Ueber Verbindungen der Pyrotraubensäure mit den Sulfiten der Alkalien und alkalischen Erden;

von

Dr. C. Clewing.

Ueber Verbindungen der Pyrotraubensäure mit schwefligsauren Alkalien und Erden.

Ueber die Constitution der Pyrotraubensäure herrschen gegenwärtig unter den Chemikern noch verschiedene Ansichten.

Kolbe¹⁾ gab derselben früher die Constitutionsformel:

und war der Ansicht, dass dieselbe als Oxyacrylsäure zu betrachten sei.

Wislicenus²⁾ schloss sich dieser Auffassung, wonach also die Pyrotraubensäure zu der Acrylsäure in demselben Verhältnisse stehen würde, wie die Milchsäure zur Propionsäure, an, und schrieb ihre Formel:

Er erhärtet diese Auffassung mit der Darstellung von gewöhnlicher Milchsäure aus Pyrotraubensäure, durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff. Sowohl mit Natriumamalgam, als auch durch Jodwasserstoff wurde aus Pyrotraubensäure diese Milchsäure erhalten.

Auf einem noch einfacheren Wege, durch Lösen von Zink in einem Gemisch von Essigsäure und Pyrotrauben-

¹⁾ Lehrbuch d. org. Chem. II. S. 520.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **126**, 229.

242 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

säure war Debus¹⁾ die gleiche Reduction gelungen, und veranschaulicht er dieselbe durch folgende Gleichungen:

und

Er benutzte diese Arbeit jedoch nicht, um dadurch auf die nahen Beziehungen der Pyrotraubensäure zu der Milchsäure, sondern zur Glyoxylsäure hinzuweisen, welche letztere er in ihrem Verhalten gegen Zink im Jahre vorher²⁾ studirt und ihre Umwandlung in Glycolsäure erforscht hatte. Die weitere Bildung von Oxalsäure bei dieser Reaction lässt die Glyoxylsäure als Zwischenglied von Glycol- und Oxalsäure erscheinen, wie folgende Gegenüberstellung der entsprechenden Aethylverbindungen mit den oben genannten Körpern deutlich zeigt:

C_2H_6O	$C_2H_4O_3$
Aethylalkohol	Glycolsäure
C_2H_4O	$C_2H_2O_3$
Acetaldehyd	Glyoxylsäure
$C_2H_4O_2$	$C_2H_2O_4$
Essigsäure	Oxalsäure.

Man kann also sagen, dass die Glycolsäure der Alkohol der Oxalsäure und die Glyoxylsäure der Aldehyd von beiden sei.

Auf die Homologie der Pyrotraubensäure mit der Glyoxylsäure hatten bereits A. Strecker und C. Finck aufmerksam gemacht und untersuchte Letzterer das Verhalten der Brenztraubensäure gegen Bariumhydroxyd. Es zeigte sich hier jedoch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen beiden Säuren, denn während Glyoxylsäure bei dieser Behandlung in Glycolsäure und Oxalsäure zerfällt, entsteht aus Pyrotraubensäure nicht Milchsäure und Malonsäure,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **127**, 336.

²⁾ Dasselbst **126**, 145.

sondern Oxalsäure und Uvitinsäure, letztere ein aromatischer Körper, den Böttinger¹⁾ nach Analogie oder Condensation der Aldehyde für ein Condensationsprodukt aus 4 Molekülen Pyrotraubensäure erklärt.

Kekulé²⁾ betrachtet die Pyrotraubensäure als Propionsäure, in welcher 2 Wasserstoffatome durch 1 Sauerstoffatom ersetzt sind.

Wichelhaus³⁾ endlich hält die Pyrotraubensäure für die unterste Ketonsäure und schreibt ihre Formel:

Er stützt diese Ansicht durch die Darstellung von Carbacetoxylsäure aus β -Chlorpropionsäure und durch die Umwandlung der Carbacetoxylsäure mittelst JH in Pyrotraubensäure:

und

Diese Auffassung der Pyrotraubensäure trägt in der That allen bis jetzt bekannten Reactionen derselben Rechnung und es scheint dieselbe besonders durch die Arbeit von E. Grimaux⁴⁾ ausser Zweifel gesetzt zu sein. Grimaux hat nämlich durch Einwirkung von Brom auf Pyrotraubensäure neben Dibrom- die Tribrom-Pyrotraubensäure erhalten, — eine Reaction, welche in Anbetracht der sehr nahen Beziehungen zwischen Pyrotraubensäure und Milch-

1) Ann. Chem. Pharm. **172**, 262.

