die angenommene Entstehungsweise die richtige sey, da sie sich bei einer so grossen Anzahl von Körpern nach den einfachsten Gesetzen wiederholt und der Einwurf einer zufälligen Uebereinstimmung durch die grosse Anzahl von Analogien gänzlich beseitigt wird.

Auch zeigt die allmälige Abscheidung von krystallisirten Körpern aus den ätherischen Oelen, wenn letztere längere Zeit sich selbst überlassen bleiben, deutlich genug, dafs ganz ähnliche Prozesse nach der Trennung der ätherischen Oele von den Pflanzen vor sich gehen, indem die Stearoptene meist Hydrüre oder Oxyde der ätherischen Oele sind, und es wohl kaum zweifelhaft ist, dafs diese Körper zum Theil erst einer Metamorphose der Oele ihren Ursprung verdanken.

Es scheint, dafs die Stearoptene Zwischenstufen zwischen den Oelen und den Harzen darstellen, und dafs ihre Entstehungsweise in einigen Fällen (wie aus dem Gesetz V. hervorgeht) sogar mit der Entstehungsweise der Harze zusammenfällt.

Ueber die Milchsäure und ihre Salze; von H. Engelhardt und R. Maddrell.

Dafs die Milchsäure in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, namentlich der des Muskelfleisches, vorkommt, hat Hr. Prof. v. Liebig durch seine neuesten Forschungen und Untersuchungen dargethan und so die Angaben von Berzelius bestätigt; dafs sie höchst wichtige Functionen im thierischen Organismus zu erfüllen hat, geht daraus zur Evidenz hervor.

Dieser Umstand, der uns eine gründliche, au gedehnte Kenntniss der Milchsäure, besonders ihrer Salze, sehr bedeutsam erscheinen liess, verbunden mit einer Aufforderung des Hrn. Prof. v. Liebig, diesen Stoff zum Gegenstand einer speciellen Untersuchung zu wählen, waren die nächste Verlassung zu vorliegender Arbeit, bei deren Ausführung wir uns stets des gütigen Rathes und der Mitwirkung unseres hochverehrten Lehrers zu erfreuen hatten. Die Resultate der Untersuchung stimmen im Allgemeinen mit den Früheren überein, zeigen jedoch, namentlich in Bezug auf den Wassergehalt der Salze, einige Abweichungen; auch glauben wir unsere Mühe durch Auffindung mehrerer neuen und interessanten Verhältnisse auf's Schönste belohnt zu sehen.

Es schien uns vor Allem wünschenswerth und von hoher Wichtigkeit, eine characterische Reaction der Milchsäure zur Nachweisung geringer Quantitäten zu erhalten, da wir in Beziehung auf die von Pelouze*) angegebene ganz dasselbe gefunden haben, was Strecker**) hierüber publicirt hat. Wir müssen jedoch mit Bedauern gestehen, dafs es uns nicht gelungen, der Wissenschaft hierin einen Dienst zu leisten, und dafs man nur durch die Analyse eines Salzes sich über das Vorhandenseyn der Milchsäure Aufschluss verschaffen kann.

Wir wählten zur Darstellung der Milchsäure die von Bensch***) angegebene Methode und erhielten aus 18 Pfund Rohrzucker etwa 21 Pfund milchsauren Kalk; die Theorie verlangt bei der Annahme, dafs aus dem Rohrzucker durch die Gährung nur Milchsäure hervorgehe, 31 Pfund. Wendet man statt braunen, weissen Zucker an, so bekommt man bei der ersten

*) Diese Annal. Bd. LIII S. 124.

**) Ebendasselbst Bd. LXI S. 216.

***) Ebendasselbst Bd. LXI S. 174.

Krystallisation ein vollkommen weisses Product und ist so der unangenehmen und Verlust nach sich ziehenden Operation des mehrmaligen Auspressens, was eben keinen anderen Zweck hat, als den braunen Farbstoff zu entfernen, überhoben. Die aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wurde zur Syrupconsistenz eingedampft, und in Aether, in welchem sie in jedem Verhältniss löslich, aufgenommen, wo alle Verunreinigungen zurückblieben und durch Abdestilliren des Aethers, der sich zu wiederholten Malen verwenden lässt, vollkommen rein erhalten. Der geringe in Aether unlösliche Theil bestand aus milchsaurer Bitter- und Kalkerde, von welchen Basen man das kohlen saure Zinkoxyd, welches zur Sättigung der Milchsäure diente, nur schwierig befreien kann. Durch Umkrystallisiren das milchsaure Zinkoxyd absolut zu reinigen, gelang uns nicht, wenigstens vermochten wir die Bittererde nicht davon zu trennen, und es dürfte das Verhalten durch die nahe gleiche Löslichkeit und den allem Anschein nach Statt findenden Isomorphismus der beiden Salze eine Erklärung finden. Da, wie erwähnt, die Milchsäure stets, um sie rein zu erhalten, in Aether gelöst werden muss, so kann man sich mit vielem Vortheil und Zeiterparniss zur Reindarstellung derselben auch des, durch mehrmaliges Umkrystallisiren von aller stickstoffhaltigen Substanz, die ihm mit grosser Neigung folgt, befreiten Kalksalzes bedienen. Man löst zu diesem Zweck das Salz in so wenig als möglich Wasser, setzt eine zur Zersetzung genau berechnete Menge reiner Schwefelsäure hinzu und fällt den gebildeten Gyps durch Alkohol, filtrirt nach dem Erwärmen und vollständigem Absatz des Gypses und wäscht letztern mit verdünntem Alkohol aus. Hat man dafür Sorge getragen, dass Schwefelsäure nicht im Ueberschuss angewandt wurde, sondern ein geringer Theil des Kalksalzes unzersetzt blieb, so lässt sich nach dem Eindampfen zum Syrup und Aufnahme in Aether, die Milchsäure ebenfalls absolut rein erhalten.

Bei zwei verschiedenen Productionen des Kalksalzes, bei welchen ganz auf dieselbe Weise, nur mit dem Unterschied, daß eine Portion mehrere Tage länger der Einwirkung der Wärme ausgesetzt gewesen, verfahren worden war, bekamen wir in dieser letzteren eine ziemlich beträchtliche Menge Buttersäure, während die andere keine Spur enthielt; ein Argument, daß die Milchsäurebildung der Buttersäurebildung stets vorgeht. Die Beobachtung Wackenroder's*), daß bei der Darstellung der Milchsäure durch Anwendung eines fettfreien Ferments keine Buttersäure gebildet worden war, dürfte durch dieses Aufeinander- und nicht Nebeneinandergehen der beiden Säurebildungsprocesse eine befriedigendere Erklärung finden, als durch die Annahme, daß das Fett die Entstehung der Buttersäure bedinge. Directe Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt, denn wendet man durch Sättigen des kohlensauren Kalks mit reiner Milchsäure erhaltenen milchsauren Kalk an und bedient sich des fettfreien Caseins als Ferment, so tritt, führt man die übrigen zur Buttersäurebildung erforderlichen Bedingungen herbei, diese sehr bald ein. Ferner der Umstand, daß der zweimal umkrystallisirte, also wohl fett-, aber noch nicht stickstofffreie, rohe, milchsaure Kalk zur Buttersäuregährung noch ausgezeichnet fähig ist, sollte wohl über diese Frage keinen Zweifel lassen. Es ist auffallend, welche geringe Menge stickstoffhaltiger Materie im milchsauren Kalk denselben noch gährungsfähig macht, und drängte sich uns die Vermuthung auf, daß das vollkommen reine Kalksalz ohne Gährungsmittel sogar die Eigenschaft besitzen könne, in buttersauren Kalk überzugehen. Wir stellten in dieser Richtung einen Versuch an und exponirten das Salz sechs Wochen einer Temperatur von 30°, aber nicht eine Spur Buttersäure war nachzuweisen; es hatte sich unverändert erhalten. Zur Untersuchung der bei der

*) Arch. d. Pharm. Bd. XLVII 2. R. S. 259.

Buttersäuregährung auftretenden Gase, sowie zur Erledigung der Frage, ob vielleicht die Bildung der Buttersäure aus Milchsäure an den Zutritt der Luft geknüpft sey, wurde eine Portion des rohen Kalksalzes mit Casein versetzt und in einer Flasche, welche mit einem Ableitungsrohr versehen war, der Temperatur von 30° längere Zeit ausgesetzt. Die rasche Gasentwicklung ergab bald, daß die Luft zur Bildung der Buttersäure nicht nöthig, doch war die Gährung in einem offenen Gefäß mit derselben Quantität angestellt eher beendigt, als die in dem verschlossenen, so daß also der Zutritt der Luft auf die Gährung beschleunigend einzuwirken scheint. Eine Untersuchung der Gase ergab, entsprechend der Theorie, das Verhältniß von Kohlensäure und Wasserstoffgas circa wie 3 : 4.

