

Ueber Desoxalsäure.

Von

Dr. Heinrich Brunner,

erstem Assistenten am analyt. Laboratorium in Zürich.

Vor einer Reihe von Jahren machte Löwig höchst interessante Mittheilungen über die Resultate, welche er beim Studium der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther gewonnen hatte, ohne jedoch die Untersuchungen zum Abschluss zu bringen; seine wesentlichsten Beobachtungen waren die folgenden:

Zunächst bildete sich ein schön krystallisirender Aether, von ihm, da er durch Reduction des Oxalsäureäthers entstand, Desoxalsäureäther genannt, welchem Löwig in seiner ersten Abhandlung¹⁾ die Formel $C_{12}H_{18}O_9$, später aber $C_{11}H_{18}O_8$ gab²⁾; er stellte dann aus diesem Aether sowohl als auch aus seiner Säure, der Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ ³⁾ eine Reihe von Salzen dar, deren Zusammensetzung ihm theilweise selbst zweifelhaft erschien; sodann führte er den Desoxalsäureäther durch mehrstündiges Behandeln, hauptsächlich mit verdünnter Schwefelsäure, im Wasserbade, in Traubensäure, Alkohol und Kohlensäure über⁴⁾, je

¹⁾ Journal für practische Chemie 79,456.

²⁾ Ebendasselbst 83,137.

³⁾ Ebendasselbst 83,146.

⁴⁾ Ebendasselbst 84,3-9.

nach der Concentration der Lösung jedoch, und je nachdem die Operation im Glasrohr oder in einer offenen Schale vorgenommen wurde, erhielt Löwig neben Traubensäure noch eine andere, syrupförmige, nicht krystallinische Säure, deren Silbersalz 59,8 p. C. Silber enthielt¹⁾; im Weiteren theilte er mit, dass in dem vom Desoxalsäureäther durch Extrahiren mit Aether befreiten wässrigen Rückstände ein süß schmeckender Körper enthalten sei, welchen Löwig für gährungsfähigen Zucker hielt, da er, mit Hefe versetzt, Alkohol und Kohlensäure entwickelte und Fehling'sche Kupferlösung reducirte²⁾. Im Jahre 1862 gab Löwig in der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft die letzte öffentliche Notiz dieser Untersuchungen und eröffnete, dass, je nachdem man den Oxaläther allein oder gemeinschaftlich mit wasserfreiem oder wasserhaltigem Weingeist der Reduction des Amalgams unterwerfe, verschiedene Producte gebildet würden, hauptsächlich der Gruppe der Fruchtsäuren angehörende Säuren; einlässlicher besprach Löwig nur die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf 80procentigen Alkohol und Oxaläther von ihm erhaltene Glycoläpfelsäure.³⁾

Durch diese interessanten Beobachtungen war ein wesentlicher Fortschritt in der Erkenntniss der Entstehung der Fruchtsäuren gemacht, und mit Recht schrieb Löwig der Desoxalsäure eine wichtige Rolle in der Pflanzenphysiologie zu. Bestätigte sich nun ferner Löwig's Andeutung, dass bei dem weiteren Verlauf der Bildung von Frucht-

¹⁾ Journal für practische Chemie 84, 8-9.

²⁾ Ebendasselbst 84, 13.

³⁾ Ebendasselbst 86, 315.

säuren Zucker entstünde, so lag nichts näher als die Annahme, derselbe sei durch fortgeschrittene Reduction aus einer Säure entstanden, und müsste es auf diesem Wege möglich sein einen Anhaltspunkt über die Natur und Constitution der Zuckerarten zu gewinnen. Diese Betrachtung, sowie Löwig's eigene Zweifel in der von ihm gegebenen Formel der Desoxalsäure, welche sich z. B. gar nicht mit dem Bleisalz¹⁾ vereinbaren lässt, und endlich die Vermuthung von Herrn Prof. Städeler, dass die Desoxalsäure ein Umwandlungsproduct von vorher gebildeter Glyoxylsäure sei, veranlassten mich diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

1. Desoxalsäureäther.

Den zu meiner Untersuchung verwendeten Oxaläther gewann ich hauptsächlich nach Löwig's Vorschrift²⁾ durch Destillation von 3 Theilen völlig entwässerter Oxalsäure mit $3\frac{1}{2}$ Theil absolutem Alkohol; die Destillation geschah aus einem geräumigen Kolben mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler aus dem Eisenbad; was bis zu 140° übergang ward entfernt, das nun folgende Destillat mit Bleioxyd geschüttelt, durch Chlorcalcium entwässert und dann abermals bei 184° abdestillirt, bei welcher Temperatur neutral reagirender Oxaläther übergang. Aus 3 Pfund wasserfreier Oxalsäure erhielt ich durchschnittlich 800 Gr. Oxaläther.

Das angewendete Amalgam enthielt $1\frac{1}{2}$ bis 2 p. C. Natrium, ich hielt mich bei seiner Verwendung genau an Löwig's Methode, setzte dasselbe in ganz kleinen Portionen

1) Journal für practische Chemie 83,142.

2) Ebendasselbst 83,129.

unter fortwährendem, gutem Abkühlen zum Oxaläther, und dennoch ist es mir nur ein einziges Mal gelungen keine braunen Nebenproducte, welche Löwig als für die Ausbeute an Desoxalsäureäther ungünstig erklärt, zu erhalten und gerade dieses Mal war die Menge des Desoxalsäureäthers bedeutend geringer wie bei den andern Darstellungen; ich will hier gleich noch bemerken, dass bei jener Operation, wo keine Bräunung eintrat, sich sofort massenhaft Natriumoxalat ausschied, während dieses sonst erst nach längerem Stehen beim Extrahiren mit Aether, besonders aber auf Zusatz von Wasser erfolgte ¹⁾).

Das Zufügen von Natriumamalgam erfolgte so lange zum Oxaläther, bis das Ganze eine zähe Consistenz angenommen hatte, darauf wurde, nach völligem Erkalten, mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess eine braune, klebrige schwammige Masse von stark alkalischer Reaction, dieselbe löste sich leicht in Wasser und wirkte stark reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung. Da in dieser Masse der Zucker enthalten sein musste, so wurde dieselbe, um die Einwirkung des Natrons auf den Zucker zu verhindern, genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, wobei etwas Kohlensäureentwicklung statt fand, alsdann zur Krystallisation gestellt; es schied sich bald neutrales, oxalsaures Natron ab, nach Entfernung desselben reagirte jedoch die vorher neutrale Lösung wieder sauer und ist bemerkenswerth, dass diese Säuerung continuirlich eintrat, zugleich unter schwacher Kohlensäureentwicklung, Alkoholbildung und Ausscheidung von Natriumoxalat.

