauerstoff der Säure sich mit Wasserstoff des Pflanzenkörpers vereinige, unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure, und dadurch werde Kohlenstoff frei. Die HH. Fourcroy und Vauquelin gaben eine andre Erklärung (*Ann. de Chimie* t. 23 p. 86), der zu Folge bey dieser Einwirkung schweflige Säure entbunden wird, der Pflanzenkörper aber sich zu Kohle und Wasser zerlegt, und letzteres mit der Schwefelsäure sich vereinigend, Erhitzung bewirkt; eine scharfsinnige Theorie, welche jedoch auf keine genaue Beweise gestützt ist. Ich bin bei dem Studium der merkwürdigen Veränderungen, welche die Schwefelsäure in den organisirten Körpern hervorbringt, auf ganz andere Resultate als diese berühmten Chemiker geführt worden, und schmeichle mir, daß die Thatfachen, welche ich hier mitzutheilen habe, über mehrere Erscheinungen der Vegetation Licht verbreiten, und zu nützlichen Anwendungen in den Gewerben führen werden.

Schwefelsäure und Sägespäne von weisbuchnem Holz.

Zu allen meinen Versuchen diente mir gewöhnliche künstliche Schwefelsäure vom specifischem Gewichte 1,827.

Mit dieser Schwefelsäure begoß ich 20 Gramme gut getrocknete Sägespäne von Weisbuchen - Holz

(*charme*), unter Umrühren der Mischung mit einem Glasstäbchen. Dabei erhitzte sich die Mischung stark und entband mit Heftigkeit schwefligsaures Gas; die Sägespäne wurden schwarz und schienen verkohlt zu seyn; sie hatten aber von der Kohle in der That nur das äußere Ansehen. Nachdem ich eine Menge Wasser zugegossen hatte, trennte ich das schwarze Pulver von der sauren Flüssigkeit und trocknete es. Es brannte im Feuer mit Flamme, färbte kaltes Wasser nicht merkbar, machte aber kochendes Wasser und alkalische Laugen dunkelbraun, und befand sich ungefähr in demselben Zustande als Sägespäne, die mehrere Jahre lang an der Luft an einem feuchten Orte gelegen haben. Die saure Flüssigkeit, welche fast so farbenlos als Wasser war, sättigte ich mit kohlenäurem Kalk, filtrirte sie und dampfte sie ab; so gab sie mir einen gelblichen gummiartigen Körper, aus dessen Auflösung basisches essigsaures Blei ein weißes Magma in großer Menge niederschlug, und aus dem ich beim Behandeln mit schwacher Salpetersäure Essigsäure und einen Niederschlag schwefelsauren Kalkes erhielt.

Beim Wiederholen dieses Versuchs mit 16 Grammen Sägespänen, rieb ich diese in kleinen Portionen mit Schwefelsäure, die ich allmählig zugeß, dessen ungeachtet entband sich wieder schweflige Säure. Ich erhielt einen sehr dicken, zähen Schleim, filtrirte ihn nach Zugießen von Wasser durch Leinwand, und es blieben 5 Gramme eines

unauflöslichen, schwarzen, dem vorigen ähnlichen Körpers auf dem Filtrum, und die saure Flüssigkeit ließ, wie vorhin behandelt, gegen 10 Gramme eines röthlich-braunen Gummi an Rückstand.

Da von den HH. Pourcroy und Vauquelin behauptet wird, Pflanzenkörper zerlegten ohne Beihülfe der Wärme die Schwefelsäure nicht, so kam es mir darauf an mich zu überzeugen, ob die Sägespäline von Buchenholz nicht etwa blos eine Ausnahme machen. Ich nahm daher nun Lappen von hanfener Leinwand. Man kann diese Leinwand überall haben, und sie läßt sich für reinen Holzstoff nehmen. Jede andre Art holzigen Körpers würde übrigens ähnliche Resultate haben geben können.

Schwefelsäure und alte Hanf-Leinwand.

Klein geschnittenen Lappen von Hanf-Leinwand, von denen beim Trocknen in der Hitze 25 Gramme 1 Gramm hygrometrisches Wasser verloren hatten, setzte ich jetzt in einem gläsernen Mörser allmählig 54 Gramme Schwefelsäure unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe zu; die Säure sollte die Lappen gleichförmig durchdringen, und ich wartete jedes Mal mit Zutsetzen neuer Säure so lange, bis die Erhitzung nachgelassen hatte. Es erschien nunmehr auch nicht eine Spur schwefliger Säure. Eine Viertelstunde später wurde die Masse mit einer gläsernen Keule zerrieben; das Gewebe verschwand dabei ganz und alles wurde zu einer

