

Endlich habe ich sie gefunden und werde Ihnen nächstens weiteres darüber schicken. Es ist, so viel ich weiss, die einzige, von zwei Beobachtern angestellte, also völlig constatirte Sichtbarkeit eines Himmelskörpers vor der Sonne, der nicht Merkur oder Venus war. — Ich habe auf jene beiden Funde hin gleich die Wiener-Zeitung von 1819 — 1823 ganz durchgehen lassen, bin aber bis jetzt auf nichts dahin Gehöriges gestossen. — Die mir von Hrn. Director v. Littrow übersandte Notiz wäre allerdings interessanter, wenn einerseits auf jeden Tag nur Eine Beobachtung fallen würde, oder dann über die Beobachtungszeit Genaueres mitgetheilt wäre, und wenn andererseits eine Angabe über das verwendete Instrument vorkäme; aber immerhin bildet sie eine ganz interessante Ergänzung zu den das Jahr 1821 beschlagenden Beobachtungen von Adams, Argelander, Flaugergues, Stark, etc. Möchte es Hrn. v. Littrow gelingen, die Tagebücher selbst aufzufinden!

Mittheilungen aus dem Laboratorium

von

Professor Dr. J. Wislicenus.

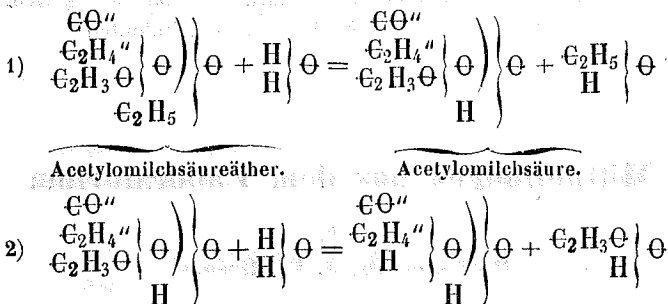
III. Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen.

3. *Acetylmilchsäure.*

In meiner frühern Mittheilung über den Acetylmilchsäureäther (pag. 16) erwähnte ich bereits, dass derselbe bei langem Stehen mit Wasser, oder schneller beim Erhitzen mit letzterem in einem zugeschmolzenen Glasrohr sich in Acetylmilchsäure und Alkohol zersetzt. Ich habe seither eine Reihe von Versuchen

über diese Zerlegung angestellt und gefunden, dass die letztere Art nicht nur schneller zum Ziele führt, sondern auch weit sicherere Resultate giebt.

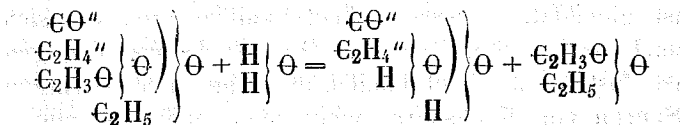
Es wird zu diesem Zweck der Acetylmilchsäureäther mit dem doppelten Volum Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und diese auf 150° erhitzt. Nach Verlauf von zwei, höchstens drei Stunden ist die Spaltung des Aethers bewerkstelligt und die Flüssigkeit auch beim Erkalten vollkommen homogen. Dieser Punkt darf nicht überschritten werden, weil sonst die Zersetzung weiter schreitet, so dass die Acetylmilchsäure durch die Einwirkung des Wassers in Milchsäure und Essigsäure zerfällt.



Man muss, um den Zeitpunkt der vollständigen Zerlegung des Aethers genau zu erkennen, die Röhren öfters aus dem Bad herausnehmen. Nach etwa anderthalbstündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur erscheint der Inhalt schon homogen, ist es aber in der That noch nicht, da er sich beim Erkalten trübt und eine kleine Menge noch unzersetzten Aethers abscheidet. Es ist daher erforderlich, die Glasröhren vor jeder Beobachtung sich erst abkühlen zu lassen und, wenn nöthig, wieder von Neuem zu

erwärmen. Nimmt man sie nach zweistündigem Erhitzen zum ersten Male aus dem Bad, so wird man den Punkt der verlangten Zersetzung genügend genau treffen, wenn man die Beobachtung von Viertel- zu Viertelstunde wiederholt.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweicht kein Gas. Der Inhalt riecht ganz schwach nach Essigäther, welcher sich in Spuren nach der Gleichung:



zu bilden scheint.

Die homogene Flüssigkeit wird hierauf mit eingesenktem Thermometer schnell destillirt. Das Sieden beginnt bei etwa 90°; die bis 99° übergehende Flüssigkeit wurde gesondert aufgefangen. Sie roch nach Alkohol, schmeckte brennend und schwach sauer und röthete Lakmuspapier etwas. Ihr specifisches Gewicht war geringer als das des Wassers. Bei mehrstündiger Digestion mit gebranntem Kalk verlor sich die saure Reaction vollkommen; das nun erhaltene Destillat roch und schmeckte rein weingeistig und begann bei 84° zu sieden. Ich habe mich nicht weiter bemüht, die Gegenwart des Aethylalkohols nachzuweisen, da die vorstehenden Beobachtungen an sich wohl schon vollkommen entscheidend sind.