Bei der Milchsäurebereitung aus Zucker soll neben derselben noch Mannit und ein gummiartiger Körper entstehen. Letzteren haben wir ebenfalls beobachtet, doch ersteren auf keine Weise nachzuweisen vermocht.

Dampft man die Mutterlauge bis zur Syrupdicke ein und behandelt sie mit gewöhnlichen kochendem Weingeist, so löst dieser einen großen Theil des Syrups auf und es scheiden sich beim Erkalten beträchtliche Quantitäten einer krystallinischen Masse aus. Sie enthält eine Kalkverbindung. In Wasser gelöst, durch kohlensaures Ammoniak gefällt und stark eingedampft, zeigt der erhaltene Syrup nicht den geringsten süßen Geschmack; es war also kein Mannit vorhanden. Bei diesen Versuchen stießen wir auf eine eigenthümliche Kalkverbindung. Die aus der weingeistigen Lösung erhaltenen Krystallmassen, die, wie erwähnt, keinen Mannit enthielten, wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Weingeist gereinigt und zuletzt mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, worin sie sich leicht auflösen; ein Kriterium von milchsaurem Kalk, welcher darin beinahe unlöslich ist. Mit den aus der erkalteten Lösung erhaltenen

Krystallen wurde eine Verbrennung, Kalk- und Wasserbestimmung vorgenommen.

Das erhaltene Resultat führte zu der Formel :

Die 12 Aeq. Wasser entweichen schon vollständig im Vacuum. Eine genauere Untersuchung wurde nicht vorgenommen, da sie uns zu weit von unserem Gegenstand entfernt haben würde.

Eigenschaften der Milchsäure.

Wir erhielten die Milchsäure stets als einen etwas bräunlich gefärbten Syrup, welche lichtbraune Farbe durch die zur Reindarstellung nothwendige Aufnahme in Aether und nachheriges Abdestilliren desselben dunkler wurde, ohne dafs wir jedoch im Entferntesten eine sonstige Veränderung wahrgenommen hätten. Sie löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser, Alkohol und Aether, ertheilt diesen Flüssigkeiten einen rein sauren Geschmack und erhält sich vollkommen unverändert in ihren Auflösungen. Wir konnten sie durchaus nicht in fester Form erhalten, selbst bei einer Temperatur von — 20 bis 24° gelang uns dies nicht.

Milchsaure Salze.

Allgemeine Eigenschaften. — Sie zeichnen sich alle durch ihre absolute Unlöslichkeit in Aether und die meisten durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol aus. Auch von kochendem Alkohol werden nur wenige leicht und in grosser Menge aufgelöst, aber das kochende Wasser besitzt diese Eigenschaft in hohem Grade.

Bei 100° verlieren sie, mit Ausnahme des Nickelsalzes, welches sein drittes Aeq. Wasser erst bei 130° abgibt, ihr Krystallwasser und können die meisten eine Temperatur von 150 — 170°, ja einige, wie das Zinksalz, eine von 210°, ohne zersetzt zu werden, ertragen. Wir fanden die Salze, welche

wir krystallisirt erhalten konnten, sämmtlich luftbeständig, mehrere sogar, wie das Zink-, Eisen- und Kobaltsalz, bleiben selbst über Schwefelsäure constant, doch alle geben Krystallwasser im luft-leeren Raum ab. Die Lösungen effloresciren sehr stark. Die Mehrzahl der Salze krystallisirt leicht, aber nur von wenigen, wie dem Kupfer- und Mangansalz, glückte es uns, wohlausgebildete, bestimmbare Krystalle zu erhalten; die aller übrigen sind unter die große Kategorie der Nadeln zu zählen.

Bei der Berechnung der Analysen wurden die Aequivalentgewichte $H = 1$; $C = 6$ und $O = 8$ zu Grunde gelegt.

Milchsaures Silberoxyd. — Dieses Salz wird gebildet, wenn man AgO , CO_2 mit Milchsäure kocht. Die Flüssigkeit reagirt, wenn AgO , CO_2 im Ueberschuß angewendet wurde, vollkommen neutral und das Salz krystallisirt, hat man nicht sehr verdünnte Lösungen, in seidenglänzenden, gewöhnlich warzenförmig gruppirter Nadelchen heraus, welche sich am Licht, namentlich bei erhöhter Temperatur, bald schwärzen. Es ist in warmem Alkohol leicht löslich, in kaltem beinahe ganz unlöslich und die alkoholische Lösung erstarrt deshalb beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma. Wird die alkoholische, sowie auch die wässrige Lösung längere Zeit gekocht, so nimmt sie eine blaue Farbe an, und es scheiden sich nach und nach braune Flocken aus. Auch wenn die erkaltete alkoholische Lösung mit Aether versetzt wird, tritt diese Erscheinung, nur noch in ausgeprägterem Grade, ein und durch den Aether wird das Silbersalz vollkommen gefällt.

Das milchsaure Silberoxyd einer Temperatur von 80° ausgesetzt, erleidet keine Zersetzung, auf 100° erhitzt schmilzt es und die Zersetzung giebt sich durch Annahme einer schwarzen Farbe und Gasentwicklung zu erkennen. Das Salz, welches zur Analyse diente, wurde aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, aus der wässrigen Lösung durch Alkohol präcipitirt und der

Alkohol durch Aether entfernt. Das so erhaltene Salz bei 80° getrocknet lieferte folgende Resultate :

- I. 0,8269 Grm. Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1887 HO und 0,548 CO₂.

Bei einer Silberoxydbestimmung durch Glühen vorgenommen gab 0,4805 Grm. Substanz 0,262 Ag = 0,2814 AgO.

- II. Eine andere Portion bis das Gewicht constant blieb dem luftleeren Raum ausgesetzt, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,6315 Grm. Substanz 0,1590 HO und 0,4205 CO₂.
0,846 Grm. Substanz 0,4585 Ag = 0,492 AgO.

In Procenten ausgedrückt :

	I.	II.	berechnet nach C ₆ H ₅ O ₅ AgO
H	2,53	2,85	2,54
C	18,07	18,05	18,27
AgO	58,56	58,16	58,88
O	20,84	20,94	20,31
	100,00	100,00	100,00.

Man ersieht aus der Analyse II, dafs nicht alles Wasser im luftleeren Raum entfernt werden kann.

Wasserbestimmung.

- I. Lufttrockenes Salz bis 80° erhitzt; es verloren 0,300 Grm. Substanz 0,0235 HO.

- II. 0,915 Grm. Substanz 0,081 HO.

Diefs beträgt in 100 Theilen :

I.	II.
7,83	8,85

gleich 2 Aequivalente, welche 8,37 Grm. verlangte. Zur Bestätigung des Wassergehaltes möge noch folgende Silberbestimmung dienen :

0,4245 Grm. lufttrockener Substanz gaben beim Glühen 0,212 Ag = 0,2277 AgO = 53,64 pC.

Die Formel verlangt 53,99.

Das lufttrockene Salz hat demnach die Formel :

Das bei 80° und im luftleeren Raum behandelte :

Milchsaures Kupferoxyd. — Man kann es erhalten durch Behandeln des schwefelsauren Kupferoxyds mit milchsaurem Baryt oder durch Kochen des kohlensauren Kupferoxyds mit Milchsäure. Wählt man letztere Methode und wendet kohlensaures Kupferoxyd im Ueberschuß an, so bekommt man gewöhnlich neben dem neutralen, die weiter unten zu besprechenden basischen Salze, von welchen man es jedoch leicht durch Umkrystallisiren oder Zusatz von etwas Milchsäure trennen kann.

In beiden Fällen erhält man aber aus der wässrigen Lösung ein in großen, wohlausgebildeten Krystallen anschießendes Salz, welches jedoch alle Nüancen von blau und grün durchlaufen kann. Das grüne Salz kann durch Umkrystallisiren nicht in die blaue Modification übergeführt werden. Wir erhielten das mehr grüne Salz vorzugsweise nach der erstern Methode. Der Güte des Hrn. Dr. Ettling haben wir eine Krystallbestimmung dieses Salzes zu verdanken. Sie ist durch folgendes Schema ausgedrückt :

Das System ist zwei- und eingliedrig.

	perlmutterglänzend	
$(\infty \bar{P} \infty)$	$= \infty a : b : \infty c$	2. Seitenfläche
	glasglänzend	
∞P	$= a : b : \infty c$	verticales Prisma,
$+ \bar{P} \infty$	$= a : \infty b : c$	vordere Hälfte des
$- \bar{P} \infty$	$=$	2. Querprismas,
$- P$	$= a : b : c$	hintere Hälfte des
		2. Querprismas,
		hinteres schiefes
		Prisma (halbes Oc-
		taëder).