homogenen, schleimigen, nur wenig gefärbten Masse, die ich 24 Stunden sich selbst überließ *). Die Masse löste sich nun ganz in Wasser auf, abgesehen von etwas noch nicht vollständig veränderter Leinwand, welche wie Stärke ausfiel und nach dem Trocknen $2\frac{1}{2}$ Gramm wog. Die freie Schwefelsäure in der Auflösung schied ich durch Sättigen mit Kreide, Filtriren durch Leinwand, und sorgfältiges Waschen ab, wobei ich das Filtrum und den darauf liegenden schwefelsauren Kalk stark ausdrückte. Die erhaltenen Flüssigkeiten waren klar und nur schwach gelblich, und wurden mit einander bis zur Syrupdicke abgedampft, in welchem Zustande sie minder gefärbt erschienen als der Sirup capillaire, und beim Erkalten noch etwas schwefelsauren Kalk absetzten. Als ich sie darauf vorsichtig bis zur Trockenheit abdampfte, erhielt ich ein durchsichtiges, wenig gefärbtes *Gummi*, das 26,2 Gramme wog. Und so viel waren aus $21\frac{1}{2}$ Grammen Hanf-Leinwand entstanden **).

Von diesem künstlichen Gummi löste ich 5 Gramme in Wasser auf, und setzte Sauerkleefäure hinzu um allen Kalk, den es gebunden enthielt (und der

*) Dieses sind Vorichtsmaßregeln, welche bezwecken schönere Producte zu erhalten; denn wie man sich sonst auch benehme, schweflige Säure entbindet sich nicht, und es setzt sich keine Spur eines Kohlen-ähnlichen Körpers ab. *Br.*

**.) Der Gyps hielt noch Pflanzentheile zurück, denn im Feuer wurde er braun und roch nach schwefliger Säure.

auch durch Schwefelsäure sich abscheiden löst) niederzuschlagen; der niederfallende säuerklee Säure Kalk ließ nach dem Glühen 0,28 Gramme Kalk zurück. Die vom Kalk befreite Auflösung wurde bis zur Trockniß abgedampft, und der Rückstand mit kochender Salpetersäure behandelt, dann mit Wasser verdünnt, und mit salpetersaurem Baryt versetzt; es fiel schwefelsaurer Baryt nieder, der nach dem Rothglühn 1,6 Gr. wog und also 0,54 Gr. Schwefelsäure enthielt. Diefem zu Folge bestanden die 26,2 Gramme *Gummi*, welche ich erhalten hatte (da beim Einwirken der Schwefelsäure auf die Leinwand kein Körper luftförmig entwichen war), aus

21,5	Gr. Holzstoff		
2,83	Schwefelsäure	}	unbekannt woran gebunden
0,40	Elemente des Wassers		
1,47	gebundener Kalk		
26,20			

Man sieht, daß ich mir die Wirkungsart der concentrirten Schwefelsäure auf Leinwand ganz anders als die HH. Fourcroy und Vauquelin denke. Die Erhitzung scheint mir durch wirkliches Festwerden der Elemente der Schwefelsäure und des Wassers in dem nicht zerfetzten Pflanzenkörper zu entstehen.

Als ich diesen Versuch mit Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser *verdünnt* worden war, wiederholte, verwandelte sich die Leinwand nicht in eine schleimige Masse; in einer mäßigen Wärme aber wurde sie, bei beständigem Um-

rühren, zu einem sehr homogenen Teige, der in Wasser zerrührt einen weissen, Stärkenkleister ähnlichen Brei gab, und mit noch mehr Wasser verdünnt, das Ansehen einer Emulsion annahm. Wurde diese gegen die Sonne gehalten, so zeigte sich deutlich, daß der weisse in ihr schwebende Körper aus ausnehmend feinen glänzenden Blättchen bestand, ungefähr wie die in der Auflösung der Seife. Er setzte sich sehr langsam zu Boden, und war dieses geschehen, so hätte man ihn auf dem ersten Anblick für Stärke halten sollen; es fehlten ihm aber alle charakteristischen Eigenschaften derselben. Fast das Ganze der gebrauchten Leinwand fand sich in diesem Körper, als er nach dem Trocknen gewogen wurde. Die von ihm getrennte Flüssigkeit gab, nachdem sie mit Kalk war gesättigt und filtrirt worden, beim Eintrocknen eine kleine Menge farbenloses Gummi, das keine Spuren von Schwefelsäure zu enthalten schien.

Auch mittelst *Salpetersäure* läßt sich Hanf-Leinwand in eine weisse, der Stärke ähnliche Masse verwandeln. In der gewöhnlichen Temperatur äussern beide keine Wirkungen auf einander; in einem Bade kochenden Wassers aber entbinden sie Salpetergas, und werden zu einem sehr weissen und gleichförmigen Brei, der dem durch Schwefelsäure erhaltenen völlig ähnlich ist. Hat man ihn recht gut gewaschen, so zeigt er nach dem Trocknen und Pulvern eine Art von Seidenglanz, zischt beim Befeuchten auf eine eigene Weise und verwandelt sich in

einen sehr feinen Brei, wird aber von Kalilauge nicht in merkbarer Menge aufgelöst. Er scheint nur sehr wenig veränderter Holzstoff der Leinwand zu seyn, ungefähr nach Art dessen, den man durch das Faulen leinener Lappen zur Bereitung des Papiers erhält. Ob bei dieser letztern Art von Gährung sich nicht auch Gummi und ein wenig Zucker bilde, wie das Hr. von Saussure vor Kurzem beim Faulen von Stärkenbrei beobachtet hat, verdiente untersucht zu werden.