Der zweite, bei der Destillation der ursprünglichen Flüssigkeit zwischen 100° und 120° übergehende Antheil war verdünnte Säure, welche sich übrigens in der Vorlage schon zum Theil in Milchsäure und Essigsäure zersetzte — wenigstens gab sie beim Sättigen mit Baryt, allerdings nach fast zweitägigem

Stehen, meist Bariumlactat und Bariumacetat und nur wenig Acetylolactat.

Der Siedepunkt steigt hierauf schnell bis auf 200° und darüber, wo die Destillation stets abgebrochen wurde, da ich bei einer Probe die Beobachtung gemacht hatte, dass bei höherer Temperatur Zersetzung der rückständigen Säure eintritt.

Das sehr geringe Destillat zwischen 120° und 200° ist gleichfalls wässrige Acetylmilchsäure, die sich auch bald weiter zerlegt. Der Rückstand dagegen ist fast reine Acetylmilchsäure mit nur geringen Spuren von Milchsäure, wenn man genau wie angegeben verfährt. Dagegen enthält er von letzterer Säure um so grössere Mengen, je länger die Röhren erhitzt wurden, je mehr Zeit zwischen dieser Erhitzung und der Destillation verstrich und je langsamer man die Destillation selbst vor sich gehen liess. Dieser Rückstand ist syrupdick, so dass er nach dem Erkalten kaum noch fliesst, löst sich aber sehr leicht in Wasser und schmeckt rein und angenehm sauer ohne kratzenden Nachgeschmack. Er ist die möglichst reine und concentrirte Acetylmilchsäure. Dieselbe ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, geht aber mit den Wasserdämpfen in ziemlich grosser Menge über, wobei sie freilich zum Theil in Milchsäure und Essigsäure zerlegt wird. Ueberhaupt ist sie in hohem Grade unbeständig und auch ihre Salze zersetzen sich sehr leicht.

Ihre Zusammensetzung wurde vorzugsweise durch Analyse des Bariumsalzes, welches unter den Metallderivaten, welche ich dargestellt habe, das beständigste zu sein scheint, ermittelt.

Die frisch bereitete wässrige Lösung der Ace-

tylomilchsäure löst Bariumcarbonat unter Entwicklung von Kohlensäure leicht bis zu vollkommener Neutralisation auf. Man kann zuletzt etwas erwärmen, aber nur sehr kurze Zeit, weil ausserdem bei Ueberschuss des Carbonates leicht Zersetzung der Säure unter Bildung grosser Mengen von Lactat und Acetat eintritt. Nach der Filtration lässt sich die Lösung des Salzes ohne viel Gefahr im Wasserbade verdampfen. Man erhält auf diese Weise einen dicken, farblosen Syrup, der beim Erkalten zäh wird, und unter dem Mikroskop betrachtet wenige, äusserst dünne Krystallnadeln enthält, welche sich aber nicht ohne Zersetzung vermehren lassen; denn auch beim Verdampfen der Lösung des Salzes im luftleeren Raume oder nur über Schwefelsäure bleibt es mit Ausnahme weniger solcher Nadeln vollkommen amorph.

Die zähe amorphe Salzmasse trocknet unter der Luftpumpe so weit aus, dass sie gummiartig, spröde und pulverisirbar wird. Nach dem Pulvern wurde sie noch so lange im luftleeren Raume gelassen, bis ihr Gewicht constant blieb, und dann zur Analyse geschritten. Sie enthält noch Wasser, welches beim Erhitzen auf 100° nur theilweise fortgeht.

I) 0,1821 Gramm Salz, im Platinschiffchen auf 100° bis zu beendigter Gewichtsabnahme erhitzt, wogen nur noch 0,1689 Gramm, hatten also 0,0132 Gramm oder 7,25 Proc. Wasser verloren.

II) 1,2559 Gramm behielten nach dem Trocknen bei 100° nur noch das Gewicht 1,1647 Gramm, hatten also 0,0912 Gramm oder ebenfalls 7,25 Procent Wasser verloren.

III) 0,8412 Gramm des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Verbrennen im Tiegel 0,3836

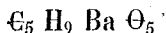
Gramm Bariumcarbonat, woraus sich 0,266767 Gramm Barium oder 31,71 Procent berechnet.