$(\infty P \infty) || \infty P = 121^\circ 19'$
 $\infty P = 117^\circ 22'.$

Der Habitus der Krystalle ist tafelförmig – prismatisch und sie zeigen viel Analogie mit denen des Gypses. Versetzt man die wässrige Lösung mit nur wenig Alkohol, so bekommt man ein Salz, welches in dem Ansehen von dem aus Wasser krystallisirten so verschieden ist, daß man ein anderes Salz vor sich zu haben glaubt, obgleich, wie die Analyse zeigen wird, in der Zusammensetzung nicht die mindeste Differenz obwaltet. Es zeigt nämlich unter andern stets eine viel hellere, beinahe himmelblaue Farbe und einen atlasartigen Glanz. Das Kupfersalz löst sich in 6 Thl. kaltem und 2,2 Thl. kochendem Wasser, in 115 Thl. kaltem und 26 Thl. kochendem Alkohol. Die Lösung reagirt sehr stark sauer. Es kann bis 160° erhitzt werden, ohne daß eine Zersetzung vorgeht, sie beginnt erst bei 210°, bei welcher Temperatur es sich entzündet und verglimmt.

- I. 0,653 Grm. des bei 100° getrockneten blauen Salzes lieferten 0,0266 HO und 0,193 CO₂.

Kupferoxydbestimmung durch Glühen und Behandeln mit Salpetersäure angestellt. 0,5285 Grm. Substanz ergaben 0,1705 CuO.

- II. 0,4842 Grm. grünes Salz gaben 0,183 HO und 0,5275 CO₂.
0,666 Grm. Substanz gab 0,215 CuO.

In 100 Theilen sind enthalten :

	I.	II.	berechnet nach C, H, O, CuO
H	4,07	4,22	4,14
C	29,56	29,71	28,82
CuO	32,26	32,28	32,91
O	34,11	33,79	33,13
	100,00	100,00	100,00.

Wasserbestimmungen. — Schon über Schwefelsäure kann man das Kupfersalz sehr leicht von seinem ganzen Krystallwassergehalt befreien, bei 100° verliert es ihn außerordentlich rasch.

- I. 1,879 Grm. blaues Salz bis 100° erhitzt gaben 0,244 Wasser ab.
 II. 1,964 Grm. grünes Salz 0,2535.
 III. 0,3965 aus einer wässerigen, mit wenig Alkohol vermischten Lösung krystallisirtes Salz 0,0535.

In Procenten ausgedrückt :

I.	II.	III.
12,98	12,91	13,49,

welcher Wassergehalt 2 Aequivalenten entspricht, welche beanspruchen : 12,98.

Das lufttrockene Salz hat demnach die Formel :

Basisches Kupferoxydsalz. — Es bildet sich, wie erwähnt, durch Kochen des kohlen sauren Kupferoxyds mit Milchsäure und scheidet sich bald nach dem Erkalten als hellblaues Salz ab. Es ist sowohl in kaltem, als kochendem Wasser äußerst schwer löslich und man kann es deshalb leicht von dem neutralen Salz befreien. Uebrigens hat uns die Analyse des zu verschiedenen Malen erhaltenen Salzes an die Hand gegeben, daß wir verschiedene basische Salze voraus hatten und eine genauere Betrachtung zeigte auch, daß die Masse nicht homogen sey, sondern daß in dem hellen, breiigen Niederschlag dunklere, größere und kleinere, compacte körnige Massen eines anderen Salzes zerstreut lagen. Durch Schlämmen wurden beide zu trennen versucht. Der specifisch schwerere körnige Theil ergab nachdem bei 100° behandelt :

0,3610 Grm. Substanz 0,0965 HO und 0,2965 CO_2 .

0,2175 Grm. Substanz 0,1085 CuO.

Entspricht in Procenten :

		Die Formel $2\text{CuO, C}_6\text{H}_5\text{O}_5$ verlangt :
H	2,96	3,12
C	22,44	22,43
CuO	49,89	49,52
O	24,71	24,93
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man sieht also, daß man dieses Salz von dem andern vollständig trennen kann, nicht aber auch umgekehrt, wie nachfolgende Analysen, die mit dem Product verschiedener Operationen vorgenommen wurden, zeigen werden.

Beide Salze verlieren schon über Schwefelsäure Wasser.

I. 0,2935 Grm. lufttrockne Substanz auf 100° erhitzt ergab einen Verlust von 0,041.

0,248 Grm. dieses bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,112 CuO.

II. 0,375 Grm. Substanz gaben 0,058 Wasser.

0,315 Grm. lieferten 0,144 CuO.

In Procenten :

	I.	II.
HO	13,97	15,47
CuO	45,16	45,71.

Daß wir es also mit einem Gemenge zweier Salze zu thun hatten, beweist sowohl das verschiedene Resultat der beiden Analysen, als auch die Abweichung von einfachen atomistischen Verhältnissen.

Milchsaures Cadmiumoxyd. — Kann sehr leicht erhalten werden, wenn man kohlenensaures Cadmiumoxyd in Milchsäure auflöst. Es krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln und ist in 10 Theilen kaltem und 8 Theilen kochendem Wasser löslich, aber unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol. Die Lösung reagirt vollkommen neutral.

Eine gesättigte Auflösung dieses Salzes in kochendem Wasser krystallisirt nicht beim Erkalten und um Krystalle zu erhalten muß man so weit abdampfen, bis sich eine Haut auf der Oberfläche bildet. Das so erhaltene Salz ist wasserfrei, denn ein lufttrockener Zustand auf 100° erhitzt verlor es nur 0,277 pC. Wasser, was wohl als hygroskopisches zu betrachten ist.

I. 0,644 Grm. bei 100° getrockneten Salzes lieferte bei Verbrennung 0,2005 HO und 0,5855 CO₂.

Die Cadmiumbestimmung wurde mit kohlensaurem Kali auf nassem Wege vorgenommen.

0,842 Grm. Substanz gaben 0,3695 Cadmiumoxyd.

II. 0,556 Grm. Substanz gaben 0,172 HO und 0,502 CO₂.

In 100 Theilen wurde gefunden :

	I.	II.	berechnet nach C ₆ H ₅ O ₃ , CdO
H	3,45	3,42	3,45
C	24,79	24,64	24,86
CdO	43,88	"	44,07
O	27,88	"	27,62
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Milchsaures Quecksilberoxydul. — Man erhält es mit Leichtigkeit beim Zusammenmischen einer warmen, höchst concentrirten Auflösung von milchsaurem Natron und einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Wir haben das Verhältnifs von 2 Volumen Quecksilbersalz auf 1 Volum milchsaures Natron für das beste erkannt. Das Gemisch ist anfänglich farblos, wird aber bald darauf schön rosen- oder carminroth und setzt sich zu gleicher Zeit etwas metallisches Quecksilber ab. Man filtrirt. Nach 24 Stunden haben sich wundervolle, rosettenartig gebildete Gruppen von dem Salz abgeschieden, welche die Farbe der Lösung besitzen. Dieses Salz dürfte überhaupt wohl mit zu den schönsten gerechnet werden, welche die Chemie aufzuweisen hat. Ob die herrliche Farbe characteristisch für diese Verbindung, oder mehr zufällig ist, darüber haben wir keinen Aufschluss. Die rothe Färbung stellt sich auch beim Vermischen der kalten Lösungen der beiden Salze, doch dann erst nach längerer Zeit, dar.

Es ist schwer löslich in kaltem und kochendem Wasser. Beim Kochen zersetzt es sich in metallisches Quecksilber und Oxydsalz.

In kaltem Alkohol ist es un-, im kochendem schwerlöslich und wird durch letzteren unter Abscheidung eines weissen schweren Pulvers zersetzt. Die Lösungen reagiren stark sauer.

Analyse.

I. 0,485 Grm. lufttrocknen Salzes lieferten 0,225 CO_2 .

Eine Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da trotz aller Vorsichtsmaassregeln und Vorkehrungen immer Quecksilber im Chlorcalciumrohr vorhanden war.

Die Quecksilberoxydulbestimmung wurde auf die bekannte Weise durch Glühen mit Natronkalk und unter genauer Beobachtung der in Fresenius analytischer Chemie angegebenen Specialitäten vorgenommen.

0,8858 Grm. Substanz gaben 0,5745 Hg = 0,5974 Hg_2O .

Wasserbestimmung : Bei 100° wird das Salz dunkel gefärbt, doch nicht zersetzt, wie die aus der Verbrennung des lufttrockenen Salzes erhaltenen Resultate zeigen.

0,496 Grm. Substanz auf 100° erhitzt erlitten einen Verlust von 0,028 Wasser.