¹⁾ Beim Zusatz von Wasser tritt Wärmeentwicklung ein, die unter Umständen sehr heftig wird; es rührt dieselbe jedenfalls von der Zersetzung gebildeten Natriumäthylates mit Wasser her.

Aus dem ätherischen Auszug von der Behandlung mit Natriumamalgam schied sich nach zwölfstündigem Stehen eine ebenfalls braune, klebrige, alkalisch reagirende Masse ab, welche durch Filtration vom Aetherauszuge getrennt wurde, in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und zur Krystallisation gestellt ward. Diese Masse verhielt sich genau so wie die Anfangs vom Aether zurückgelassene, indem neben fortwährender Säuerung sich Alkohol und Oxalat bildete, es wurden daher beide vereinigt und weiter auf Zucker untersucht. Es wurden dieselben zur Trockene verdampft, dann mit Alkohol wiederholt extrahirt bis rein weisses Oxalat zurückblieb; da der Alkohol jedoch noch kleine Mengen des Salzes gelöst hatte, so wurde dieser Auszug abermals zur Trockene verdampft und durch alkoholhaltigen Aether von Oxalat befreit; nach dem Abfiltriren und Verdunsten hinterblieb ein dunkelbrauner, sauer reagirender, bitter schmeckender Syrup, welcher Fehling'sche Kupferlösung stark reducirte; nach wiederholtem Schütteln und Digeriren mit Aether löste er sich nur theilweise darin auf, während der Rückstand sich äusserst leicht in Alkohol löste. Hatte sich Zucker gebildet, so musste er in dieser alkoholischen Lösung sein, dieselbe wurde daher durch Bleizuckerlösung von färbenden Substanzen befreit, abfiltrirt, überschüssiges Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, wieder abfiltrirt, Schwefelwasserstoff verjagt und nun eingedampft; es schied sich eine kleine Menge Natriumacetat aus, dasselbe ward durch Abpressen entfernt und das Uebrige zur Trockene verdampft. Es hinterblieb ein äusserst geringer, neutral reagirender, etwas salzig schmeckender, hellgelblicher Rückstand, welcher die Fehling'sche Kupferlösung nicht reducirte. Es ist mir also, und ich erwähne, dass zweimal

das gleiche Resultat erhalten wurde, auf diesem Wege nicht gelungen Zucker nachzuweisen.

Es wurde bereits oben bemerkt, dass ein Theil des erhaltenen Syrups sich in Aether löste, und zwar war diese ätherische Lösung bedeutend dunkler gefärbt als der in Alkohol lösliche Rückstand; sie reagierte stark sauer, reducirte alkalische Kupferlösung, und schied nach dem Verdunsten in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle aus, die sich als Oxalsäure ergaben; es wurde daher der Aetherrückstand völlig mit Wasser erschöpft und so hinterblieb eine fast schwarze huminartige Masse in geringer Menge, welche nicht näher untersucht werden konnte.

Die Kupfer reduzierende Eigenschaft dieses besprochenen, wässrigen Rückstandes nach dem Entfernen des grössten Theiles des Desoxalsäureäthers durch Aether rührt von in denselben übergegangenem Desoxalsäureäther her, und die Alkoholentwicklung von gebildetem Natriumaethylat, welches auch die Veranlassung zu sich ausscheidendem Natriumoxalat giebt. — Das Oxalat ist das neutrale Salz, dasselbe zeigt bei 100° keinen Wasserverlust, 0,687 Gr. des Salzes geben 0,535 Gr. Na_2CO_3 , demnach 33,7% Na; die Formel $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$ verlangt 34,3% Na.

Der anfänglich braune, alkalisch reagirende Aetherauszug nach der Behandlung des Oxaläthers mit Natriumamalgam ward so lange mit Wasser geschüttelt, bis die oben schwimmende, ätherische Lösung völlig farblos war, dieselbe abgehebert, der grösste Theil des Aethers im Wasserbade abdestillirt und darauf der Rückstand zur Krystallisation gestellt. Nach vollständiger Verdampfung des Aethers hinterblieb eine wie ganz helles Olivenöl aussehende Masse, dieselbe reagierte neutral, reducirte alkalische Kupferlösung, war schwerer wie Wasser und schied sich beim Schütteln mit demselben zum grössten

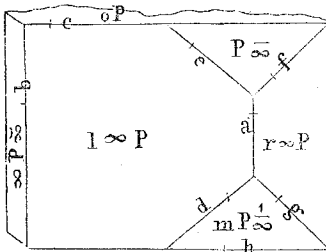
Theil wieder ölarartig ab; sie hatte einen angenehmen Fruchtgeruch. Es krystallisirte bald Desoxaläther aus, jedoch schon nach der ersten Krystallisation reagirte die Lauge schwach sauer, welche saure Reaction bei wiederholtem Auskrystallisiren immer stärker wurde. Nach der dritten Krystallisation entstand ein brauner, bitterer, Kupfer reducirender Syrup von stark saurer Reaction, welcher letztere von freier Oxalsäure herrührte, dieselbe wurde von dem Syrup durch wiederholtes Erschöpfen mit Wasser getrennt und nun hinterblieb eine braune, zähe, harzartige Masse, welche nach wiederholtem Auflösen in Aether und Behandeln mit Wasser hellgelb wurde; sie zeigt genau alle Reactionen des krystallinischen Desoxalsäureäthers, entwickelt mit Kalihydrat Alkohol, giebt mit Barythydrat, Silbernitrat, weisse Salze etc. Ich bekam aber zu wenig Ausbeute um Analysen damit anstellen zu können, muss daher, wie auch Löwig, annehmen, dass diese zähe Masse eine isomere Modification des krystallinischen Desoxalsäureäthers ist, was Löwig auch durch mehrfache Analysen nachgewiesen hat. Die aus derselben abgeschiedene Oxalsäure wird von unzersetzt gebliebenem Oxaläther herrühren.