IV) 0,1689 Gramm im Platinschiffchen wurden im Sauerstoffstrome verbrannt. Dabei waren entstanden 0,0637 Gramm Wasser oder 0,007078 Gramm Wasserstoff und 0,1495 Gramm Kohlensäure = 0,040773 Gramm Kohlenstoff. Da das Salz vor dem Verbrennen schmilzt und sich dann stark aufbläht, war es aus dem Platinschiffchen herausgetreten und mit den Wänden des Glasrohrs in Berührung gekommen. Die Asche blieb von unverbranntem Kohlenstoff grau gefärbt. Um die Menge desselben zu ermitteln, wurde das Verbrennungsrohr so zerschnitten, dass die Stelle, wo die Asche lag, vollkommen von dem Asbest- und Kupferoxyd enthaltenden Theile getrennt war, und die Asche dann in ein Becherglas gebracht. Mit Wasser befeuchtet, reagirte sie vollkommen neutral. In Salzsäure löste sie sich unter Aufbrausen und liess Kohle zurück, die auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen wieder gewogen wurde. Da das Filter mit der Kohle beim Verbrennen nur soviel Asche zurückliess, als ihm selbst entsprach, so war die Kohle reiner Kohlenstoff. Seine Menge betrug 0,0009 Gramm. Aus 31,71 Proc. Barium (Nro. III) berechnet sich der Kohlenstoffgehalt des zurückgebliebenen Bariumcarbonates zu 2,78 Proc., welche noch zu der gefundenen Kohlenstoffmenge zu addiren sind.

V) Auf dieselbe Weise wie bei voriger Analyse erhielt ich beim Verbrennen von 0,3235 Gramm des Salzes 0,1120 Gramm Wasser oder 0,012444 Gramm Wasserstoff, ferner 0,2883 Gramm Kohlensäure oder 0,078627 Gramm Kohlenstoff, 0,0021 Gramm unver-

brannter Kohle und 2,78 Proc. Kohlenstoff im Bariumcarbonat.

Die Zusammensetzung des analysirten bei 100° getrockneten Salzes muss daher durch die Formel



ausgedrückt werden.

Berechnet.		Gefunden.			Mittel.
		III.	IV.	V.	
$C_5 = 60$	$= 27,59$	—	27,45	27,74	27,60
$H_9 = 9$	$= 4,14$	—	4,19	3,85	4,02
$Ba = 68,5$	$= 31,49$	31,71	—	—	31,71
$O_5 = 80$	$= 36,78$	—	—	—	36,67
<hr/>					
217,5 = 100,00					100,00

Die beim Trocknen verlorene Wassermenge von 7,25 Proc. entspricht einem Molecül:

	Berechnet.	Gefunden.
Salz = 217,5	= 92,36	92,75
$H_2O = 18,0$	= 7,64	7,25
<hr/>		
235,5	100,00	100,00

Die Formel $C_5 H_9 Ba O_5$ unterscheidet sich von der des Bariumacetylolactates durch einen Mehrgehalt von einem Molecül Wasser. Man kann dieses — da es bei 100° nicht entweicht — beim Erhitzen auf 140° leicht austreiben, ohne dass das Salz sich zersetzte oder nur färbte.

Es wurde im luftleeren Raume getrocknetes Salz daher auf 140° so lange erhitzt, bis das Gewicht nicht mehr abnahm, und das trockne Salz dann analysirt.

VI) 0,2067 Gramm des im luftleeren Raume getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 140°

0,0305 Gramm Wasser oder 14,76 Proc., da ihr Gewicht sich auf 0,1762 Gramm reducirte.

VII) 0,1762 Gramm trockenes Salz hinterliessen beim Verbrennen 0,0870 Gramm Bariumcarbonat oder 0,060503 Gramm Barium = 34,34 Proc.

VIII) 0,1754 Gramm gaben beim Verbrennen 0,0592 Gramm Wasser oder 0,006578 Gramm Wasserstoff. Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

IX) 0,2103 Gramm gaben 0,0688 Gramm Wasser oder 0,007644 Gramm Wasserstoff, ferner 0,2064 Gramm Kohlensäure oder 0,055654 Gramm Kohlenstoff und 0,0011 Gramm unverbrannter Kohle. Ausserdem berechnete sich aus dem Gehalt an Barium noch 3,01 Proc. Kohlenstoff. Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das bei 140° getrocknete Salz wirklich Barium-acetylolactat in wasserfreiem Zustande ist.

	Berechnet.		Gefunden.			Mittel.
			VII.	VIII.	IX.	
Ca ₅	= 60	= 30,07	—	—	30,00	30,00
H ₇	= 7	= 3,51	—	3,75	3,63	3,69
Ba	= 68,5	= 34,34	34,34	—	—	34,34
Θ ₄	= 64	= 32,08	—	—	—	31,97
<hr/>						
	199,5	= 100,00				100,00

Die Wasserbestimmung VI liefert den Beweis, dass das lufttrockne Salz im Ganzen 2 Molecüle Wasser enthielt.