II. 0,517 Grm. Substanz verbrannt lieferte 0,2335 CO_2 .

100 Theile des lufttrockenen Salzes enthalten demnach :

	I.	II.	berechnet nach $\text{Hg}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{HO}$
H	"	"	1,62
C	12,65	12,321	11,72
Hg_2O	67,44	"	67,78
2 HO	5,64	"	5,86.

Basisch milchsaures Quecksilberoxydsalz. — Wurde erhalten durch Kochen von HgO mit verdünnter Milchsäure bis die Auflösung gesättigt war. Um Krystalle zu erhalten, wurde die Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Es krystallisirten Salze heraus, wovon das eine gelb und im Wasser unlöslich, das

andere farblos und leicht löslich war. Man behandelt die krystallisirte Masse mit kochendem Wasser, wo sich das farblose Salz leicht löst, das andere als ein hellgelbes Pulver zurückbleibt. Das letztere war jedoch nur in so geringer Menge vorhanden, dafs es keiner Untersuchung unterworfen werden konnte. Das andere Salz krystallisirt in stark glänzenden freien Prismen, die gewöhnlich concentrisch gruppirt sind und zeichnet sich vor allen übrigen durch seine grofse Neigung zu effloresciren aus. Es ist sehr leicht löslich in kaltem und kochendem Wasser, schwer löslich in kochendem und kaltem Weingeist und wird nicht beim Kochen zersetzt.

Die Lösungen reagiren stark sauer.

Analyse. Das Salz ist wasserfrei, denn bis 100° erhitzt nahm es nicht um 1 Milligramm an Gewicht ab.

I. 1,315 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben bei Verbrennung 0,5975 CO_2 .

Die Quecksilberoxydbestimmung wurde auf die bei Oxydulsalz angegebene Weise vorgenommen und aus 1,2422 Grm. Substanz 0,84 Quecksilber = 0,9071 Quecksilberoxyd erhalten.

II. 0,773 Grm. Substanz gaben 0,351 CO_2 .

Die gefundenen Verhältnisse führen zu der Formel :

2 HgO , C_8 H_5 O_5 , welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
H	1,68	"	"
C	12,11	12,39	12,42
2 HgO	72,75	73,02	"
O	13,46	"	"
<hr/>			
100,00.			

Basisch-milchsaures Zinnoxidul. — Kann erhalten werden, wenn man eine saure Auflösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron mischt. Es setzt sich als ein weisses krystallinisches Pulver ab. Durch Auswaschen mit Wasser wird es

vollkommen gereinigt. Behandelt man das Pulver mit kaltem Wasser, so löst sich keine Spur darin auf, mit kochendem Wasser zeigt die Flüssigkeit eine stark saure Reaction und hat sich ein Minimum aufgelöst, so daß Schwefelwasserstoff eine braune Färbung bewirkt. In kaltem und kochendem Alkohol ist das Salz absolut unlöslich.

Salzsäure löst es leicht aber Essigsäure erst nach längerem Kochen.

Es ist wasserfrei, denn im lufttrockenen Zustand bis 100° erhitzt erlitt es nur einen Verlust von 0,77 pC., was nicht 1 Aequivalent ausmacht.

I. Eine Verbrennung des bei 100° behandelten Salzes lieferte von 0,8115 Grm. Substanz 0,143 Wasser und 0,5045 Kohlensäure.

Die Zinnoxidulbestimmung wurde durch Verglimmen des Salzes und Behandeln mit Salpetersäure vorgenommen.

0,6205 Grm. Substanz gaben 0,44 Zinnoxid = 0,393 Zinnoxidul.

II. 0,868 Grm. Substanz gaben 0,549 Kohlensäure.

Die Resultate ergaben die Formel ($\text{Sn} = 58,93$) :

welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	16,75	16,95	17,17
Wasserstoff	2,33	1,96	"
Zinnoxidul	62,30	63,34	"
Sauerstoff	18,62	17,75	"
	100,00	100,00.	

Der Kohlenstoff und Zinnoxidulgehalt ist höchst wahrscheinlich wegen einer geringen Zersetzung des Salzes bei 100°, zu hoch ausgefallen.

Milchsaures Zinnoxid. — Versetzt man Zinnchlorid mit milchsaurem Natron, so erhält man weder einen Niederschlag, noch beim Abdampfen bis zur Syrupconsistenz Krystalle.

Milchsaures Bleioxid. — Es gelang uns auf keine Weise, eine krystallisirte oder mit bestimmten Eigenschaften begabte Verbindung von Bleioxid mit Milchsäure zu erhalten. Kocht man kohlenstoffsaures Bleioxid mit Milchsäure, so bekommt man eine neutral reagirende Flüssigkeit, die an der Luft ein Häutchen, aus kohlenstoffsaurem Bleioxid bestehend, absetzt und alsdann schwach sauer reagirt. Die Flüssigkeit trocknet über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse ein, welche in gewöhnlichem, namentlich warmem Alkohol leicht löslich ist und sich durchaus nicht daraus krystallisirt erhalten läßt. Wendet man absoluten Alkohol an, so löst sich in der Kälte gar nichts, beim Kochen eine geringe Menge auf, die sich beim Erkalten vollständig als eine weißliche, unkrystallinische, zähe, fadige, Eiweißgerinsel sehr ähnlich sehende Masse ausscheidet. Aether löst von dem Syrup keine Spur auf. Wir versuchten eine basische Verbindung durch Behandeln des neutralen Bleisalzes mit basisch-essigsaurem Bleioxid darzustellen, doch erhielten wir weder einen Niederschlag, noch Krystalle.

Milchsaures Uranoxid. — Uranoxid, erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Uranoxid und Auslaugen mit kochendem Wasser, löste sich leicht in Milchsäure. Nachdem die Lösung bis zum Syrup eingedampft, so daß sich Krystallrinden auf den Wandungen des Gefäßes abzusetzen anfangen, scheidet sich beim Erkalten das Salz in hellgelben Krusten ab, welche sich in großer Menge, in kaltem und kochendem Wasser lösen. Die Lösungen reagiren stark sauer und müssen, wie erwähnt, zur Syrupconsistenz gebracht werden, ehe das Salz sich in Krystallkrusten abscheidet. Die Auflösungen werden durch Sonnenstrahlen zersetzt, die gelbe Farbe verwandelt sich zuerst in eine grüne und nachher schlägt sich ein

braunes, keine Milchsäure enthaltendes Uranoxyd nieder. Von kaltem und kochendem Weingeist wird nur eine Spur des Salzes aufgenommen.

Analyse. Verbrennung.— Es wurde bei 100° getrocknetes Salz genommen. 0,8525 Grm. Substanz lieferten 0,1745 Wasser und 0,4965 Kohlensäure.

Zur Uranbestimmung ließen wir das Salz verglimmen und reducirten das entstandene variabel zusammengesetzte Oxyd in Wasserstoffgas.

1,2215 Grm. Substanz gaben 0,7318 Uranoxydul = 0,7752 Uranoxyd.

Es ergibt sich aus den gefundenen Resultaten die Formel $U = 59,5$:

welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden
Wasserstoff	2,22	2,27
Kohlenstoff	16,01	15,89
Uranoxyd	63,98	63,46
Sauerstoff	17,79	18,37
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Wasserbestimmung : Lufttrocken bis auf 100° erhitzt, verloren 1,239 Grm. Substanz 0,0175 Wasser = 1,41 pC., welche Menge keinem atomistischen Verhältniß entspricht und als mechanisch beigemengtes Wasser angesehen werden muß.

Milchsaures Antimonoxyd. — Antimonoxyd ist für sich kaum löslich in Milchsäure, aber wenn es mit saurem, milchsaurem Kali einige Zeit gekocht wird, so löst sich eine beträchtliche Quantität auf. Es ließen sich jedoch keine Krystalle erhalten.

Milchsaures Eisenoxyd. — Ist nicht krystallisirbar. Die wässrige und alkoholische Lösung trocknen zu gelben amorphen Massen ein.

Milchsaures Chromoxyd. — Chromoxydhydrat löst sich sehr leicht in Milchsäure, giebt jedoch keine Krystalle, weder wenn die wässrige Lösung stark eingedampft wird, noch wenn man den so erhaltenen Syrup mit absolutem Alkohol und Aether behandelt.

Milchsaure Thonerde. — Das Thonerdehydrat ist fast unlöslich in Milchsäure. Zersetzt man die schwefelsaure Thonerde durch milchsauren Baryt, so bekommt man zwar eine sehr viel Thonerde enthaltende Lösung, aus der sich aber auf keine Weise Krystalle erhalten lassen.