Der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, Alkohol und absolutem Aether gereinigte Desoxalsäureäther stellt schön glänzende, wasserhelle Krystalle dar, die sich, auf Platinblech erhitzt, völlig verflüchtigen, alkalische Kupferlösung sehr stark reduciren, mit Kali- und Natronhydrat erhitzt Alkohol entwickeln, neutral reagiren und intensiv bitter schmecken. Ueber die sonstigen Eigenschaften verweise ich auf Löwig's Angaben¹⁾, die ich sämmtlich bestätigt fand.

Der Güte des Herrn Stud. Schalch verdanke ich

¹⁾ Journal für pract. Chemie 83, 136.

eine Messung der Krystalle, deren Resultate nachstehende sind: Der Desoxalsäureäther krystallisirt anorthisch, die Stellung wurde so gewählt, wie es beistehende Zeichnung ungefähr erkennen lässt:



Es kommen dabei:

Auf die vertikale Zone die Flächen $r \infty P$. $l \infty P$. $\infty P \infty$.

Auf die der Querachse parallele Zone die Flächen $o P$. $P \infty$. $m P' \infty$.

Auf die der Längsachse parallele Zone die Flächen von $\infty P \infty$ und $o P$.

Anderweitige Theilgestalten sind keine mehr vorhanden, so dass die krystallographische Formel des Desoxalsäureäthers wäre:

$$r \infty P. l \infty P. \infty P \infty. P \infty. m P' \infty. o P.$$

Die mittelst des Reflexionsgoniometers ausgeführten, zur eindeutigen Bestimmung der Krystalle hinreichenden Messungen ergeben folgende Winkel:

$$l \infty P: r \infty P = 133^\circ 17' = a$$

$$l \infty P: \infty P \infty = 112^\circ 28' = b$$

$$l \infty P: o P = 91^\circ 2' = c$$

$$l \infty P: m P' \infty = 145^\circ 54' = d$$

$$l \infty P: P \infty = 141^\circ 5' = e$$

$$r \infty P: P \infty = 144^\circ 26' = f$$

$$r \infty P: m P' \infty = 142^\circ 3' = g$$

$$o P: m P' \infty = 117^\circ 5' = h$$

Analyse des Desoxalsäureäthers.

I. 0,378 Gr. Desoxaläther geben bei der

Verbrennung

0,6472 Gr. CO_2

0,2236 » H_2O

II. 0,386 Gr. Desoxaläther gaben bei der	
Verbrennung	0,6568 Gr. CO ₂
	0,2304 » HO ₂
III. 0,3714 Gr. Desoxaläther geben bei	
der Verbrennung	0,6321 Gr. CO ₂
	0,2112 » H ₂ O

Diese Analysen weichen von denen Löwig's ¹⁾ wesentlich ab, sie führen zu der Formel C₁₂H₂₀O₉. In seiner ersten Abhandlung ²⁾ gab Löwig dem Aether, wie schon erwähnt die Formel C₁₂H₁₈O₉, ohne sie jedoch analytisch zu belegen.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
12 At. Kohlenstoff =	144	46,75	46,70	46,40	46,42
20 At. Wasserstoff =	20	6,49	6,57	6,63	6,32
9 At. Sauerstoff =	144	46,76	46,73	—	—
		<u>308</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	

Alle übrigen Analysen der aus dem Aether dargestellten Salze der Desoxalsäure bestätigten diese Formel, indem die Desoxalsäure C₆H₈O₉, der Desoxalsäureäther C₆H₅(C₂H₅)₃O₉ ist.

2. Einwirkung von Ammoniak auf Desoxalsäureäther.

In der Hoffnung das Amid der Desoxalsäure darzustellen, leitete ich in eine Lösung von Desoxalsäureäther in absolutem Alkohol vollkommen getrocknetes Ammoniak-

	I.	II.	III.	IV.	V.
¹⁾ Löwig erhielt C =	47,31	47,34	47,33	47,53	47,32
H =	6,72	6,53	6,79	6,70	6,71

²⁾ Journal für pract. Chemie 79, 456.

gas; die Lösung färbte sich gelb und nahm nach einigem Stehen und gelindem Erwärmen eine prachtvoll rothe Farbe an. Ein Theil dieser Lösung wurde während sechs Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr einer Temperatur von 100° ausgesetzt, die Lösung färbte sich dunkler und schied eine schwarzbraune Masse ab, die davon abfiltrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten eine rothe, krystallinische, ammoniakhaltige Masse. Der übrige Theil der rothen, ammoniakalischen Lösung ward im verschlossenen Gefäss mehrere Tage bei Seite gestellt, worauf sich an den Wandungen des Gefässes prächtig zinnoberrothe glänzende Massen abschieden, welche äusserst leicht löslich in Wasser, ebenfalls, wenn auch schwieriger, löslich in Alkohol und unlöslich in Aether waren. Durch schweflige Säure und Alkalien wird die rothe Farbe nicht zerstört, wohl aber durch starke Säuren. Die alkoholische Lösung giebt nach längerem Stehen mit Platinchlorid schön ausgebildete, orange gelbe Octaeder, ohne jedoch die Farbe wesentlich zu verändern. Da die abgeschiedene, rothe Masse nicht ganz gleichmässig erschien, so wurde, um etwa vorhandenen unzersetzten Desoxalsäureäther zu entfernen, dieselbe zuerst mit Alkohol und darauf mit Aether ausgewaschen, alsdann in der geringsten Menge Wasser gelöst und über Schwefelsäure eingedampft; es hinterblieb eine dunkelrothe, äusserlich unkrystallinische Masse, welche sich unter dem Mikroskop als aus zwei Körpern bestehend erwies, einem rothen, amorphen und einem farblosen, krystallinischen, dessen sargförmige Krystalle ganz das Ansehen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia zeigten. Ich konnte diese Untersuchung bisher noch nicht weiter verfolgen, behalte sie mir jedoch vor.

3. Salze der Desoxalsäure.

Barytsalz. Zu seiner Darstellung wurde der Aether in Wasser gelöst, erwärmt und dazu eine frisch bereitete, concentrirte Lösung von Barythydrat (letzteres in bedeutendem Ueberschuss und heiss) zugegeben, worauf sich das Salz als schneeweisses Pulver abschied; um es frei von Bariumcarbonat zu erhalten wurde es mit Essigsäure behandelt und dann ausgewaschen. Das Bariumdesoxalat, wie es anfangs erhalten war, reagierte neutral, nach dem Zusatz von Essigsäure trat aber im Waschwasser, selbst nach mehrstündigem Auswaschen auf dem Aspirator, neben Barytreaction zugleich eine ganz schwach saure Reaction ein, so dass sich das Salz etwas zersetzt zu haben schien. 0,5426 Gramm des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren 0,0228 Gr. Wasser beim Erhitzen bis auf 150° , demnach $4,2\%$ etwas über ein Molekul Wasser; höher konnte, ohne Zersetzung des Salzes, nicht erhitzt werden, die Elementaranalyse ergab jedoch einen grösseren Wassergehalt.