	Berechnet.	Gefunden.
Ca ₅ H ₇ Ba Θ ₄	= 199,5 = 84,71	85,24
2H ₂ Θ	= 36,0 = 15,29	14,76
<hr/>		
	235,5 100,00	100,00

Aus den Zahlen 14,76 Proc. Wasserverlust bei 140° und 7,25 Proc. bei 100° ergibt sich der Gehalt

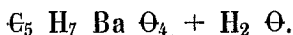
7,51 Proc. Wasser von der Gesamtmenge des luft-trocknen Salzes bei 140°, oder auf die Menge des bei 110° getrockneten Salzes berechnet 8,13 Proc. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_5 H_7 Ba O_4 = 199,5$	91,73	91,87
$H_2 O = 18,0$	8,27	8,13
Bei 110° getrocknetes Salz = 217,5	100,00	100,00

Dem unter der Luftpumpe möglichst ausgetrockneten Salze scheint also die Formel



das bei 100° getrocknete dagegen verlangt den Ausdruck



Das Bariumacetylolactat löst sich in Wasser sehr leicht, leicht auch in absolutem Alkohol auf. Durch Aether wird die alkoholische Lösung flockig gefällt, die Flocken aber vereinigen sich bald wieder zu einer schmierigen, zähen Masse.

Mit dem Bariumacetylolactat führte ich auch die Spaltung der Acetylmilchsäure in Milchsäure und Essigsäure aus.

Es wurde die Lösung des Bariumsalzes mit einem Ueberschuss von Barytwasser etwa eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit dann mit Kohlensäure neutralisirt, filtrirt und das klare heisse Filtrat mit einer gerade genügenden Menge von Zinksulfat gefällt. Die vom Bariumsulfat abfiltrirte heisse Flüssigkeit setzte, namentlich wenn sie ziemlich concentrirt war, Krystallkrusten in grosser Menge ab, deren Individuen ganz die Gestalt des gewöhnlichen Zinklactates hat-

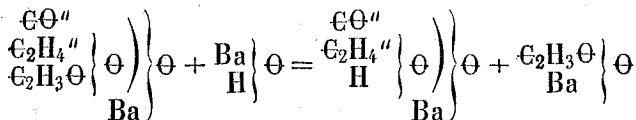
ten. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, wieder zwischen Papier abgepresst und an der Luft getrocknet.

0,2037 Gramm verloren bei 110° 0,0367 Gramm Wasser oder 18,02 Proc.; die rückständigen 0,1670 Gramm hinterliessen beim Verbrennen 0,0558 Gramm Zinkoxyd, woraus sich ein Zinkgehalt von 0,044778 Gramm oder 26,81 Proc. berechnet. Das lufttrockne gewöhnliche Zinklactat verlangt 18,18 Proc. Wasser, das trockne Salz der Rechnung nach 26,75 Proc. Zink.

Die von den Krystallkrusten abgegossene Mutterlauge wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelzink abfiltrirt und destillirt. Das Destillat reagirte stark sauer. Es wurde mit gepulvertem Marmor neutralisirt, die Lösung im Wasserbade verdunstet, das zurückbleibende krystallinische Salz in wenig Wasser gelöst und heiss mit Silbernitrat versetzt. Beim Erkalten schoss das Silberacetat in seiner charakteristischen Form in reichlicher Menge an.

0,1208 Gramm des trocknen Silbersalzes hinterliessen beim Verbrennen 0,0774 Gramm Silber oder 64,47 Proc. Die Theorie verlangt 64,67 Proc. Silber.

Die Acetylmilchsäure und ihre Salze werden also beim Kochen mit Bariumhydrat leicht in Lactat und Acetat zerlegt:



Von andern Salzen der Acetylmilchsäure suchte ich zunächst das Zinksalz zu gewinnen, stiess hierbei indessen auf ziemliche Schwierigkeiten.

Uebergiesst man Zinkcarbonat mit der Lösung von Acetylmilchsäure, so neutralisirt sich die Flüssigkeit selbst bei langem Stehen und häufigem Umrühren in der Kälte nicht vollkommen; leichter beim Erwärmen, indessen fand hierbei stets Zersetzung der Acetylmilchsäure statt. Das Filtrat krystallisirte beim Eindampfen fast vollständig. Beim Verbrennen der bei 110° getrockneten Krystalle hinterliessen 0,2665 Gr. an Zinkoxyd 0,1015 Gramm = 0,08145 Gramm Zink oder 30,56 Proc. Diese Zinkmenge hält ziemlich genau das Mittel zwischen der im Zinklactat (26,75 Proc.) und Zinkacetat (35,52 Proc.).

Der einzige Weg, auf welchem man Zinkacetyllactat darzustellen vermag, besteht in der genauen Zersetzung der Lösung des Bariumacetyllactates durch neutrales Zinksulfat.