Milchsaures Eisenoxydul. — Man erhält es, wenn man nach Pagenstecher milchsaures Ammoniumoxyd mit Eisenchlorür vermischt und Weingeist zusetzt. Nach 24 Stunden hat sich das milchsaure Eisenoxydul krystallisirt ausgeschieden. Durch Abwaschen der Krystallmassen mit Weingeist und Umkrystallisiren und durch Kochen mit von Luft befreitem Wasser erhält man es absolut rein. Auch kann man es sehr leicht durch Zersetzung des Eisenvitriols mittelst milchsauren Baryts erhalten. Da der schwefelsaure Baryt erst nachdem er sich abgesetzt hat, was einige Zeit dauert und auch nur bei Erwärmen der Flüssigkeit vollständig geschieht, abfiltrirt werden kann, so ist man genöthigt, um die Oxydation des Eisenoxyduls möglichst zu vermeiden, die Zersetzung in einem Kolben und zwar kochend vorzunehmen. Zu dem Filtrat wird Weingeist gesetzt, wo sich das Salz abscheidet und wenn man den in Weingeist so leicht löslichen milchsauren Baryt im Ueberschuß verwandte, durch bloßes Abwaschen mit demselben rein erhalten werden kann. Diese Methode verdient wohl insofern einen Vorzug, da man ein bestimmtes Mafß in Händen hat, was bei der von Pagenstecher angegebenen nicht der Fall ist, da von den beiden Salzen, aus deren Umsetzung es gebildet werden soll, das milchsaure Ammoniumoxyd sich nicht in fester Form erhalten, also auch keine entsprechende äquivalente Menge anwenden läßt.

Aus reinem Wasser krystallisirt das Salz in ziemlich grossen, hellgelben Nadeln und aus mit Weingeist vermischem setzt es sich in feinen, weissen, nach dem Trocknen dicht verfilzten, seiden-glänzenden Nadelchen ab. Es ist schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Die Lösungen reagiren stark sauer, färben sich an der Luft bald dunkelbraun, ohne jedoch ein basisches Eisenoxysalz abzusetzen. Das trockene Salz ist vollkommen luftbeständig und das Gewicht bleibt auch über Schwefelsäure vollkommen constant. Bei einer Temperatur von 50—60° fängt es an unter gleichzeitigem Verlust von Wasser braun gefärbt zu werden. Erhält man es bei dieser Temperatur längere Zeit, so wird es zuletzt beinahe schwarz, löst sich alsdann mit Leichtigkeit im Wasser und vermag nur noch wenig Silber aus dem salpetersauren Salz zu reduciren; alles Zeichen, dafs eine Oxydation Statt gefunden hat. Steigert man die Temperatur des längere Zeit bei 60° behandelten, also beinahe ganz in milchsaures Eisenoxyd verwandelten Salzes, auf 120°, so giebt sich die Zersetzung der Milchsäure durch einen empyreumatischen Geruch zu erkennen. Im Vacuum giebt das milchsaure Eisenoxydul seinen ganzen Wassergehalt ab.

Analyse : 0,499 Grm. bei 100° im Strom von Wasserstoffgas getrocknetes Salz gaben bei Verbrennung 0,1925 Wasser und 0,558 Kohlensäure.

Eisenoxydbestimmung : 0,483 Grm. lieferten nach dem Glühen und Behandeln mit Salpetersäure 0,1635 Eisenoxyd und 0,1471 Eisenoxydul.

Es ergiebt sich hieraus folgende Formel ($\text{Fe} = 28$) :

welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden
Wasserstoff	4,27	4,29
Kohlenstoff	30,77	30,46
Eisenoxydul	30,77	30,45
Sauerstoff	34,19	34,80
	100,00	100,00.

Wasserbestimmung : 1,521 Grm. lufttrockene Substanz verloren im Strom von Wasserstoffgas auf 100° erhitzt 0,290 Wasser = 19,13 pC., was 3 Aequivalenten entspricht, welche 18,75 pC. verlangen.

Das lufttrockene Salz hat also die Zusammensetzung :

Milchsaures Zinkoxyd. Dargestellt durch Kochen des kohlensauren Zinkoxyds mit Milchsäure.—Beim Erkalten scheidet es sich, wenn die Lösung concentrirt in krystallinischen Krusten, wenn verdünnter, in feinen spiefsigen, doch stets eng zusammenhängenden Krystallen ab. Es löst sich in 58 Theilen kaltem und 6 Theilen kochendem Wasser, ist beinahe unlöslich in kochendem und kaltem Alkohol und die Lösungen reagiren sauer. Es verliert über Schwefelsäure kein Wasser, kann aber im Vacuum ganz davon befreit werden.

Analyse : Es wurde bei 100° getrocknetes Salz angewendet.

I. 0,610 Grm. lieferten verbrannt 0,2255 Wasser und 0,6615 Kohlensäure.

II. 0,450 Grm. 0,1645 Wasser und 0,487 Kohlensäure.

Zinkoxydbestimmung vermittelt kohlensaurem Natron. 0,981 Grm. Substanz gaben 0,3285 Zinkoxyd.

Die Resultate ergeben die Formel ($\text{Zn} = 32,528$) :

welche in 100 Theilen verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,11	4,10	4,06
Kohlenstoff	29,62	29,57	29,52
Zinkoxyd	33,35	"	33,48
Sauerstoff	32,92	"	32,94
<hr/>			
100,00			100,00.

Wasserbestimmung.

- I. 4,9685 Grm. lufttrockenes Salz verloren bis 100° erhitzt 0,904 Wasser.
- II. 3,589 Grm. 0,655.
- III. 1,924 Grm. vierzehn Tage im luftleeren Raume zeigten einen Verlust von 0,347 = 18,035 pC., bis 100° erhitzt noch eine Abnahme von 0,0035 = 0,182 pC., in Summa 18,217 pC.

In 100 Theilen sind enthalten :

I.	II.	III.
18,19	18,25	18,22,

welcher Gehalt 3 Aequivalenten gleichkommt, welche 18,18 pC. erfordern.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes ist demnach ausgedrückt durch die Formel :

Das Zinksalz läßt sich bis auf 210° erhitzen, wobei es nur eine höchst unbedeutende Zersetzung erleidet, wie folgende Angaben zeigen werden :

4,0645 Grm. bei 100° getrocknetes, also wasserfreies Salz bis 120° erhitzt verloren 0,0025 = 0,061 pC., von da bis 160° noch 0,005 = 0,123 pC., bis 210° constant, also in Summa 0,184 pC.

Milchsaures Nickeloxydul. — Kohlensaures Nickeloxydul mit Milchsäure gekocht, oder schwefelsaures Nickeloxydul durch milchsauren Baryt zersetzt, liefern apfelgrüne, waren die Lösungen

verdünnt, zu büschelförmigen Gruppen vereinigte, vollkommen gleich zusammengesetzte Nadelchen; läßt man aus concentrirten Lösungen krystallisiren, so scheidet sich das Salz in krystallinischen Krusten ab. Es ist beinahe unlöslich in kaltem, oder ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol und wird deshalb aus der wässerigen Lösung das Salz in Gestalt eines Breies, der bald krystallinisch wird, durch Alkohol niedergeschlagen. Die Lösungen reagiren nur sehr schwach sauer.

Das Nickelsalz ist vollkommen luftbeständig, verliert aber schon über Schwefelsäure eine beträchtliche Quantität Wasser. Es enthält davon 3 Aequivalente, von welchen zwei bei 100°, das dritte erst bei 130° entweicht.

Analyse : Zur Verbrennung wurden 0,520 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verwendet. Sie lieferten 0,224 Wasser und 0,5255 Kohlensäure.

Nickeloxydulbestimmung : 0,352 Grm. bei 134° behandeltes, also wasserfreies, entsprechend 0,3787 Grm. bei 100° getrocknetem Salz, ergaben nach dem Glühen und Oxydation mit Salpetersäure 0,1105 Nickeloxydul.

Die gefundenen Resultate erhalten mit Zugrundlegung von $\text{Ni} = 29,622$ durch die Formel :

einen Ausdruck. Sie verlangt :

		gefunden
Wasserstoff	4,70	4,79
Kohlenstoff	28,21	27,56
Nickeloxydul	29,48	29,18
Sauerstoff	37,61	38,47
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Der Kohlenstoffgehalt ist deshalb zu niedrig ausgefallen, weil, wie sich später bei der Wasserbestimmung ergeben wird, bei

100° die 2 Aequivalente noch nicht ganz vollständig entwichen waren.

Wasserbestimmung.

I. 1,395 Grm. lufttrockener Substanz verloren bis 100° erhitzt 0,1555 Wasser, 0,706 Grm. weiter auf 130°, abermals 0,0565 Wasser.