0,5302 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4568 Gramm Bariumsulfat, entsprechend $50,73\%$ Ba.

0,6565 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes geben beim Verbrennen mit Kupferphosphat 0,2998 Gramm CO_2 und 0,0908 Gr. H_2O , entsprechend der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ba}_2\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet		Gefunden.
6 At. Kohlenstoff =	72	13,13	12,45
10 At. Wasserstoff =	10	1,82	1,53
2 At. Barium =	274	50,00	50,73
12 At. Sauerstoff =	192	35,05	35,29
	548	100,00	100,00

Ammonsalz. Dasselbe wurde aus dem frisch gefällten Barytsalz durch wiederholtes Digeriren im Wasserbade mit Ammoniumcarbonat dargestellt, wobei eine völlige Umsetzung stattfindet. Um das Ammoniaksalz rein zu erhalten, ist es erforderlich, dass die Lauge stets ammoniakalisch ist; so bald diese Vorsichtsmassregel unbeachtet bleibt, tritt eine Spaltung des Salzes ein; es wurde daher die Lösung desselben unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak bis auf ein geringes Volumen eingedampft und dann dieselbe in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkalk zur Krystallisation gestellt. Das Salz bildet farblose, bis $1\frac{1}{2}$ Linien lange prismatische Krystalle, welche, trotz der grössten Vorsicht in Folge einer geringen Zersetzung etwas bräunlich gerändert waren. Das Salz reagirt alkalisch, ist leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich und reducirt stark Fehling'sche Kupferlösung. Nachdem es einige Zeit über reinem Aetzkalk gelegen hatte um anhaftendes Ammoniak zu entfernen, wurde die Base mit Platinchlorid bestimmt, eine Wasserbestimmung konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes nicht vorgenommen werden, es scheint dasselbe ein Molekul zu enthalten.

0,3433 Gr. des Salzes gaben 0,7954 Gr. Platinsalmiak, demnach 18,6% NH_4 ; es entspricht dieses der Formel $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_4)_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet.		Gefunden.
6 At. Kohlenstoff =	72	24,57	— —
7 At. Wasserstoff =	7	2,38	— —
3 At. Ammonium =	54	18,43	18,69
10 At. Sauerstoff =	160	54,62	— —
	<hr/>		<hr/>
	293	100,00	

Bleisalz. Es wurde zu seiner Bereitung das soeben

beschriebene Ammoniaksalz verwendet, dessen wässrige Lösung mit Bleizucker ausgefällt wurde. Das Bleisalz bildet einen sehr voluminösen, weissen unkrystallinischen Niederschlag. 0,3888 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren, bis auf 150° erhitzt, 0,0158 Gr. = 4,6 % Wasser, welches fast 2 Molekulan entspricht; dieselben erfordern 5,3 % Wasser, es konnte jedoch wegen beginnender Zersetzung des Salzes nicht höher erhitzt werden. Zur Bleibestimmung wurde das Salz in Wasser suspendirt, mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen, Weingeist zugesetzt, und dann auf einen bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und wieder bei 100° getrocknet; es gaben 0,3888 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes 0,3580 Gr. Bleisulfat entsprechend 62,91 % Pb.

0,6002 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung 0,2359 CO₂ und 0,0620 H₂ O; es stimmt dieses Resultat zu der Formel C₆ H₄ Pb₂ O₉ + 2 H₂ O.

	Berechnet.	Gefunden.
6 At. Kohlenstoff =	72 10,74	10,71
8 At. Wasserstoff =	8 1,19	1,14
2 At. Blei =	414 61,80	62,91
11 At. Sauerstoff =	176 26,27	25,24
	670 100,00	100,00

Silbersalz. Es wurde aus der schwach ammoniakalischen Lösung des Ammoniumdesoxalates, ohne dass dasselbe vorher krystallisirt war, durch Zusatz von Silbernitrat erhalten; die Operation wurde, um der leichten Zersetzbarkeit vorzubeugen, bei schwachem Gaslicht und steter Eiskühlung vorgenommen, der entstehende weisse

Niederschlag des Silbersalzes gesammelt, ausgewaschen und bei völligem Lichtabschluss über Schwefelsäure getrocknet. Das Silberdesoxalat wird sowohl im trockenen wie im feuchten Zustande ganz ungemein leicht, selbst im zerstreuten Tageslicht zersetzt, im feuchten Zustande scheidet sich das Silber wie durch Aldehyde spiegelartig an den Gefässwandungen ab, nach einigen Tagen wird es selbst im Dunkeln reducirt, auch gelindes Erwärmen bewirkt sofortige Zersetzung, unter lebhaftem Verpuffen.

0,5516 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,3499 Gr. Silber, entsprechend 63,45% Ag.

Eine zweite Portion wurde als Chlorsilber bestimmt, durch Uebergiessen des Salzes mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockene, Glühen, Uebergiessen mit Königswasser und abermaligem Glühen bis zum constanten Gewicht.

0,3804 Gr. geben 0,3220 Gr. Chlorsilber, entsprechend 63,70% Ag.

0,5554 Gr. geben bei der Verbrennung $\left\{ \begin{array}{l} 0,2257 \text{ Gr. CO}_2 \\ 0,0457 \text{ » H}_2\text{O} \end{array} \right.$

0,9142 » » » » » $\left\{ \begin{array}{l} 0,3735 \text{ Gr. CO}_2 \\ 0,0762 \text{ » H}_2\text{O} \end{array} \right.$

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel des Silbersalzes zu $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Ag}_4 \text{O}_9 + \text{H}_2 \text{O}$.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
6 At. Kohlenstoff =	72	10,74	11,08	11,14
6 At. Wasserstoff =	6	0,89	0,91	0,92
4 At. Silber =	432	64,47	63,70	63,45
10 At. Sauerstoff =	160	23,90	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	670	100,00		

4. Desoxalsäure.

Zur Gewinnung derselben diente das Silbersalz. Dasselbe wurde unmittelbar nach seiner Darstellung in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, von gebildetem Schwefelsilber abfiltrirt, überschüssiges Schwefelwasserstoffgas verjagt, von etwas ausgeschiedenem Schwefel abermals abfiltrirt, auf dem Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und dann über Aetzkalk zur Krystallisation gestellt. Es schieden sich nach einiger Zeit kleine weisse Kryställchen von rein saurem Geschmack aus, ihre verdünnte Lösung wurde durch Chlorcalcium nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak entstand aber sofort ein weisser Niederschlag, der sich anfänglich in Essigsäure löste, nach einigem Stehen aber wieder krystallinisch abschied. Diese erste Krystallisation wurde von der Lauge getrennt, zwischen Papier abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt.