Auch hier indessen muss Erhitzung sorgfältig vermieden werden — man muss das Bariumsulfat sich in der Kälte absetzen lassen und dann erst filtriren. So lange die Lösung noch eine nur sehr geringe Menge Bariumacetyllactat enthält, bleibt ein Theil des Bariumsulfates indessen mit grosser Hartnäckigkeit suspendirt. Ein einziger Tropfen verdünnter Zinksulfatlösung, welcher die doppelte Zersetzung vollendet, bringt leichtere Klärung hervor, so dass man nach kurzem Stehen die Lösung des Zinkacetyllactates abgessen kann. Unter der Luftpumpe bleibt ein syrupartiger Rückstand, der gummiartig eintrocknet, stets aber eingebettete Krystalle von Zinklactat und Zinkacetat enthält.

Durch Uebergiessen mit wenig absolutem Alkohol kann man das Zinkacetyllactat lösen. Bei schnellem Verdunsten im Vacuo bleibt es als gummi-

artige Masse zurück, welche nur einzelne zerstreute Kryställchen, wahrscheinlich Acetat, einschliesst. Ist das Salz feingepulvert im luftleeren Raum möglichst ausgetrocknet, so zersetzt es sich beim Erhitzen auf 110° nicht merklich.

0,1668 Gramm bei 110° getrockneten Zinkacetylolactates hinterliessen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0408 Gramm Zinkoxyd = 0,03274 Gramm Zink oder 19,63 Proc. Die Formel $C_5 H_7 Zn O_4$ verlangt 19,89 Proc. Das gummiartige Salz ist also wirklich Zinkacetylolactat. In trockenem Zustande ist es unveränderlich — ausserordentlich leicht indessen zerlegt es sich in Lösungen, sowohl in Wasser als in Alkohol. Dieselben zeigen bald saure Reaction und scheiden, namentlich in concentrirterem Zustande, Krystallkrusten ab, welche zum grössten Theile aus Zinklactat bestehen, aber auch oft Krystalle von Zinkacetat beigemennt erkennen lassen. Dunstet man die Lösung unter der Luftpumpe ein, so krystallisirt Zinkacetat aus. Durch einige Male wiederholtes Lösen und Verdunsten kann man endlich die ganze Menge des Acetylolactates zum Krystallisiren bringen. Die Krystalle sind dann noch mit einem sauren Syrup imprägnirt, den man durch Aether ihnen leicht entziehen kann. Er besteht zum grössern Theile aus Milchsäure. Beim Verdampfen der Lösungen entweicht Essigsäure, am Geruch deutlich erkennbar, so wie daran, dass, als die sauren Dämpfe condensirt und die Flüssigkeit mit Silbercarbonat gesättigt wurde, beim Verdunsten der verdünnten Lösung die platten Nadeln des Silberacetates sich zeigten. Die Milchsäure wurde durch die Form ihres Zinksalzes erkannt.

Die beiden rückständigen Salze wurden durch Wasser möglichst getrennt.

Die leicht löslichen Krystalle wurden bei 100° bis 110° getrocknet und verbrannt.

0,1189 Gramm gaben 0,0522 Gramm Zinkoxyd oder 0,0419 Gramm Zink = 35,24 Proc. Trockenes Zinkacetat verlangt 35,52 Proc.

Der Rest wurde in wenig Wasser gelöst und mit Silbernitrat in der Wärme versetzt. Silberacetat schied sich beim Erkalten in seiner charakteristischen Form ab.

Die schwerer löslichen Krystalle waren nach Gestalt und ganzem Verhalten unzweifelhaft Zinklactat. Sie wurden daher nicht erst analysirt.

Es geht daraus hervor, dass das Zinkacetylolactat sich in wässriger und alkoholischer Lösung leicht in Zinklactat, Zinkacetat, freie Milchsäure und freie Essigsäure zersetzt.

Auch das Kupfersalz wurde durch Zerlegung von Bariumacetylolactat mit Kupfersulfat dargestellt. Eingedampft bildet es gleichfalls eine amorphe, gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse von blaugrüner Farbe. Es wurde nicht weiter untersucht.

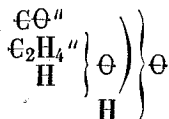
Alle drei erwähnten Salze der Acetylmilchsäure werden an der Luft feucht.

Das Silbersalz, durch Lösen von Silbercarbonat in freier Säure dargestellt, krystallisirt, aber ziemlich schwierig. Die Krystalle bestanden aus sehr dünnen verfilzten Nadeln, die als solche nur unter dem Mikroskop sichtbar waren, sonst Krusten und Körnchen bildeten. Es schwärzt sich sehr leicht beim Erwärmen. Analysirt wurde es nicht, da mir die Substanz fast ausgegangen war.

Zerlegt man den Milchsäureäther durch einfaches Uebergiessen mit Wasser, so gehört eine Zeit von mehreren Monaten zur Vollendung des Processes, selbst wenn die Reaction durch häufiges Schütteln unterstützt wird. Man erhält hier indessen immer nur sehr wenig Acetylmilchsäure, indem bei der langen Mischung mit Wasser der grösste Theil derselben in Milchsäure und Essigsäure zerlegt wird. Ferner scheint sich in grösserer Menge als beim Erhitzen des Aethers mit Wasser der Essigäther zu bilden. Wenigstens macht sich der Geruch desselben deutlich bemerkbar.