II. 0,655 Grm. bis 100°, 0,073 auf 130° noch 0,0485 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen für das bis 100° erhitzte Salz :

I.	II.
11,15	11,15,

welcher Gehalt 2 Aequivalente beträgt, welche verlangen :

12,36.

Für das bis 130° erhitzte Salz :

I.	II.
18,24	18,55,

was 3 Aequivalente ausmacht, welche erfordern 18,54.

Das einer Temperatur von 130° ausgesetzt gewesene Salz hat demnach die Formel :

das einer Temperatur von 100° ausgesetzt gewesene

das lufttrockene Salz

Milchsaures Kobaltoxydul. — Wird erhalten durch Kochen des Kobaltoxydhydrats mit Milchsäure. Es stellt ein pfirsichblüthrothes, ganz den Typus des Nickelsalzes besitzendes Salz dar. In den Löslichkeitsverhältnissen und dem Verhalten der wässerigen Lösung zu Weingeist copirt es ebenfalls vollkommen das milchsaure Nickeloxydul, auch reagirt es wie dieses nur sehr schwach sauer. Es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber im Vacuum.

Analyse : Es wurde bei 100° getrocknetes Salz angewendet.

- I. *Verbrennung* : 0,4480 Grm. Substanz bildeten 0,1730 Wasser und 0,4975 Kohlensäure.

Kobaltoxydulbestimmung : Durch gelindes Glühen des Salzes wurde die Verbindung $\text{Co}_3 \text{O}_4$ dargestellt und hieraus das Oxydul berechnet.

0,778 Grm. Substanz ergaben 0,2625 $\text{Co}_3 \text{O}_4$.

- II. 0,438 Grm. Substanz ergaben 0,1535 Wasser und 0,486 Kohlensäure.

Aus dem erhaltenen Resultat geht die Formel hervor :

welche verlangt ($\text{Co} = 29,568$).

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,22	4,46	3,89
Kohlenstoff	30,36	30,36	30,26
Kobaltoxydul	31,63	31,49	"
Sauerstoff	33,74	33,69	"
		100,00	100,00.

Wasserbestimmung.

- I. 1,4185 Grm. lufttrocknes Salz bis auf 100° erhitzt verloren 0,264 Grm. Wasser.
 II. 0,3965 Grm. 0,072.
 III. 0,9655 Grm. 0,1835.

In 100 Theilen sind demnach enthalten :

I.	II.	III.
18,61	18,16	19,00

gleich 3 Aequivalenten, welche erfordern 18,55.

Das lufttrockene Salz hat folglich die Zusammensetzung :

Milchsaures Manganoxydul. — Wir erhielten es theils in farblosen, theils in schwach amethystfarbigen, stark glänzenden Krystallkrusten, durch Kochen des kohlensauren Manganoxyduls mit Milchsäure. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in ko-

chemdem Wasser, unlöslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol. Wird die wässerige Lösung mit Weingeist versetzt, so scheidet sich ein in den physikalischen Eigenschaften von dem reinen Wasser krystallisirten sehr abweichendes Salz ab, was jedoch, wie die Analyse zeigen wird, in der Zusammensetzung mit diesem vollkommen identisch ist. Die Lösungen reagiren ganz neutral und man kann aus der wässerigen durch freiwilliges Verdunsten große, schöne, wohlausgebildete Krystalle erhalten. Herr Dr. Ettling hatte die Güte, eine krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen und er fand sie dem zwei- und eingliedrigen System angehörig. Wie beim Kupfersalz, so zeigen auch hier die verschiedenen Flächen verschiedene Arten des Glanzes.

So ist $(\infty \overline{P} \infty)$ perlmutterglänzend
 $\infty \overline{P} \infty$ glasglänzend und
 $\left. \begin{array}{l} + \overline{P} \infty \\ - \overline{P} \infty \end{array} \right\}$ sind drusig.

Die Krystalle besitzen einen dicken Habitus in der Richtung von $\infty \overline{P} \infty$ und zeigen überhaupt eine große Aehnlichkeit mit denen des Zuckers.

Das Salz ist vollkommen luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Wasser, nämlich an 9 pC. Es fiel uns auf, daß zwei verschiedene Portionen, die über Schwefelsäure, bis sie constant waren, gestanden, beinahe gleich viel an Gewicht verloren hatten, nämlich die eine 9,67, die andere 9,65 pC., obgleich dieser Verlust keinem Atomverhältniß entspricht. Im luftleeren Raum scheinen vom Salz zwei Aequivalente zu entweichen.

Analyse : Es diene zu derselben, das aus der mit Weingeist versetzten wässerigen Lösung krystallisirte Salz.

0,4965 Grm. bei 100° getrocknetes Salz lieferten bei der Verbrennung 0,193 Wasser und 0,557 Kohlensäure.

Manganoxydulbestimmung : Sie wurde mit dem durch starkes Glühen des Salzes erhaltenen Manganoxoxydul vorgenommen.

0,720 Grm. bei 100° behandeltes Salz ergaben 0,237 Grm. Manganoxoxydul, entsprechend 0,220 Manganoxydul.

Hieraus läßt sich die Formel entwickeln :

welche beansprucht : $\text{Mn} = 27,716$.

		gefunden
Wasserstoff	4,28	4,31
Kohlenstoff	30,84	30,61
Manganoxydul	30,60	30,56
Sauerstoff	34,28	34,52
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Wasserbestimmung :

I. Aus Wasser krystallisirtes Salz. 2,001 Grm. vom lufttrockenen Zustand auf 100° erhitzt, gaben 0,374 Grm. Wasser ab.

II. Aus weingeisthaltigem Wasser angeschossenes milchsaures Manganoxydul. 1,5565 Grm. 0,3075 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt :

I.	II.
18,69	19,77,

oder 3 Aequivalente, und es würde demnach dem lufttrockenen Salz die Formel :

angehören.

Milchsaure Bittererde. — Die hie und da mit kleinen, stark glänzenden, nicht näher zu bestimmenden Prismen versehenen Krystallkrusten, welche man erhält, wenn man schwefelsaure Bittererde mit milchsaurem Baryt zersetzt, oder kohlen-saure Bittererde mit Milchsäure kocht, zeigen sich vollkommen identisch. Das Salz ist in gewöhnlichem und absolutem Alkohol, sowohl kaltem als warmem, als unlöslich zu betrachten. Sechs

Theile kochendes und 28 Theile kaltes Wasser, sind zu seiner Lösung erforderlich. Das Salz reagirt vollkommen neutral, und dampft man die Lösungen im Wasserbade zur Trockene, so bekommt man ein herrlich atlasglänzendes, silberweißes, wasserfreies Product, welches namentlich im Sonnenlicht eine prachtvolle Erscheinung darbietet. Die Angabe, daß die milchsaure Bittererde verwittere, können wir durchaus nicht bestätigen, denn das Salz drei Wochen lang der Luft exponirt, hatte nicht den geringsten Gewichtsverlust erlitten. Selbst über Schwefelsäure hatte es erst nach langer Zeit eine geringe Portion Wasser abgegeben; im Vacuum entweichen jedoch bald bedeutende Quantitäten.

Analyse :

- I. 0,4845 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,217 Grm. Wasser und 0,6295 Grm. Kohlensäure.

Bittererdebestimmung : 0,6455 Grm. Substanz gaben 0,3525 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde ($P = 31,436$), welche 0,1291 Grm. Bittererde enthalten.

- II. 0,4207 Grm. Substanz, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,1885 Grm. Wasser und 0,547 Grm. Kohlensäure.

Diesen Resultaten entspricht die Formel : $MgO, C_{16} H_8 O_8$, welche verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,92	4,97	4,99
Kohlenstoff	35,41	35,44	35,46
Bittererde	20,32	20,00	„
Sauerstoff	39,35	39,59	„
	100,00	100,00.	

Wasserbestimmung : 1,977 Grm. lufttrockene Substanz verloren bis 100° erhitzt 0,4175 = 21,12 pC. oder 3 Aequivalente, welche erheischen : 21,017 pC.

Das lufttrockene Salz hat folglich die Zusammensetzung :

Milchsaure Kalkerde. — Man stellt sie durch Kochen des kohlensauen Kalks mit Milchsäure dar. Sie schießt aus der wässerigen concentrirten Lösung in Gestalt von harten Körnern, welche aus concentrisch strahlig gruppirten Krystallen bestehen und viel Aehnlichkeit mit Sago zeigen, an. Ueberläßt man die Lösungen der freiwilligen Verdunstung, um deutlichere Krystalle zu erhalten, so efflorescirt das Salz außerordentlich stark und die Wandungen des Gefäßes bedecken sich mit blumenkohlartigen, dendritischen Massen, ohne daß man seinen Zweck erreicht. Das Salz löst sich in jedem Verhältniß in kochendem Wasser und gewöhnlichem Alkohol, da es bei diesen Temperaturen in seinem Krystallwasser schmilzt, bedarf aber 9,5 Theile kaltes Wasser zu seiner Lösung. In kaltem Weingeist ist der milchsaure Kalk vollkommen unlöslich, und es scheint, als wenn auch bei Temperaturen, die den Kochpunkt des Weingeists nicht erreichen, dieß der Fall sey, wenigstens fanden wir nur Spuren desselben bei 50° in Weingeist gelöst, so daß ihm überhaupt das Vermögen, von Weingeist aufgenommen zu werden, abginge. Die Unlöslichkeit des milchsauren Kalks in absolutem Alkohol, dessen Siedepunkt tiefer liegt als der des gewöhnlichen, spricht ebenfalls für diese Annahme.