Das künstliche Leinwand-Gummi.

Wir haben gesehen, daß das künstliche Gummi, woein sich alte Hanf-Leinwand mittelst concentrirter Schwefelsäure verwandeln läßt, und das zurückbleibt, wenn man nach dem Sättigen der Schwefelsäure mit Kreide und dem Filtriren die Flüssigkeit bis zur Trockenheit abdampft, noch Kalk gebunden in sich schließt. Um es von diesem zu trennen bediente ich mich der Sauerkleesäure; man kann es aber auch durch eine Auflösung basischen essigsauren Bleies reinigen. Wird diese zu der Auflösung vor dem Abrauchen gegossen, so erfolgt ein ansehnlicher weißer Niederschlag; ihn zersetze man durch Schwefelsäure, die in Uebermaß beizufügen ist, filtrire dann, dampfe ab, und schlage aus der hinlänglich eingedickten Flüssigkeit das Gummi durch Alkohol nieder. Ich gebe indess vor beiden Verfahren dem folgenden den Vorzug. Man sättige die Schwefelsäure nicht mit Kreide, sondern in der Wärme

mit Bleioxyd, wodurch die Flüssigkeit einen zuckrigen, rauhen Gelchnack nach dem wenigen Blei annimmt, das sich in ihr auflöst, und das durch Schwefel-Wasserstoffgas, welches man hindurch steigen läßt, abgeschieden werden muß. Durch Filtriren und Abdampfen erhält man dann das künstliche Gummi möglichst rein *). Wollte man Baryt statt Bleioxyd nehmen, so müßte man, da dieses Gummi Baryt gebunden zurück hält, ihn durch Schwefelsäure wieder davon trennen.

Ist dieses künstliche Gummi gut bereitet, so gleicht es dem arabischen Gummi; ist durchsichtig und ein wenig gelblich; von glasigem Bruch; ohne Geruch, und fade und geschmacklos, obgleich es die Lackmus-Tinktur röthet, und sich wie die Säuren zu verhalten scheint. Es hängt sehr fest an den Gefäßen, in welchen man es getrocknet hat, und bildet einen sehr glänzenden Firniß an der Oberfläche der Körper. Der Schleim, welchen dasselbe mit Wasser giebt, ist minder klebrig als der des arabischen Gummi, und wirkt schwächer als dasselbe bei der Appretur der Seidenzeuge, ist aber doch für manche Gewerbe brauchbar. Im Feuer brennt das künstliche

*) Als Hr. Braconnot die Flüssigkeit lange Zeit über dem Bleioxyde hatte kochen lassen, erhielt er bei diesem Verfahren statt des künstlichen Gummi eine zuckrig und fauer schmeckende Masse; reiner Alkohol zog aus ihr eine Säure neuer Art aus, und ließ Zucker zurück. Eine Entdeckung, die er weiter verfolgte, wie wir unter den beiden folgenden Rubriken sehen werden. *Gilbert.*

Gummi unter Verbreiten eines heftigen Geruchs von schwefliger Säure, ein Zeichen, daß es noch Schwefelsäure enthält, in einem besondern Zustande, in welchem Reagentien sie nicht angeben; die Kohle, welche bleibt, läßt beim Einäschern einige Spuren von schwefelsaurem Kalk zurück.

Beim Calciniren des künstlichen Gummi mit Kali entbindet sich kein schwefligsaures Gas; der Rückstand aber giebt, wenn man ihn mit Wasser auszieht, eine Auflösung, aus welcher salpetersaurer Baryt schwefelsauren abscheidet, und Salpetersäure einen braunen flockigen Körper niederschlägt, den ich weiterhin als *künstliches Ulmin* werde kennen lehren.

Weder salpetersaurer Baryt noch essigsaures Blei trüben die Auflösung dieses Gummi in Wasser; das basische essigsaure Blei aber giebt mit ihr einen sehr weißen und ansehnlichen Niederschlag, der sich ganz in schwacher Essigsäure auflöst. Schlägt man aus der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit das überflüssige Blei mit kohlensaurem Ammoniak nieder, und dampft dann bis zur Trockniß ab, so erhält man eine dreifache Verbindung aus Gummi, Essigsäure und Ammoniak. Auch erstes salzsaures Zinn schlägt dieses Gummi aus Auflösungen nieder. Kalk-Wasser und Baryt-Wasser in Uebermaas zugegossen geben mit diesen Auflösungen einen kleinen flockigen Niederschlag, der eine Verbindung des Gummi mit Kalk und mit Baryt ist. Rothcs schwefelsaures Eisen trübt aber die Auflösung dieses Gummi nicht im geringsten, obgleich es die des ara-

bifchen Gummi niederschlägt, wie ich mich überzeugt habe.