4. *Vorläufige Mittheilung über die Synthese der Paramilchsäure.*

Ist die Milchsäure wirklich durch die Konstitutionsformel

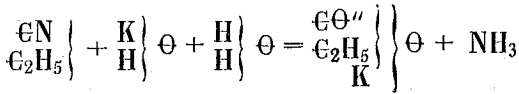


auszudrücken, d. h. als Ameisensäure anzusehen, in welcher das sogenannte intraradicale Wasserstoffatom durch das unvollkommene Molecül oder „typische Radical“ $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ substituirt ist, so müsste sie sich, wie

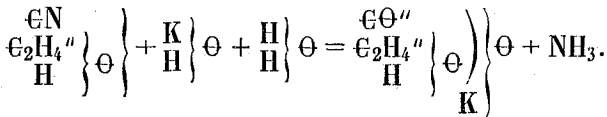
alle einbasischen Säuren, welche durch Substitution jenes Wasserstoffatoms aus der Ameisensäure entstanden gedacht werden können, durch Behandlung eines Alkoholradicalcyanürs mit Kalihydrat oder Säuren darstellen lassen. Dieses Cyanür wäre dann das „Ac-

thylenglycolmonocyanhydrin“ $\left. \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$ und die syn-

thetische Gleichung müsste, analog derjenigen der Propionsäurebildung



die folgende sein :



Meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben bisher folgende Resultate ergeben.

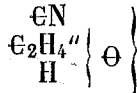
Es galt zunächst das noch unbekannte „Aethylenmonocyanhydrin“ oder Aethylenmonhydratcyanür, welcher Name mir die Natur der Verbindung besser und schärfer auszudrücken scheint, darzustellen.

Mehrere Wege führen hier gleich gut zum Ziele.

Einmal diente das „Glycolmonochlorhydrin“ A. Wurtz's, besser Aethylenmonhydratchlorür, zum Ausgangspunkte. Die reine Verbindung wurde mit wenig mehr als einem Molecül Cyankalium im zugeschmolzenen Glasrohr etwa 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war die ganze Masse dunkelbraun geworden, von secundären Umsetzungen, welche auch dann in grossem Maassstabe stattfinden, wenn man dem Röhreninhalte noch absoluten Alkohol hinzusetzt. Beim Oeffnen des Glasrohres macht sich, wenn das Aethylenmonhydratchlorür ganz neutral war, keine Spannung bemerklich, obgleich ein Geruch nach Blausäure deutlich wahrgenommen wurde. Der Röhreninhalt wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, welcher das gebildete Chlorkalium fast ganz zurückliess. Beim Verdunsten

der alkoholischen Lösung im Wasserbade hinterblieb ein dunkelgelber Syrup, aus dem durch öfter wiederholtes Ausziehen mit wenig absolutem Alkohol und Wiederverdampfen noch gewisse Mengen eines braunen, flockigen, in reinem Alkohol fast unlöslichen Körpers abgeschieden werden konnten. Der durch Verdunsten der Lösung erhaltene Syrup wurde so von weniger dunkler Farbe erhalten, welche durch Auflösung der Masse in einem Gemisch von viel Aether mit wenig Alkohol, wobei abermals braune, schmierige Flocken zurückbleiben, noch weit heller wird, so dass beim Verdunsten der Lösung, zuletzt im Wasserbade, der Körper hellgelb und flüssig erhalten wird. In der Wärme riecht er deutlich nach gebratenen Zwiebeln.

Dieser Syrup ist ohne Zweifel das Aethylenmonhydratcyanür:

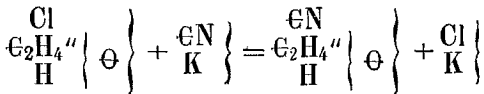


wenn auch noch nicht in ganz reinem Zustande, da damit vorgenommene Stickstoffbestimmungen, nachdem er im luftleeren Raume möglichst von flüchtigeren Beimengungen befreit worden war, immer um 3 bis 4 Proc. zu niedrig ausfielen. Um mein Material nicht in wahrscheinlich umständlichen Reinigungsversuchen zu verbrauchen, verzichtete ich daher vorläufig auf die Reindarstellung und Analyse der Verbindung und schritt gleich zur Behandlung mit ätzendem Alkali.