Aus der alkoholischen Auflösung setzt sich der milchsaure Kalk als ein Krystallbrei ab, der merkwürdiger Weise denselben Krystallwassergehalt zeigt, als das aus Wasser erhaltene Salz. Der milchsaure Kalk reagirt vollkommen neutral und ist durchaus luftbeständig. Er giebt sowohl über Schwefelsäure, als auch im luftleeren Raum sein Krystallwasser leicht ab und man kann ihn durch längeres Behandeln in letzterem hiervon gänzlich befreien.

Analyse :

I. 0,642 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten, beim

Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, 0,2745 Grm. Wasser und 0,766 Grm. Kohlensäure.

Kalkbestimmung : Sie wurde als schwefelsaurer Kalk auf nassem Wege bewerkstelligt : 0,9405 Grm. Substanz gaben 0,584 Grm. schwefelsauren Kalk.

- II. 0,4497 Grm. Substanz, ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, ergaben 0,191 Grm. Wasser und 0,5405 Grm. Kohlensäure.

Die gefundenen Verhältnisse entsprechen der Formel :

welche verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	4,59	4,75	4,72
Kohlenstoff	33,03	32,55	32,78
Kalkerde	25,69	25,56	"
Sauerstoff	36,69	37,14	"
		100,00	100,00.

Wasserbestimmung : Sämmtliches Krystallwasser geht bei 100° fort, wie man aus der Bestimmung ersehen wird, und müssen wohl die neuesten Angaben Wackenroder's*), nach welchem das fünfte Aequivalent erst bei 130° und darüber unter geringer Zersetzung des Kalksalzes entweichen soll, auf einem Beobachtungsfehler beruhen, und folglich die aus diesem Verhalten geschöpften Consequenzen unrichtig seyn.

- I. 4,4295 Grm. Substanz verloren, bei 100° erbitzt, 1,294 Grm. Wasser.
 II. 0,894 Grm. Substanz 0,2585 Grm. Wasser.
 III. 1,068 Grm. aus Weingeist krystallisirte Substanz 0,313 Grm. Wasser.

*) Arch. d. Pharm, Bd. XLVII 2, R. S. 261.

In Procenten ausgedrückt :

I.	II.	II.
29,23	28,91	29,30

gleich 5 Aequivalenten, welche erheischen : 29,22 pC.

II. Der Versuch gab defshalb weniger, obgleich viele Stunden im Luftbad, weil das Kalksalz durch zu schnelles Erhitzen geschmolzen und so das Entweichen des Wassers erschwert war. Man kann diesen Uebelstand umgehen, wenn man das Salz zuerst einer Temperatur von 70—80° ausgesetzt, wo dann ein großer Theil des Krystallwassers fortgeht. Der milchsaure Kalk kann bis 180° ohne Zersetzung erhitzt werden, bei 220° war er geschmolzen und hatte 1,17 pC. an Gewicht verloren, auch hatte das Luftbad einen empyreumatischen Geruch angenommen.

Milchsaure Kalkerde mit Chlorcalcium. — Dieses Salz entsteht, wenn man die wässrige Lösung des milchsauren Kalks mit einem Ueberschuß von Chlorcalcium versetzt und stark eindampft. Es krystallisirt in wohl characterisirten, prismatischen, dem Kalksalz nicht entfernt ähnlich sehenden luftbeständigen Krystallen heraus. Um sie von dem überschüssigen Chlorcalcium zu befreien, läßt man sie auf Fließpapier abtrocknen und wäscht sie mit gewöhnlichem kalten Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich sind, ab. Es ist aus dem Grunde nöthig, Chlorcalcium im Ueberschuß anzuwenden, weil einerseits eine Verunreinigung durch milchsauren Kalk vermieden wird, und dann, weil wir gefunden, daß wenn man durch Umkrystallisiren aus Wasser das Salz von Chlorcalcium zu befreien sucht, man einen Körper, welcher in seinen physikalischen Eigenschaften dem reinen Kalksalz mehr ähnelt und auch nach oberflächlichen Versuchen weniger Chlor zu enthalten schien, bekommt, also wohl ein milchsaurer Kalk mit wenigem Chlorcalcium seyn mag. Es ist gar nicht unwahrscheinlich, daß durch wiederholtes Umkrystallisiren der milchsaure Kalk wieder vollkommen rein erhalten

werden kann; jedoch können die unten anzuführenden Resultate der Analyse, welche mit ganz verschiedenen Portionen angestellt wurden, die distincten Eigenschaften dieses Körpers und der Umstand, dafs man ihn auf die angegebene Methode unfehlbar erhält, über die Existenz eines Doppelsalzes keinen Zweifel lassen. Es ist in Wasser und kochendem gewöhnlichem Wein-geist sehr leicht löslich, von kaltem absolutem Alkohol wird nur wenig aufgenommen, von kochendem ziemlich viel.

Zur Analyse wurde das mit Alkohol abgewaschene luft-trockene, und hierauf bis 110° erhitze Salz verwendet.

Verbrennung : 0,5015 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei-oxyd verbrannt, lieferten 0,1555 Grm. Wasser und 0,387 Grm. Kohlensäure.

Chlorbestimmung : 0,385 Grm. Substanz gaben 0,3232 Grm. Chlorsilber = 0,0799 Chlor.

Kalkbestimmung : 0,545 Grm. Substanz gaben durch klee-saures Ammoniak bestimmt, 0,3168 Grm. kohlensauren Kalk = 0,1774 Kalkerde = 32,550 pC.

Die Zusammenstellung der Resultate ergibt die Formel :

also Chlorcalcium, in welchem das zweite Aequivalent Wasser durch milchsauren Kalk substituirt ist.

Sie verlangt :

$$\text{Cl} = 35,463 \text{ und } \text{Ca} = 20.$$

		gefunden
Wasserstoff	3,46	3,45
Kohlenstoff	20,75	21,14
Kalkerde	16,14	16,16
Chlor	20,44	20,75
Calcium	11,53	11,71
Sauerstoff	27,68	26,79
	100,00	100,00.

Wasserbestimmung :

- I. Das lufttrockene Salz auf 110° erhitzt, ergaben 1,191 Grm. Substanz 0,2555 Grm. Wasser.
- II. 0,806 Grm. 0,184 Grm. Wasser.

In 100 Theilen ausgedrückt :

I.	II.
21,453	22,82

gleich 5 Aequivalenten, welche 20,60 pC. beanspruchen.

Die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes würde hier- nach durch die Formel :

ausgedrückt seyn. Das bei 110° behandelte Salz ist nicht zer- fließlich.

Milchsaure Strontianerde. — Kohlensaure Strontianerde mit Milchsäure gekocht, bildet ein neutral reagirendes, dem Kalksalz in den physikalischen Eigenschaften sehr analoges Salz.

Die Constitution des Salzes wurde aus einer Strontianbe- stimmung abgeleitet; sie ist im lufttrocknen Zustand $\text{Sr} = 43,730$

im bei 100° behandelten : $\text{Sr O}, \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_5$, wie folgende Daten zeigen werden.

Strontianbestimmung : Sie wurde auf nassem Wege mit Schwefelsäure und Weingeist vorgenommen und dazu bei 100° behandeltes Salz angewandt.

0,6455 Grm. Substanz gaben 0,447 Grm. schwefelsauren Strontian = 0,2519 Strontianerde = 39,02 pC.

Das wasserfreie Salz verlangt 38,97 pC.

Wasserbestimmung bei 100° : 1,4375 Grm. Substanz gaben 0,2545 Grm. Wasser = 17,70 pC. 3 Aequivalent = 16,90 pC.

Neutrale milchsäure Baryterde. — Kocht man kohlensaure Baryterde mit Milchsäure, so löst sie sich leicht auf und man erhält eine neutral reagirende Flüssigkeit, aus der jedoch keine Krystalle zu bekommen sind. Ueber ihr Verhalten zu Weingeist und Aether kann das beim Bleisalz angeführte gelten. Es gelang uns, ein saures Salz darzustellen, von welchem weiter unten die Rede seyn soll.