Beim Behandeln mit Salpetersäure giebt dieses Gummi Sauerkleeſäure in großer Menge und in ſchönen Kryſtallen, aber keine Schleimſäure.

Kochen in ſchwacher Schwefelſäure hebt ebenfalls das Gleichgewicht der Beſtandtheile des künstlichen Leinwand - Gummi auf, und beſtimmt ſie, zwei ſehr merkwürdige Körper zu bilden: kryſtalliſirbaren *Zucker*, in den ſich faſt das ganze Gummi verwandelt, und eine ſonderbare *Säure*, welche die in dem Gummi zerſtreuten Theile der Schwefelſäure in ſich ſchließt, und die ich *Pflanzen-Schwefelſäure* (*l'acide vegeto-sulfurique*) nennen will.

Zucker aus Leinwand - Lumpen.

Nachdem 24 Gramme recht trockner alter Hanf-Leinwand mittelſt 54 Gram. Schwefelſäure, unter den angegebenen Vorſichtsregeln in Schleim verwandelt worden waren, wurde dieſer in Waſſer aufgelöſt, wobei ſich Holzſtoff niederschlug, der nur wenig verändert war und getrocknet 5,6 Gr. wog. Die ſaure Flüssigkeit erhielt ich 10 Stunden lang im Kochen, ſättigte ſie dann mittelſt kohlensäuren Kalks, und hatte ſie nun nach dem Filtriren in einem Zuſtande, in welchem ſie kein Gummi mehr enthielt, da baſiſches eſſigſäures Blei keinen Niederschlag mehr in ihr hervorbrachte *). Sie wurde abgedampft und

*) Der auf dem Filtro zurückbleibende Schwefelſäure Kalk

ihr Rückstand so gut als möglich getrocknet, in einer Hitze, die so weit getrieben wurde, bis ein Geruch nach gebranntem Zucker sich zu verbreiten anfing. In diesem Zustande wog der Rückstand 25,5 Gramme; in ihn hatten sich 20,4 (24 — 3,6) Gramme Hanf-Leinwand ungestaltet.

Ich verwandelte diesen Zucker [durch Auflösen in Wasser und Eindicken] in Syrup. Schon nach 24 Stunden fing er an zu krystallisiren, und nach einigen Tagen war alles zu einer einzigen festen Masse krystallisirten Zuckers geworden, die ich stark zwischen doppelter alter Leinwand ausdrückte und ein zweites Mal der Krystallisation unterwarf. Ich erhielt ihn nun mäsig rein; durch thierische Kohle läßt er sich selbst glänzend weiß machen. Dieser Zucker krystallisirt in sphärischen Gruppen, die aus dünnen, ungleichen und divergirenden Blättchen zu bestehen scheinen; schmelzt in der Siedehitze des Wassers; schmeckt rein und angenehm zuckerig und frisch; löst sich in heißem Alkohol auf, und krystallisirt aus ihm beim Erkalten; gährt, wenn man ihn in Wasser auflöst und ihm etwas Hefen zusetzt, und giebt einen Wein, aus dem man Alkohol übertreiben kann; und läßt mit Kaligeglüht einen kohligen Rückstand, der schwacher Salpetersäure das Vermögen nicht ertheilt salpeterfauren Ba-

blieb zwar nach dem Waschen ein wenig farbig, wurde aber im Feuer nicht braun, sondern weißer, ohne einen Geruch nach schwefliger Säure zu verbreiten. *Dr.*

ryt zu trüben. Offenbar ist also dieser Zucker ganz gleich dem Trauben- und dem Stärken-Zucker.

Also läßt sich Holz in Gummi und in Zucker umstalten, und 1 Pfund alte Leinwand-Lumpen läßt sich in mehr als 1 Pfund Zucker verwandeln.

Holz scheint diesem zu Folge Gummi oder Pflanzenschleim weniger Sauerstoff und Wasserstoff in demjenigen Verhältnisse zu seyn, worin sie Wasser bilden. Dieses giebt uns, wie es mir scheint, einiges Licht über die Bildung des Holzes in der Vegetation. Kurz bevor es in einer Pflanze entsteht, zeigt es sich in ihr schon in Gestalt eines Schleims, in welchem man kleine weißse Körner findet, die der erste Anfang der Holzbildung zu seyn scheinen; und dieser Schleim spielt in der Vegetation eine so wichtige Rolle, daß man ihm den Namen: Organisirende Substanz (*substance organisatrice*) gegeben hat. Er ist Du Hamel's *Cambium*. Unter dem Einflusse der Lebenskräfte in der Pflanze scheint diese Substanz allmählig Bestandtheile des Wassers aus ihrer Mischung heraus treten zu lassen, um erst den Bast, dann die Lagen der Rinde, dann den Splint, das Parenchym und endlich das eigentliche Holz zu bilden, das in dem Verhältnisse seiner Bestandtheile sehr verschieden seyn muß, je nachdem es von neuer oder von älterer Bildung ist. Diese Ansicht von der Umstaltung des Cambium in Holz gewinnt dadurch nicht wenig an Wahrscheinlichkeit, daß es uns gelungen ist, das Holz in seinen anfänglichen Zustand von Schleim zurück zu versetzen. Auch sehen wir