0,3404 Gr. der Säure gaben $\left\{ \begin{array}{l} 0,3706 \text{ Gr. CO}_2 = 29,69\% \text{ C.} \\ 0,1371 \text{ » H}_2\text{O} = 4,47\% \text{ H.} \end{array} \right.$

Die Lauge der Krystalle hatte eine gelbliche Farbe angenommen, und da die Resultate der Elementaranalyse durchaus nicht mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_9$ der Desoxalsäure stimmten, so musste eine Zersetzung eingetreten sein. In der That zeigte die über Schwefelsäure völlig eingetrocknete Lauge wesentliche Unterschiede von der analysirten Säure; während die gut abgewaschenen Krystalle keine Spur von hygroskopischer Feuchtigkeit zeigten und Fehling'sche Kupferlösung nicht reducirten, zerfloss die eingetrocknete Lauge schon nach kurzem Verweilen an der Luft, unzerfliessliche Krystalle einschliessend, und wirkte energisch reducirend auf die Fehling'sche Kupferlösung. Dieses

erkennend musste mir die Analyse der Säure als unmassgeblich erscheinen, da ich keine Garantie ihrer Reinheit hatte; die abgepressten Krystalle wurden daher nochmals umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und verbrannt.

0,3089 Gr. der Säure gaben $\left\{ \begin{array}{l} 0,3462 \text{ Gr. CO}_2. \\ 0,1188 \text{ » H}_2\text{O}. \end{array} \right.$

Wie schon die erste Analyse, so führte mich diese zweite ebenfalls auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_{13}$, welche gleichbedeutend ist mit 2 Molekulan Traubensäure + 1 Mol. Wasser.

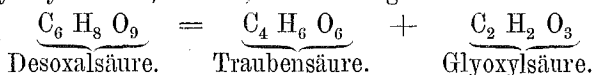
Berechnet.	Gefunden.
C = 30,19	C = 30,56
H = 4,4	H = 4,27

So nahe der Zusammensetzung der Traubensäure gekommen, lag, da Löwig ausdem Desoxalsäureäther Traubensäure erhalten hatte, nichts näher als die Vermuthung, es spalte sich die Desoxalsäure schon für sich in Traubensäure und, wie sich aus den Eigenschaften der syrupförmigen Säure schliessen liess, Glyoxylsäure, eine Annahme, die ich auf das Bestimmteste bestätigt gefunden habe. Da einmal die über Schwefelsäure, das andere Mal die bei 100° getrocknete Säure fast dasselbe Resultat ergab, so hielt ich eine nochmalige Umkrystallisation für nothwendig, indem diese Differenz wohl nur durch eine Verunreinigung entstanden sein konnte, und wirklich hatte diese dritte Krystallisation genau die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Traubensäure; ihre wässrige Lösung verhielt sich optisch inactiv und fällte Gyps-lösung.

0,3482 Gr. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4082 Gr. CO_2 und 0,1304 Gr. H_2O , was genau zu der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ der Traubensäure stimmt.

	Berechnet	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff =	48 32,00	31,97
6 At. Wasserstoff =	6 4,00	4,15
6 At. Sauerstoff =	96 64,00	63,88
	150 100,00	100,00

Wie ich weiter unten noch anführen werde, spaltet sich in der That die Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxylsäure, nach der Gleichung:



Eine weitere Bestätigung, dass wirklich Traubensäure entstanden war, fand ich in dem aus der Säure dargestellten Kalisalz. Die krystallisirte Säure wurde mit einer genau titrirten Ammoniaklösung gesättigt, darauf eine äquivalente Menge Kaliumcarbonat ¹⁾ zugesetzt, im Wasserbade das gebildete Ammoniumcarbonat vertrieben, mit Essigsäure übersättigt und zur Krystallisation gestellt; es schieden sich schwer lösliche Krystalle aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren und Auswaschen sauer reagirten, und deren Analyse ergab, dass sie aus saurem, traubensaurem Kali bestanden.

0,3388 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes geben 0,4432 Gr. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 20,86% K.

0,508 Gr. des Salzes mit Kupferphosphat verbrannt gaben 0,4704 Gr. CO₂ und 0,1352 Gr. H₂O, was der Formel C₄H₅KO₆ entspricht.

¹⁾ Ich wählte Kaliumcarbonat und nicht Kalihydrat, weil es sehr schwer hält absolut reines Kalihydrat zu gewinnen, während mir ein Kaliumcarbonat von 99,7% K₂CO₃ zur Verfügung stand.

	Berechnet.		Gefunden.
4 At. Kohlenstoff =	48	25,53	25,25
5 At. Wasserstoff =	5	2,66	2,95
1 At. Kalium =	39	20,74	20,86
6 At. Sauerstoff =	96	51,07	50,94
	188	100,00	100,00

Die Gegenwart der Glyoxylsäure neben Traubensäure zu constatiren gelang auf folgendem, indirectem Wege: Nach Debus ¹⁾ zerfällt die Glyoxylsäure beim Kochen mit überschüssigem Kalkhydrat in Oxalsäure und Glycolsäure. Ich kochte daher die, von der Traubensäure sorgfältig getrennte, syrupförmige Säure anhaltend mit Kalkmilch, bis eine abfiltrirte Probe Fehling'sche Kupferlösung nicht mehr reducirte, filtrirte von überschüssigem Kalk und gebildetem Oxalat ab, wusch aus, entfernte durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat gelösten Kalk, filtrirte wieder ab und verdampfte zur Krystallisation; es schied sich glycolsaurer Kalk in den charakteristischen, wawellitartigen Drusen aus; die Kalkbestimmung ergab:

0,18 Gr. bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,156 Gr. Calciumcarbonat, entsprechend 34,66% Ca. Die Formel $C_2 H_2 Ca O_3$ des glycolsauren Kalkes verlangt, 35,08% Ca.