Milchsaures Kali. — Wird kohlensaures Kali mit Milchsäure gesättigt und letztere in geringem Ueberschuß zugesetzt, so bekommt man beim Eindampfen einen Syrup, aus dem keine Krystalle gewonnen werden können. Auch beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure und im luftleeren Raum, sowie durch Behandeln des erhaltenen Syrops mit Alkohol, Aether etc., bekamen wir stets nur eine amorphe Masse zu Gesicht. Wird die weingeistige Lösung mit wenig Aether versetzt, so scheidet sich zwar anfänglich ein fester, aber unkrystallinischer Körper aus, der auch bald wieder zu einem Syrup zusammenfließt und eine von Aether scharf getrennte Schicht bildet.

Milchsaures Natron. — Es gilt dasselbe wie beim Kalisalz.

Milchsaures Ammoniumoxyd. — Auch bei diesem Körper, den einige Chemiker krystallisirt erhalten haben wollen, können wir mit Bestimmtheit auf das Verhalten der Lösungen des Kalisalzes verweisen. Einen Versuch, der uns sicher das Erhalten von Krystallen hoffen liefs, können wir doch nicht unerwähnt lassen.

Wir lösten nämlich die Milchsäure in Aether und leiteten trockenes Ammoniakgas hindurch. Bei der ersten Einwirkung zeigten sich auch Spuren einer krystallinischen Verbindung, aber die Operation weiter fortgesetzt, löste sich Alles wieder in einen Syrup auf, über welchem sich der Aether vollkommen rein abgeschieden hatte. Werden die Lösungen des Ammoniaksalzes

erwärmt, so geht Ammoniak weg und sie zeigen eine saure Reaction.

Saure Salze der Milchsäure.

Saurer milchsaurer Baryt. — Versetzt man den neutralen milchsauren Baryt mit gerade so viel Milchsäure, als schon darin vorhanden, so bekommt man ein deutlich krystallisirtes, äußerst festes, stark sauer reagirendes Salz. Um es von dem möglicherweise vorhandenen neutralen Barytsalz, oder der überschüssigen Milchsäure zu befreien, wäscht man es mit gewöhnlichem Alkohol, in dem es nicht sehr löslich ist, ab. Die Krystalle sind vollkommen luftbeständig, bleiben auch über Schwefelsäure und im Vacuum vollkommen constant und lösen sich ziemlich leicht in Wasser.

Die Analyse wurde mit lufttrockenem Salz angestellt.

- I. *Verbrennung* : Sie wurde mit chromsaurem Bleioxyd vorgenommen und am Ende eine sehr starke Hitze gegeben. 0,4985 Grm. Substanz lieferten 0,199 Grm. Wasser und 0,5285 Grm. Kohlensäure.

Barytbestimmung : Auf nassem Wege vermittelt Schwefelsäure. 0,6035 Grm. Substanz gaben 0,2838 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,187 Baryterde.

- II. *Verbrennung* : Ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd angestellt. 0,4965 Grm. Substanz lieferten 0,2015 Grm. Wasser und 0,5255 Grm. Kohlensäure.

Barytbestimmung : Das Salz wurde stark geglüht, mit Schwefelsäure behandelt und abermals eine starke Hitze gegeben. 0,659 Grm. gaben 0,3055 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2008 Grm. Baryterde.

- III. *Barytsalz* : Wie bei II. verfahren. 0,632 Grm. lieferten 0,295 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,194 Baryterde.

Die gefundenen Verhältnisse entsprechen der Formel : Ba
= 68,663,

welche verlangt :

		gefunden		
		I.	II.	III.
Wasserstoff	4,44	4,41	4,51	„
Kohlenstoff	29,07	28,28	28,86	„
Baryterde	30,96	30,99	30,47	30,70
Sauerstoff	35,53	36,32	36,16	„
		100,00	100,00	100,00.

Wird das lufttrockene Salz bis auf 100° erhitzt, so sinkt es etwas zusammen, das Luftbad nimmt empyreumatischen Geruch an, und in einem Fall ergab sich ein Verlust von 2,99 pC., in einem anderen von 3,98 pC.

Saure milchsäure Kalkerde. — Verfäht man bei der Darstellung auf analoge Weise wie beim Barytsalz, so bestehen die ersten Krystallisationen aus neutralem milchsäurem Kalk. Dampft man zur vollständigen Abscheidung desselben, welche, da die Löslichkeitsverhältnisse so sehr verschieden sind, leicht bewerkstelligt werden kann, bis zur Syrupconsistenz ein, so erhält man concentrisch faserige, dem Wavellit sehr ähnlich sehende Krystallmassen, die, in kochendem absolutem Alkohol gelöst, sich beim Erkalten als ein Krystallgewebe abscheiden. Auf ein Filter gebracht und mit Aether zur Entfernung der freien Milchsäure sorgfältig abgewaschen, zeigt sich das Salz als ein zart anzufühendes, in der Wärme stark glänzendes, vollkommen luftbeständiges Krystallaggregat. Aus dem Verhalten, daß durch Hinzufügen einer äquivalenten Menge Milchsäure zum neutralen milchsäuren Kalk, zuerst wieder eine Portion desselben herauskrystallisirt, möchte man folgern können, daß ein Ueberschuss von Milchsäure zur Bildung des sauren Salzes erforderlich, und es ist deshalb wohl vortheilhafter, von vorn herein dieser Bedingung durch Zusatz einer größeren Quantität Säure zu entsprechen.

Analyse : Sie wurde mit bei 80° getrocknetem Salz angestellt.

- I. *Verbrennung* : Es wurde sich dazu des chromsauren Bleioxyds bedient, die Mischung kalt vorgenommen und nicht ausgepumpt. 0,179 Grm. Substanz lieferten 0,094 Grm. Wasser und 0,2375 Grm. Kohlensäure.

Kalkbestimmung : Auf trockenem Weg mit Schwefelsäure ausgeführt. 0,4125 Grm. Substanz gaben 0,1405 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,0578 Kalkerde.

- II. *Kalkbestimmung* : Wie bei I. vorgenommen. 0,1645 Grm. lufttrockene = 0,1504 bei 80° behandelte Substanz lieferten 0,048 Grm. schwefelsaurer Kalk = 0,0198 Kalkerde.

Die Resultate führen zu der Formel : (Ca = 20) :

welche verlangt :

		gefunden	
		I.	II.
Wasserstoff	5,53	5,81	„
Kohlenstoff	36,18	36,20	„
Kalkerde	14,07	14,01	13,17
Sauerstoff	44,22	43,98	„
		100,00	100,00.

Auf die Analyse II. kann wegen der geringen Menge angewandter Substanz kein großer Werth gelegt werden und sie ist mehr als eine oberflächliche Controle anzusehen.

Wasserbestimmung : Vom lufttrocknen Zustand auf 80° erhitzt, verloren 0,6705 Grm. Substanz 0,059 Grm. Wasser = 8,80 pC., welcher Verlust 2 Aequivalenten entspricht, welche 8,26 pC. verlangen.

Das lufttrockene Salz hätte demnach die Formel :

Wurde das Salz über 80° erhitzt, so sinkt es schwach zusammen, das Luftbad roch empyreumatisch und die Zersetzung

gab sich außerdem in einem speciellen Fall, wo die Temperatur bis 90° gesteigert worden war, durch eine Gewichtsabnahme von 0,4 pC. zu erkennen.

Auf die Existenz *dieser* sauren Salze glauben wir die zweibasische Natur der Milchsäure begründen zu können, welche Annahme um so mehr gerechtfertigt erscheinen dürfte, da sich hierdurch die Bildung der Buttersäure aus der Milchsäure, bei welcher man früher eine Verdoppelung des Milchsäureatoms annehmen mußte, leicht, und unsren Begriffen und Anschauungsweisen zugänglicher, erklären läßt. Die Formel für die Milchsäure würde demnach die Gestalt :

anzunehmen haben und in den neutralen Salzen beide, in den sauren 1 Aeq. Wasser durch Metalloxyd substituirt seyn.

Ueber die Resultate eines weiteren Studiums der Milchsäure, namentlich über ihr Verhalten bei höherer Temperatur und die aus den dabei auftretenden Zersetzungsproducten hervorgehenden Verbindungen, behalten wir uns einen Bericht auf spätere Zeit vor.

Ueber Zinnsalzfabrication;

von C. Nöllner.

Je mehr die wissenschaftliche Sonne das Gebiet der Naturwissenschaften beleuchtet und der Mensch dadurch sich selbst und Alles, was ihn umgiebt, näher kennen lernt, desto mehr erkennt man, wie selbst der scheinbar geringfügigste Gegenstand dem menschlichen Geiste ein großes Feld der Forschung er-