häufig Holz in bedeutender Menge mitten im Pflanzenfleisch und Zucker fest werden, zum Beispiel in den Früchten des Kernobstes, in den holzigen Concretionen der Birnen und dergl. mehr. Selbst der Tod der Pflanze beendigt dieses Entziehen von Sauerstoff und Wasserstoff nicht, und das Holz geht dann noch durch verschiedene Zustände hindurch, bis es endlich ganz zerstört wird.

Die Pflanzen-Schwefelsäure.

Wir haben gesehen (S. 555. Anm.) wie durch Kochen über Bleioxyd diese Säure und Zucker sich an der Stelle des Leinwand-Gummi einfinden, und wie beide durch reinen Alkohol sich trennen lassen, der die Säure in sich aufnimmt und den Zucker zurück läßt. Etwas Zucker ist indess auch in der Auflösung, und um von ihm die Säure zu reinigen, muß man sie bis zur Syrupdicke abdampfen und dann mit Aether schütteln. Der Aether nimmt die Säure in sich auf, wird schwach strohgelb, und läßt, nachdem man ihn durch Abdampfen wieder von ihr getrennt hat, die Säure fast farblos zurück.

Diese Säure ist sehr scharf, fast ätzend, und stumpft die Zähne mächtig ab; zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, zerfließt in ihr und läßt sich nicht krystallisiren. In warmer Witterung wird sie schon an der Luft allmählig braun, und in einem Bade kochenden Wassers wird sie schwarz und zersetzt sich noch bevor das Wasser kocht. Zerrührt man sie in diesem Zustande in ein wenig Wasser, so tren-

nen sich von ihr Flocken zum Theil verkohlter Pflanzenmaterie, und salpeterlaurer Baryt schlägt aus dem Wasser viel schwefelsauren Baryt nieder. Noch schneller zersetzt sich die Säure in Temperaturen über dem Siedepunkte des Wassers, mit einem erstickenden Dunst schwefliger Säure.

In Metall-Auflösungen bringt diese Säure keine Veränderung hervor; sie trübt salpeterlauren Baryt und basisches essigsaures Blei nicht; treibt die Kohlensäure unter lebhaftem Aufbrausen aus; und scheint alle Metalloxyde aufzulösen, und mit ihnen unkrySTALLISIRBARE, zerfließende, in rectificirtem Alkohol nicht auflösliche Salze zu geben, die sich im Feuer unter Ausstoßen von schwefliger Säure zersetzen und schwefelsaure Salze und Kohle zurücklassen. Sie löset selbst schwefelsaures Blei, und Eisen und Zink unter schnellem Entbinden von Wasserstoffgas auf. Ihre mit Bleioxyde und mit Baryt gebildeten Salze sind sehr auflöslich und sehen wie Gummi aus. — Daß diese Säure aus Pflanzenmaterie und den Bestandtheilen der Schwefelsäure besteht, fällt in die Augen, wie die Bestandtheile aber an einander gebunden und in welchem Verhältnisse sie vorhanden sind, ist mir unbekannt *).

*) Sie steht offenbar in sehr naher Beziehung zu Hrn. Sertürner's sogenannten *Schwefel-Weinsäuren*, welche Hr. Hofrath Vogel in München in der ausgezeichneten Arbeit, mit der er das diesjährige 9te Stück dieser Annalen S. 81 f. geziert hat, für eine Verbindung von Gay-Lussac's neuer

Schwefelsäure und Seidenzeug.

Ich hoffte, es würde mir gelingen, die Seide durch Behandeln mit Schwefelsäure in ihren ursprünglichen Zustand zu versetzen, in welchem man sie aus dem Körper gewisser Haupen soll ausziehen können, und wie die Mexikaner sie, nach Reaumur's Versicherung, zur Bereitung vorzüglicher Firnisse brauchen; und ich dachte darauf, mittelst einer solchen künstlich aus seidnen Lumpen bereiteten Flüssigkeit nicht-gewebtes Seidenzeug zu bereiten. Noch bin ich nicht hierzu gelangt, habe aber die Hoffnung noch nicht verloren. Wie dem auch sey, so läßt sich die Seide mittelst Schwefelsäure wenigstens in zwei ziemlich verschiedene Arten von Schleim verwandeln.