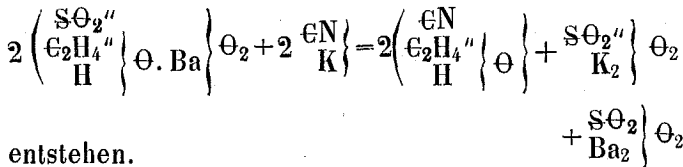
Zuvörderst mag noch erwähnt sein, dass der beschriebene Körper mit vollkommen denselben Eigenschaften auch entstand, wenn ich Bariumglycolsulfat und Cyankalium als inniges Gemenge, anfangs mit etwas Alkohol befeuchtet, in einem offenen Kölbchen

im Oelbade auf 140° bis 150° erhitzte, mit absolutem Alkohol die braune Masse auszog und den durch Verdunstung der Lösung erhaltenen Syrup wie vorher reinigte.

Das Aethylenmonhydratcyanür kann also nach den beiden Gleichungen



und



entstehen.

Beim Kochen des Glycolmonhydratcyanürs mit Natronlösung entwickelt sich Ammoniak in grossen Mengen. Es wurde von der Natronlauge jedesmal nur wenig hinzugesetzt und gekocht, bis die Ammoniakentwicklung fast aufgehört hatte, dann neue Mengen hinzugefügt und auf diese Weise fortgefahren, bis ein neuer Zusatz des Natriumhydrates beim Sieden kein Ammoniak mehr erzeugte. Der Ueberschuss des Natrons wurde darauf durch Kohlensäure neutralisirt, die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst zur Trockne gebracht und darauf mit absolutem Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliess beim Verdunsten ein gelbliches, syrupförmiges Natronsalz, welches nur schwer vollkommen ausgetrocknet werden konnte, auch dann noch völlig amorph, ferner gummiartig, spröde und stark hygroskopisch war — überhaupt in allen seinen Eigenschaften mit dem Natriumlactat ganz übereinstimmte.

Aus diesem Natriumsalz wurde das Zinksalz dargestellt. Anfangs zersetzte ich ersteres durch neutrales Zinksulfat, beide in wässriger Lösung, und suchte das schwer lösliche Zinklactat durch Krystallisation zu gewinnen. Ich erhielt auch stets Kryställchen, welche unter dem Mikroskop vollkommen die Formen des Zinklactates zeigten, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol fast unlöslich waren, so dass schon danach kaum mehr ein Zweifel an ihrer Identität mit dem Zinklactat blieb. Die Ausbeute war aber so ausserordentlich gering, dass an die Ausführung einer Analyse nicht zu denken war.

Auf einem zweiten Wege erhielt ich weit grössere Quantitäten des Zinksalzes — dessen Hauptmenge übrigens andere Eigenschaften: die des Zinkparalactates, zeigte.

Das amorphe Natriumsalz wurde durch mässig concentrirte Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss zersetzt, die Flüssigkeit erwärmt und auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand gab an Aether die Säure, durch geringe Mengen Chlorwasserstoff noch verunreinigt, ab. Er wurde so oft mit Aether ausgezogen, bis letzterer nicht mehr saure Reaction annahm, der Aether hierauf verdunstet und die rückständige syrupartige Säure zur Entfernung des Chlorwasserstoffes mit einer zu diesem Zwecke mehr als hinreichenden Menge Silbercarbonates gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert und hierauf von Neuem zur Syrupsconsistenz verdunstet.

Die erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der Milchsäure. Bei 100° möglichst eingedampft, war sie

in der Kälte schwerflüssig, leichter in der Wärme, besass eine hellgelbe Farbe, mischte sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse, reagirte stark sauer und schmeckte ganz wie Milchsäure.

Bei 130°—150° verlor sie Wasser und verwandelte sich in eine gleichfalls amorphe, in der Kälte aber höchst zähe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Masse, welche bei längerer Berührung mit Wasser sich unter Wiederhervortreten der sauren Reaction von Neuem löste. Ihre Entstehung und Eigenschaften sind danach ganz die der sogenannten wasserfreien Milchsäure.

Die ursprüngliche Säure wurde durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt und die Lösung desselben im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand war in der Wärme fast syrupdick, enthielt aber eine Anzahl kleiner Krystalle von den charakteristischen Formen des Zinklactates.

Beim Vermischen mit Alkohol blieb ein geringer weisser Rückstand, während sich der grösste Theil der Substanz leicht löste. Dieser Rückstand wurde von kaltem Wasser schwer, von heissem leichter aufgenommen und krystallisirte beim Erkalten in den Formen des Zinklactates. Obschon die Menge der Krystalle äusserst gering war, so dass unmöglich eine Analyse angestellt werden konnte, so scheint mir die Annahme vollkommen gerechtfertigt, dass sie aus dem Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure bestanden. Bei ihrer Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Verdunsten der vom Schwefelzink abfiltrirten Lösung blieb etwa ein Tropfen einer Säure von allen Eigenschaften der Milchsäure zurück.