Zur Nachweisung des oxalsauren Kalkes wurde der Gesammtrückstand, welcher nach Entfernung des gelösten glycolsauren Kalkes blieb, in Salpetersäure gelöst, filtrirt, überschüssige Säure genau mit Natronhydrat entfernt und darauf mit Bleinitrat ausgefällt; der Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, von entstandenem Schwefel-

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. 100,s.

blei abfiltrirt, Schwefelwasserstoffüberschuss verjagt und dann eingedampft. Die Säure schied sich in weissen, prismatischen Krystallen aus, dieselben wurden in Wasser gelöst, erhitzt und nun mit Natriumcarbonat versetzt; unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schied sich neutrales Natriumoxalat ab. Dasselbe auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet ergab nach dem Glühen:

0,313 Gr. des Salzes gaben 0,243 Gr. Natriumcarbonat, demnach 33,5% Na. Das neutrale Natriumoxalat $C_2 Na_2 O_4$ verlangt 34,3 % Na.

Fernere Beweise der Anwesenheit von Glyoxylsäure erhielt ich durch qualitative Prüfungen. Debus¹⁾ giebt an, dass die wässrige Glyoxylsäure, in einer Retorte der Wärme des Wasserbades ausgesetzt, überdestillirt; ich unterwarf daher die syrupförmige Säure dieser Operation, und wenn gleich nach mehrstündiger Leitung derselben auch nur äusserst wenig Destillat erhalten war, so konnte doch in demselben Glyoxylsäure nachgewiesen werden, indem sowohl Silbernitrat wie auch Fehling'sche Kupferlösung reducirt wurden; ein zweites Destillationsproduct ergab das Gleiche.

Da die syrupförmige Säure so stark reducirend auf Kupfersalze wirkte, da ich sie ferner durch Kalk in Oxalsäure und Glycolsäure überführen wollte und mir das Aufhören der reducirenden Eigenschaften als Massstab der Zersetzung diente, so musste ich wissen, wie sich Glyoxylsäure und Glycolsäure zu alkalischen Kupferlösungen verhalten; ich stellte mir zu dem Behufe beide Säuren, respective ihre Alkalisalze dar. Die Glyoxylsäure gewann ich

¹⁾ Annalen der Chemie u. Ph. 100,12.

nach dem Verfahren von Debus¹⁾ durch Ueberschichten rauchender Salpetersäure mit Wasser und Alkohol und mehrwöchentlichem Stehenlassen bei einer Temperatur von 15—20°; die erhaltene Flüssigkeit wurde portionenweise eingedampft, nach Neutralisation mit Kreide mit heissem Wasser ausgelaugt, abfiltrirt, die Kalksalze durch Alkohol gefällt, ausgewaschen, wieder in Wasser gelöst, alsdann zur Krystallisation gestellt; das sich abscheidende Gemenge von glyoxylsaurem und glycolsaurem Kalk wurde nochmals umkrystallisirt (um etwa anhaftendes Glyoxal zu entfernen), abgepresst und durch Kochen desselben mit Natriumcarbonat lösliche Natronsalze dargestellt; beim Erhitzen derselben mit Fehling'scher Kupferlösung trat sogleich Reduction ein.

Die Glycolsäure, respective ihr Natronsalz, erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von Monochloressigsäure mit Kalihydrat unter dem Dephlegmator, Eindampfen des Productes zur Trockne und Extrahiren mit heissem Alkohol; das glycolsaure Kali schied sich in prachtvollen, farblosen dendritischen Massen ab; weil dasselbe aber noch etwas Chlorkalium enthielt, so wurde es wieder in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium und Alkohol das Kalksalz ausgefällt, dieses wieder in heissem Wasser gelöst, umkrystallisirt, worauf der glycolsaure Kalk in schön weissen wawellitartig zusammenhängenden Nadeln anschoss; durch Kochen mit Natriumcarbonat in lösliches Natronsalz übergeführt, trat beim Erhitzen des letzteren mit alkalischer Kupferlösung keine Reduction ein. Die Glyoxylsäure wirkt also reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung, nicht aber die Glycolsäure und ihre Salze.

¹⁾ Annalen der Chemie und Ph. 100, s.

Ich glaube somit hinlänglich Beweise für die Spaltung der Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxylsäure ohne Einwirkung stärkerer Säuren geliefert zu haben; die Reaction erfolgt glatt und fast quantitativ genau.

5. Löwig's saures Kalisalz.

Dieses Salz ist von grösster Wichtigkeit, da durch dasselbe ein klares Licht auf die Abweichungen zwischen Löwig's und meinen Resultaten geworfen wird.

Erhalten ward es aus der wässrigen Lösung des noch nicht auskrystallisirten Ammoniumdesoxalates durch Zusatz von reinem Kaliumcarbonat, Vertreiben des entstandenen Ammoniumcarbonates auf dem Wasserbade, Uebersättigen mit Essigsäure und krystallisiren lassen. Die erhaltenen Krystalle nochmals umkrystallisirt waren von glänzend weisser Farbe und gaben, über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° keinen Gewichtsverlust; höher erhitzt begannen sie sich ein wenig gelblich zu färben.

0,3622 Gr. des Salzes gaben 0,6164 Gr. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 27,1% K.

0,603 Gr. des Salzes, mit Kupferphosphat verbrannt, gaben 0,4572 Gr. CO_2 und 0,1280 Gr. H_2O .

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$.