Befeuchtet man nämlich Lappen weißseidenen Zuges mit Schwefelsäure, und zerreibt sie einige Minuten darauf in einer gewissen Menge Wasser, so

Unter-Schwefelsäure mit einem schweren ätherischen Oehle erklärt. „Die Schwefelsäure, so lautete eines feiner Resultate, wird außer durch Weingeist, noch durch andere Stoffe aus dem organischen Reiche in Unter-Schwefelsäure zerlegt.“ Und ein anderes Resultat: „Da es nun erwiesen ist, daß die Schwefelsäure durch den Weingeist Sauerstoff verliert, ohne in schweflige Säure überzugehen, so wird die Aether-Theorie der HH. Fourcroy und Vauquelin dadurch abgeändert, und der Gegenstand verdient, daß man ihn in dieser Hinsicht einer neuen Bearbeitung unterwerfe.“ Von der Unter-Schwefelsäure werden die Leser weiterhin mehr finden. *Gilbert.*

erhält man einen weissen sehr dicken Schleim, der dem aus Tragant gleicht, und fügt man noch etwas mehr Wasser hinzu, so schlägt sich aller Schleim nieder, und in der völlig farblosen Flüssigkeit bleibt nur sehr wenig Seide aufgelöst. Hat man diesen Schleim gut mit Wasser gewaschen, so ist er ohne allen Geschmack, und löst sich gar nicht in kaltem Wasser auf, und nur in einer sehr grossen Menge kochenden Wassers, das dann beim Abdampfen unauflösliche Häutchen absetzt und in Galläpfeltinktur einen Niederschlag giebt. Dieser Schleim unterscheidet sich von dem, der sich in dem Seidenwurm (*bombyx mori*) findet, dadurch, daß er nicht so schnell trocknet und im Wasser nicht erweicht.

Eine grössere Menge Schwefelsäure, welche eine längere Zeit über auf Seide wirkt, giebt andere Resultate. Es wurden 5 Gramme in kleine Stückchen zerrissenes weisseidnes Zeug in einem gläsernen Mörser, unter allmähligem Zutreten von Schwefelsäure, so lange zerrieben, bis sie sich in einen gleichförmigen Schleim verwandelt hatten. Dieses geschah unter Erhitzen; aber schweflige Säure entband sich dabei nicht. Nach 24 Stunden goss ich Wasser darauf; es löste den Schleim ganz auf, ohne daß sich die geringste Spur Kohlenstoff niederschlug, und es schieden sich falbe Flocken ab, die nach dem Trocknen 0,15 Gramme wogen. Die Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Kalk gesättigt, filtrirt, eingedickt, und nachdem sich noch Schwe-

felsaurer Kalk abgesetzt hatte, bis zur völligen Trockenheit abgedampft. Es blieb ein röthlicher durchsichtiger Rückstand, welcher dem Tischlerleim glich und 4,2 Gramme wog. In wenig heißem Wasser aufgelöst, wurde er beim Erkalten nicht gallertartig; mit Kali zusammengerieben, gab er keinen Geruch nach Ammoniak; in der zerstörenden Destillation aber stieg kohlenfaures Ammoniak auf, und blieb eine Kohle zurück, die beim Einäschern schwefelsauren Kalk gab. Galläpfeltinktur und besonders basisches essigsaures Blei schlugen ihn in großer (essigsaures Blei nur in geringer) Menge aus seiner Auflösung nieder.

Wenn also Schwefelsäure auf ein Kleid aus Seiden-, Linnen- oder Baumwollen-Zeug kömmt, so verbrennt sie es nicht, wie man gewöhnlich sagt, sondern sie durchlöchert es, indem die ergriffene Stelle sich in einen im Wasser auflöselichen Schleim verwandelt.

Schwefelsäure mit Gummi und Zucker.

Arabisches Gummi wurde gepulvert und mit so viel concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, als nöthig war um es aufzulösen. Es scheidet sich hierbei keineswegs Kohlenstoff ab, wie Fourcroy meinte; vielmehr erschien das Gemenge anfangs kaum farbig, und obgleich es nach 24 Stunden bräunlich geworden war, so schlug sich doch beim Auflösen im Wasser kein Theilchen Kohlenstoff nieder. Diese Auflösung wurde mit Kreide gesättigt, fil-

trirt und abgedampft, und gab so ein Gummi, das genau alle Eigenschaften dessen befaß, das ich aus Holz mittelst Schwefelsäure erhalten habe. Im Feuer verbrannte es unter einem Geruch nach schwefliger Säure. Essigsaures Blei trübte die Anflösung desselben nicht, basisches essigsaures Blei brachte aber mit ihr einen ansehnlichen Niederschlag hervor.

Rohrzucker verhielt sich etwas anders mit Schwefelsäure. Er färbte sich fast augenblicklich, wurde kastanienbraun und dann immer dunkler; schweflige Säure bildete sich aber nicht. Wasser löste das Ganze auf, ohne daß sich ein Theilchen Kohle absetzte. Nachdem die Flüssigkeit mit Kreide gesättigt, filtrirt und bis zur Trockniß abgedampft war, blieb ein dunkelbrauner Rückstand von zuckrigem und bitterm Geschmack. Im Verbrennen stieß er schweflige Säure Dämpfe aus.

Verwandlung des Holzstoffs in Ulmin mittelst Kali.