Auch das in Alkohol lösliche Zinksalz krystallisirte

nach dem Verdunsten beim Erkalten in den Formen des Zinklactates. Die Krystalle waren so zerbrechlich, dass die Flüssigkeit, da das Schälchen öfters bewegt worden war, davon breiig erschien. Nach und nach krystallisirte Alles. Die so erhaltene Salzmasse löste sich sowohl in Wasser, als auch in Alkohol ausserordentlich leicht auf und krystallisirte stets von Neuem unter denselben Erscheinungen. Die charakteristischen Keulenformen*) wurden, wie auch die übrigen eigenthümlichen Gestalten, stets beobachtet.

Die an der Luft völlig getrockneten Krystalle dieses Salzes wurden hierauf im Luftbade auf 110° erhitzt. Sie verloren Wasser, aber nur äusserst langsam — das völlige Austrocknen verlangte auf diese Weise stets mehrtägiges Erhitzen. Zwischen 130° und 150° wurde das Salz weich und färbte sich unter beginnender Zersetzung stark gelb.

Zwei Wasserbestimmungen ergaben folgende übereinstimmende Resultate:

I) 0,2249 Gramm des lufttrocknen Salzes wogen nach völligem Austrocknen noch 0,1964 Gramm, hatten also 0,0285 Gramm oder 12,67 Proc. Wasser verloren.

II) 0,2236 Gramm verloren 0,0284 Gramm Wasser oder 12,70 Proc.

III) Die 0,1964 Gramm trocknes Salz der Wasserbestimmung I hinterliessen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0660 Gramm Zinkoxyd, woraus sich ein Gehalt von 0,052963 Gramm oder 26,97 Proc. metallischem Zink berechnet.

Da trocknes Zinklactat einen Zinkgehalt von 26,75 Proc. Zink und lufttrocknes Zinkparalactat einen

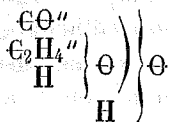
*) Funke, Physiologischer Atlas, Tafel I. Fig. 5.

Wassergehalt von 12,90 Proc. verlangt, so bleibt wohl keinerlei Zweifel an der Identität dieses Zinksalzes mit dem Zinkparalactat mehr gerechtfertigt.

Auch das Kalksalz der Säure krystallisirt wie das Kalklactat. Die mir bleibende Menge desselben war aber zu weiterer Untersuchung viel zu gering.

Ich bin jetzt damit beschäftigt die Beweise für die Identität der synthetisch dargestellten Säure mit der Paramilchsäure noch zahlreicher aufzusuchen, namentlich auch zu ermitteln ob die aus meiner Säure dargestellte wasserfreie Milchsäure, wie Strecker für die Fleischmilchsäure nachgewiesen hat, durch Aufnahme von Wasser in gewöhnliche Milchsäure verwandelt wird. Da ich zu diesem Zwecke indessen die etwas langwierige Synthese von Anfang an wieder ausführen muss, entschloss ich mich, schon jetzt die bisher erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

Die Erörterung der nicht unwichtigen theoretischen Ergebnisse dieser Untersuchung behalte ich mir bis zur Vollendung der empirischen Versuche vor, erwähne hier aber in aller Kürze, dass mir die innere Verschiedenheit der beiden Modificationen der Milchsäure kein absolutes Räthsel mehr zu sein scheint. Beiden muss die Constitutionsformel



ertheilt werden. Das zweiaffine Radical $\Theta_2\text{H}_4$ ist aber in der Paramilchsäure das Aethylen, in der durch Gährung aus Zucker erzeugten gewöhnlichen Milchsäure dagegen höchst wahrscheinlich Aethyliden.

Hauptstützpunkt für letztere Annahme ist mir die von Strecker schon längst ausgeführte Synthese der gewöhnlichen Milchsäure aus dem Aldehyd durch Vermittlung des Alanin. [J. Wislicenus.]

IV. Mineralanalysen.

1. Magneteisenstein von Landu in Bengalen.

von

Bernhard Schwalbe.

Das Mineral war von Herrn Director Stöhr aus Indien gebracht und wurde auf seinen Wunsch analysirt. Es lag in zwei deutlich verschiedenen Varietäten vor.

a. Stengliges Magneteisenerz.

Die Stücke besaßen sehr deutlich ausgeprägte parallel-stenglige Structur. Ihre Farbe war schwarz mit halbmattmetallischem Glanze, der Strich gleichfalls schwarz. Die Stücke waren in der Richtung der Stengel polarisch magnetisch. Das Mineral wird bergmännisch gewonnen.

Die qualitative Analyse ergab Eisenoxydul und Eisenoxyd als Hauptbestandtheile, geringe Mengen von Thonerde, Kalk, Magnesia und Kieselsäure und sehr geringe, bei der quantitativen Analyse nicht wohl abscheidbare Spuren von Mangan.

Der Gang der quantitativen Analyse war folgender:

Das unter der Luftpumpe völlig von hygroskopischem Wasser befreite Pulver des Erzes wurde in