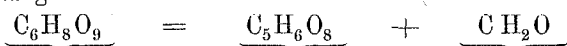
	Berechnet.		Gefunden.
5 At. Kohlenstoff =	60	20,83	20,67
6 At. Wasserstoff =	6	2,08	2,33
2 At. Kalium =	78	27,08	27,10
9 At. Sauerstoff =	144	50,01	— —
	288	100,00	

Es ist dieses genau dasselbe Salz, welches Löwig als saures desoxalsaures Kali erhalten und beschrieben hat, es ist jedoch kein desoxalsaures Salz, sondern ein Spaltungsproduct, seine Säure hat die Formel $C_5H_6O_8$ also Löwig's Desoxalsäure; indem nun Löwig mit Ausnahme eines Bleisalzes sämmtliche andere Salze aus diesem Kalisalze darstellte, da ihm die Spaltung der Desoxalsäure entgangen war, so mussten sie sich natürlich alle auf die Formel $C_5H_6O_8$ beziehen, sind also Salze dieser Säure, ¹⁾ nicht aber der Desoxalsäure. Das einzige desoxalsaure Salz, welches Löwig erhalten hat, ist wohl sein basisches Bleisalz, das er direct durch Fällen des Desoxalsäureäthers mit Bleizuckerlösung unter Freiwerdung von Essigsäure darstellte, und dem er die Formel $3 Pb O, C_{10}H_3O_{13} + 4 Pb O, C_{10}H_2O_{13}$ (Aequivalentgewichte) gab; obgleich es schwierig anzunehmen ist, dass aus saurer Lösung ein basisches Salz entsteht, so war Löwig zu der Annahme gezwungen da er seine analytischen Resultate auf die Formel der Säure $C_5H_6O_8$ berechnen musste. Nachstehende Zusammenstellung von Löwig's Analyse dieses Bleisalzes und der meinigen wird ergeben, dass wir beide ein und dasselbe Salz erhalten haben, und dass Löwig's basisches Bleisalz nicht der Säure $C_5H_6O_8$, sondern der Desoxalsäure $C_6H_8O_9$ zugehört und die Formel $C_6H_4Pb_2O_9 + 2 H_2O$ hat.

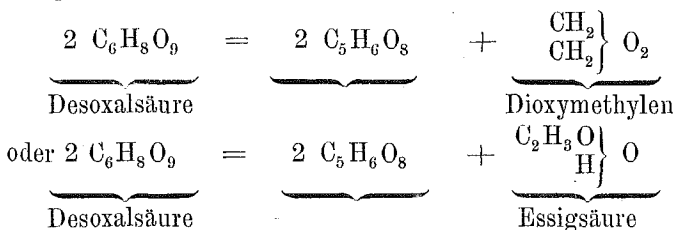
¹⁾ Da nach meiner Untersuchung die Desoxalsäure die Formel $C_6H_8O_9$ hat und nicht $C_5H_6O_8$, so muss letzterer Säure ein neuer Name gegeben werden; ich enthalte mich dessen vorläufig, es Herrn Prof. Löwig überlassend, welchem, da er die Säure $C_5H_6O_8$ zuerst entdeckte und beschrieb, jedenfalls das Recht zusteht.

	Berechnet.		Löwig ¹⁾ .	Brunner.
6 At. Kohlenstoff =	72	10,74	10,33	10,71
8 At. Wasserstoff =	8	1,19	0,78	1,14
2 At. Blei =	414	61,80	65,1	62,91
11 At. Sauerstoff =	176	26,27		
	<hr/>			
	670	100,00		

Materialmangel hinderte mich genau festzustellen, in welcher Weise die Spaltung der Desoxalsäure durch Alkalien und Essigsäure in die Säure $C_5H_6O_8$ vor sich geht, es sind verschiedene Fälle möglich. Zunächst kann neben der Säure $C_5H_6O_8$ noch Formylaldehyd entstehen, nach der Gleichung:



oder aber, wenn sich die Zersetzung auf 2 Moleküle Desoxalsäure erstreckt, kann auch Dioxymethylen oder auch Essigsäure entstehen:



Allem Beobachteten nach scheint sich Essigsäure zu bilden, indem ich keinerlei stechenden Geruch wahrnehmen konnte und in der Lauge des sauren Kalisalzes ein zerfließliches Salz enthalten war, es konnte mir dieses aber keine sicheren Beweise liefern, da ich bei der Bereitung des sauren Kalisalzes Essigsäure angewendet habe.

¹⁾ Journal für pract. Chemie 84,142.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser offenen Frage beschäftigt und hoffe in Bälde Positiveres mittheilen zu können.

Nach Löwig zerfällt die Säure $C_5H_6O_8$ einfach unter Abspaltung eines Molekules Kohlensäure in Traubensäure, wenn man den Desoxalsäureäther mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt; der Desoxalsäureäther liefert allerdings Traubensäure, wie es die Desoxalsäure schon ohne Einwirkung stärkerer Säuren thut, die Säure $C_5H_6O_8$ aber geht, durch Erhitzen mit Salzsäure wenigstens, nicht in Traubensäure über, sondern bleibt unverändert. Ich habe dieses dadurch bewiesen, dass ich Löwig's saures Kalisalz durch Platinchlorid seines Kaligehaltes beraubte, überschüssiges Platinchlorid durch Schwefelwasserstoff entfernte, abfiltrirte und mit concentrirter Salzsäure zur Trockne verdampfte, die erhaltene Säure mit Kaliumcarbonat neutralisirte und Essigsäure zusetzte; die so erhaltenen Krystalle stellten sich nach ihrer Reinigung als ganz das gleiche saure Kalisalz heraus; bei 100° getrocknet gaben 0,0996 Gramm des Salzes 0,170 Gr. Kaliumplatinchlorid entsprechend 27,2% K.; die Formel $C_5H_4K_2O_8 + H_2O$ verlangt 27,08% K. Da es Löwig nur aus dem Desoxalsäureäther gelang die Traubensäure darzustellen, so ist es klar, dass nicht die Säure $C_5H_6O_8$ sondern die Desoxalsäure $C_6H_8O_9$ dazu die Veranlassung war. Löwig¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Desoxalsäureäther neben Traubensäure gleichfalls eine syrupförmige Säure, deren Silbersalz er bestimmte und darin 59,8% Silber fand; es ist dieses jedenfalls Glyoxylsäure gewesen, da ihr Silbersalz, entsprechend der Formel $C_2H Ag O_3$, 59,6% Silber verlangt.

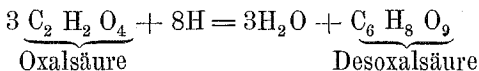
¹⁾ Journal für pract. Chemie 84,s.