Wir haben gesehen, daß Holz sich die Bestandtheile der Schwefelsäure und des Wassers anzueignen vermag, um in den Zustand von Gummi überzugehen, und daß sich dieses durch eine neue Vertheilung seiner Bestandtheile fast ganz in Zucker und in geringer Menge in eine eigenthümliche Säure umstalten kann. Jetzt will ich darthun, daß sich das Holz durch Entziehen von Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse der Wasserbildung in einen Körper verwandeln lasse, in welchem der Koh-

lenstoff der vorherrschende ist, und der mir große Aehnlichkeit mit dem Ulmin zu haben scheint.

Hr. Vauquelin hat uns, so viel ich weiß, zuerst den natürlichen Ulmin *) als einen besondern Körper kennen gelehrt (*Ann. de Chim.* t. 21 p. 44). Er fand ihn mit Kali verbunden in eitrigen Geschwüren alter Ulmen, wo die Masse des Holzes durch die Eiterung zum Theil zerfressen und zerstört war. Klaproth gedachte desselben erst 7 Jahre später, und scheint die Versuche des französischen Chemikers nicht gekannt zu haben, da er dem Ulmin Eigenschaften beilegt, welche er nicht besitzt. Seitdem haben sich damit die HH. Berzelius, Smithson und Thomson beschäftigt. Ersterer wies ihn als einen Bestandtheil der Rinde fast aller Bäume nach; doch scheint er in diesen verschiedn vorzukommen. Ich fand ihn in ziemlicher Menge in der Rinde der Buche (*hêtre*) zum Theil an Kali gebunden, zugleich mit Gummi; einer besondern rothen Materie; sehr wenig Gerbstoff und einem ganz wie Vanille riechenden Bestandtheil.

Reiner Holzstoff löst sich nicht in merkbarer Menge in Kali auf, gegen Dr. Thomson's Meinung. Wenn man dagegen gleiche Theile ätzendes Kali und Sägespähne mit ein wenig Wasser anfeuchtet, und in einem silbernen oder eisernen Tiegel unter

*) Durch das männliche Geschlecht unterscheide ich diese und ähnliche neutrale Pflanzenkörper von den Pflanzen-Alkalien, deren Namen die gleiche Endigung haben. *Gilb.*

beständigem Umrühren röstet, so erweichen sich in einem gewissen Zeitpunkte die Sägespähne und lösen sich fast augenblicklich unter Aufschwellen auf. Nimmt man dann den Tiegel sogleich aus dem Feuer und gießt Wasser hinein, so löst sich alles willig auf, bis auf einen geringen Rückstand an Kiesel-erde, kohlen-saurem Kalk, phosphorsaurem Kalk und einigen Spuren des Pflanzenkörpers, und man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit, in welcher Ulmin (worin das Holz sich verwandelt hat) an Kali gebunden, aufgelöst ist. Die Säuren schlagen den Ulmin daraus braun in bedeutender Menge nieder, und man braucht ihn dann nur noch gut zu waschen, um ihn rein zu haben; aus der Flüssigkeit aber erhält man essigsaures Kali, wenn man sie mit Kreide sättigt, filtrirt, bis zur Trockniß abdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt. Sägespähne gab so $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts trocknes künstliches Ulmin.

Alte *Leinwand* giebt dieselben Resultate. Es entbindet sich während des Röstens nichts als Wasser und eine geringe Menge gelbes brenzliches Oehl.

Der getrocknete künstliche Ulmin ist glänzend schwarz wie Gagath; sehr brüchig; zertheilt sich leicht in eckige Stücke; hat einen glasigen Bruch, nur wenig Geschmack und keinen Geruch. Nach dem Trocknen ist er in Wasser unauflöslich; noch feucht aber, gleich nach dem Niederschlagen, löst er sich in kleiner Menge (nicht ein Mal zu $\frac{1}{2500}$ des Gewichts) in Wasser auf, färbt es bräunlich gelb, und macht es beim Schütteln moussiren, wie eine

Auflösung natürlichen Ulmins. Kochendes Wasser macht den künstlichen Ulmin dunkelbraun wie Kaffee ohne Milch; salpetersaures Quecksilber oder Blei, die man in die Auflösung dieses Ulmins hineingießt, geben sogleich braune Niederschläge und entfärben die Flüssigkeit ganz. Erst nach einiger Zeit erfolgte ein Niederschlag mit folgenden Auflösungen: salpetersaurem Silber, rothem schwefelsaurem Eisen, salpetersaurem Baryt, essigsaurer Thonerde, salzsaurem Kalk und salzsaurem Natron. Kalkwasser bringt in der Auflösung keine Veränderung hervor, gepulverter Kalk entfärbt sie aber größtentheils, und Bleiglätte ganz und gar. — Ich habe mich überzeugt, daß der Ulmin der Buchenrinde sich ganz auf dieselbe Art verhält.

Der künstliche Ulmin noch nicht getrocknet und noch heiß, röthet das Lackmuspapier. Er verbindet sich außerst leicht mit Kali, neutralisirt es völlig, und giebt damit eine in Wasser sehr auflösliche Verbindung. Diese Auflösung schlägt sich mit den Säuren, mit den Salzen der Erden und Metalle, und mit dem Kalkwasser nieder; und wenn man sie bis zur Trockenheit abdampft, so bleibt ein schwärzlicher, glänzender, an der Luft unveränderlicher Rückstand, der beim Verbrennen Kali zurück läßt. Diese Verbindung ließe sich zur Malerei brauchen.

Auch mit tropfbar-flüssigem Ammoniak verbindet sich der künstliche Ulmin sehr schnell, und es bleibt nach dem Abdampfen bis zur Trockniß ein wie Firniß glänzender, in Wasser sehr auflöslicher

Rückstand, der Lackmuspapier schwach röthet. Kalk entbindet daraus das Ammoniak, und die Säuren geben ansehnliche gallertartige Niederschläge. Wolle, Seide und Baumwolle, die die Alaunbeizze haben, färbt diese Verbindung falb.

Künstlicher Ulmin ist ferner in concentrirter Schwefelsäure auf die nämliche Weise wie der Holzstoff auflöslich; Wasser schlägt ihn aber daraus in Menge nieder.

Endlich löst er sich auch ziemlich leicht in Alkohol auf; die Auflösung ist dunkelbräun und wird von Wasser gefällt. Bei dem freiwilligen Verdunsten entstehen an ihrer Oberfläche Häutchen von krystallinischem, wie körnigem Gefüge; bei schnellem Abdampfen aber erhält man einen schwarzen, glänzenden Rückstand, der einem Harze gleicht.

Künstlicher Ulmin bläht sich, der Flamme eines Lichts ausgesetzt, ein wenig auf, und brennt mit etwas Flamme. — In der zerstörenden Destillation aus einer Glasretorte gaben 20 Gramme künstliches Ulmin aus alter Leinwand 7 Gramme flüssiger Producte, nämlich 4 Gr. einer farbenlosen Flüssigkeit, die nichts als Wasser, Essigsäure und einige Spuren Oehl enthielt, und 3 Gr. eines braunen, flüssigen brenzlichen Oehls, das sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Alkali-Laugen auflöste. Die zurückbleibende irisirende und wie Bronze aussehende Kohle wog 9,8 Gramme, und ließ nach dem Einäschern 0,75 Gr. graue Asche zurück, die großen-

theils aus kohlenfaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk, Kiesel Erde und Eisenoxyd bestand.

Nach Kochen des 6fachen Gewichts Salpetersäure von 38° nach Beaumé über künstlichem Ulmin, bis die Masse zur Honigdicke gelangt war, färbte sich Wasser, worin man sie zerrührte, dunkelbraun *), ließ aber einen bedeutenden Rückstand unauflöst, welcher nach dem Waschen und Trocknen braun wie spanischer Tabak war, und beim Erhitzen in einer Glasröhre verbrannte; ohne aufzublitzen und zu verpuffen, mit einem brenzlichen etwas salpetrigen Geruche. Dieser Rückstand schmeckte bitter, aber nicht sauer, obgleich er die Lackmustrinktur röthete; löste sich zum Theil in kochendem Wasser auf, und gab eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche das Leimwasser nicht trübte.

Dieses sind die Eigenschaften, welche ich an dem Körper wahrgenommen habe, der durch Einwirken von Kali auf Holzstoff entsteht, und den ich neben dem aus Geschwüren der Bäume ausschwitzenden Ulmin stelle. Noch muß ich bemerken, daß dieser sich in dem kranken Baume unter ähnlichen Umständen bildet, indem bei Fäulniß des Holzes das Kali frei wird, welches zur Bildung des Ulmin mitwirken muß. Schon Hr. Vauquelin hatte diese

*) Es löste etwas vom Rückstande und die gebildete Sauerklebersäure auf, welche beim Abdampfen in Krystallen ansahs.

Erzeugung von Alkali durch vegetabilische Eiterung mit der verglichen, welche beim Verbrennen der Pflanzen Statt findet.

Der Ulmin findet sich in mehrern alten Erzeugnissen des Pflanzenreichs. Ich habe ihn vor geraumer Zeit gefunden, als ich Dammerde, die aus holden Wurzeln eines alten Baums genommen worden war, zerlegte (*Ann. de Chim.*: t. 61 p. 191): Es scheint selbst, daß der auflöbliche Theil einiger Dammerden, den man für Extractivstoff ausgegeben hat, aus Ulmin und Ammoniak besteht. Ich habe auch Ulmin in großer Menge im Torfe angetroffen, und in einer ganz mit krySTALLIRTEM kohlenfaurem Kalke durchdrungenen braunen Holzerde, vom linken Ufer der Mosel unweit des alten Scarpone. Ohne Zweifel macht Ulmin auch einen Bestandtheil der Umbraerde aus. Aus Steinkohle Ulmin darzustellen, ist mir aber ganz unmöglich gewesen.