6. Zusammenstellung der Resultate.

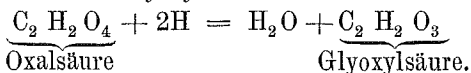
Desoxalsäure	$C_6 H_8 O_9$
Desoxalsäureäther	$C_6 H_5 (C_2 H_5)_3 O_9$
Ammonsalz	$C_6 H_5 (N H_4)_3 O_9 + H_2 O$
Silbersalz	$C_6 H_4 Ag_4 O_9 + H_2 O$
Barytsalz	$C_6 H_4 Ba_2 O_9 + 3H_2 O$
Bleisalz	$C_6 H_4 Pb_2 O_9 + 2H_2 O$

Es geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass die Desoxalsäure eine dreibasische Säure ist, welche jedoch unter Umständen auch vier Atome Base aufnimmt, eine Analogie, welche unter anderem bei der Glyoxylsäure gefunden wird, die nach Debus¹⁾ besonders mit Kalk, Blei und Baryt leicht Salze mit zwei Atomen Base bildet, obgleich sie eine einbasische Säure ist.

Was die Entstehung der Desoxalsäure aus der Oxalsäure durch Wasserstoff anbetrifft, so ist sie eine leichtverständliche. Es wirken auf drei Moleküle Oxalsäure acht Atome Wasserstoff, es bildet sich Desoxalsäure unter Austritt dreier Moleküle Wasser:



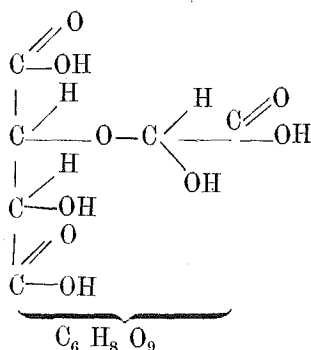
und zwar wird wohl zunächst jedes Oxalsäuremolekül in gleicher Weise zu Glyoxylsäure reducirt:



Die Glyoxylsäure ist, wie Debus zuerst feststellte, ein Aldehyd, ihre Säure ist die Oxalsäure, ihr Alkohol die Glycolsäure, welche letztere, wie Wislicenus für die Oxy-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Ph. 100. 13.

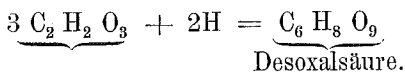
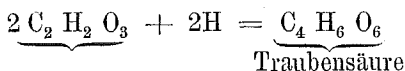
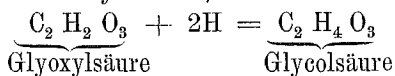
säuren im Allgemeinen nachwies, zugleich Alkohol und Säure ist. Wie nun die Aldehyde Neigung haben, sich zu polymerisiren, so auch hier die Glyoxylsäure: drei Moleküle derselben lagern sich vielleicht in der Weise aneinander, dass aus zweien derselben der Sauerstoff des Aldehydrestes mit dem Wasserstoff Hydroxyl bildet, dadurch werden zwei Valenzen frei, von welchen die eine an den Aldehydsauerstoff des dritten Moleküls gebunden wird, während die dadurch frei gewordene Kohlenstoffvalenz desselben sich mit derjenigen des anderen Aldehydrestes verbindet. Der Desoxalsäure würde danach folgende Structurformel zukommen:



Ist dieselbe auch noch hypothetisch, so liefert sie doch ein Bild für die Zersetzung der Desoxalsäure in Weinsäure und Glyoxylsäure. Ich hoffe, dass weitere von mir beabsichtigte Versuche zu bestimmter Einsicht darüber führen werden.

Die Desoxalsäure scheint ein wichtiges vermittelndes Glied im Aufbau der Pflanzenstoffe zu bilden; ihr muthmasslicher Anschluss an die Kohlenhydrate einerseits, ihr factischer Anschluss an die Fruchtsäuren andererseits, zu deren Bildung sie wesentlich beiträgt, sind eine aberma-

lige Stütze der schon längst von Liebig ausgesprochenen Ansicht, dass die pflanzliche Existenz von einem fortwährenden Reductionsprocess abhängig ist, eines Processes, den die Natur durch Licht und Wärme erschafft und dessen naturnothwendige Folge eine bedeutende Anhäufung von Nahr- und Reservestoffen in lichtreich stehenden Pflanzen ist, eine anerkannte Thatsache, welche kürzlich durch die schönen, pflanzenphysiologischen Untersuchungen Karsten's ¹⁾ neuerdings bestätigt wurde. Bedenken wir, dass die Pflanzen nur mittelst des Lichtes im Stande sind Kohlensäure zu absorbiren, dass diese, wie die trefflichen, instructiven Versuche Kolbe's und Schmidt's ²⁾ und Kolbe's und Drechsel's ³⁾ erwiesen haben, durch reducirende Agentien wie Kalium oder Natrium in Ameisensäure und Oxalsäure übergeht, so lässt sich kaum mehr bezweifeln, dass die Kohlensäure durch fortwährende Reductionsprocesses bei Anwesenheit von Wasser die wesentlichsten Pflanzenbestandtheile erzeugt. Aus der durch Reduction der Kohlensäure entstandenen Oxalsäure entsteht durch weitere Reduction Glyoxylsäure, diese, je nachdem zu 1, 2 oder 3 Molekulen derselben ein Molekul Wasserstoff tritt, liefert Glycolsäure, Traubensäure und Desoxalsäure:



¹⁾ Dessen Inaugural-Dissertation. Jena 1870.

²⁾ Annal. der Chem. u. Ph. CXIX. 251.

³⁾ Ebendasselbst 146, 140.

Aus der von der Desoxalsäure stammenden Trauben- oder vielleicht auch Weinsäure können durch weitere Reduction Apfelsäure und endlich Bernsteinsäure entstehen, kurz, wir finden einen continuirlichen Kreislauf im Leben der Pflanze.

Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. Städeler, für den freundlichen Rath, mit welchem er mir jederzeit bei Ausführung dieser Arbeit zur Seite stand, meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Der Minentrichter

von

Prof. K. Culmann.

Bisher hat man in verschiedenen Lehrbüchern lesen können, der bei dem Sprengen entstehende Minentrichter sei ein Rotationsparaboloid, dessen Brennpunkt von der Mine selbst eingenommen werde. Bei allen Trichtern, die ich je habe beobachten können, war es mir stets unmöglich, auch nur die geringste Aehnlichkeit mit einem Rotationsparaboloid zu entdecken. Wenn er ein solches wäre, dürfte nie mehr ein Theil des alten Bohrloches im Gestein sichtbar bleiben und doch ist das immer der Fall. Die Mine müsste eine concave Fläche darbieten, und doch glaubte ich deutlich bemerken zu können, dass die Curve convex sei. Aus diesen Gründen soll hier der Versuch gemacht werden, die Form des Minentrichters theoretisch zu bestimmen.