2) Lehrbuch d. org. Chem. II. S. 214.

3) Ann. Chem. Pharm. **144**, 352.

4) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 596.

244 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

säure ganz analog der Bildung von Tetrabromaceton aus Isopropylalkohol verläuft:

Um noch weitere Stützpunkte für die Auffassung der Pyrotraubensäure als einer Ketonsäure zu gewinnen, habe ich das Verhalten derselben gegen neutrale und saure schwefligsaure Alkalien, gegen schwefligsauren Kalk, Baryt und Strontian einer eingehenden Untersuchung unterworfen, und habe bei dieser Gelegenheit eine Menge wohl krystallisirter, charakteristischer Salze erhalten, welche ich erst beschreiben werde, um am Schlusse einige theoretische, die obige Auffassung bestätigende Betrachtungen daran zu knüpfen.

Bereitung der Pyrotraubensäure.

Die zu den nachstehenden Versuchen verwandte Pyrotraubensäure ist auf folgende Weise gewonnen:

Es wurde eine Glasretorte von ca. 30 Pfd. Inhalt mit 3 Pfd. Weinsäure beschickt und dieselbe in einem Sandbade einem mässig starken Kohlenfeuer ausgesetzt, so dass die Destillation in etwa 3 Stunden beendet war. Darauf wurde dieselbe Retorte sogleich wieder mit neuer Weinsäure gefüllt und ebenso verfahren. Auf diese Weise konnten in einem Tage ca. 10 Pfd. Weinsäure verarbeitet werden. Eine Retorte hielt 6—8 Beschickungen aus, wenn gleich sie nach der zweiten oder dritten schon einen Sprung zu haben pflegte. Das Destillat wurde rectificirt, der Antheil von 130—160° besonders aufgefangen, und der Antheil von 160—170° nochmals rectificirt. Die Säure vom Siedepunkte 165° ist bei einigen Salzen ausschliesslich angewandt, doch sind dieselben Darstellungen meistens auch mit dem Gemisch 130—160° gelungen. Uebrigens werde ich bei den Darstellungen der einzelnen Salze stets bemerken, welche Säure dazu verwandt worden ist.

1. Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Natron auf Pyrotraubensäure.

A. Eine frisch bereitete Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron wurde mit reiner Brenztraubensäure (Siedepunkt 165°) vermischt und in den Exsiccator gestellt. Schon nach 24 Stunden hatten sich hübsche Krystallgruppen gebildet, welche mit kaltem Wasser abgewaschen, umkrystallisirt und analysirt wurden.

I. 0,565 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,042 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen mit reiner Schwefelsäure 0,345 Grm. Natriumsulfat = 19,78 % Na.

II. 0,428 Grm. lufttrockner Substanz gaben nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure, mit Chlorbarium gefällt, 0,4875 Grm. Bariumsulfat = 13,70 % S.

III. 0,521 Grm. Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt: 0,296 Grm. Kohlensäure und 0,1225 Grm. Wasser = 15,14 % C und 2,61 % H.

Diese Analysen führen zu der Elementarformel $C_3H_6Na_2O_7S$, wie die Zusammenstellung der gefundenen und nach dieser Formel berechneten Zahlen zeigt:

Berechnet.	Gefunden.
$C_3 = 36 = 15,52\%$	15,14 %
$H_6 = 6 = 2,59\%$	2,61 „
$Na_2 = 46 = 19,83\%$	19,78 „
$O_7 = 112 = 48,27\%$	— „
$S = 32 = 13,79\%$	13,70 „
232 100,00	

Aus Analyse I folgt ferner, dass 1 Molekül Krystallwasser:

Berechnet.	Gefunden.
$H_2O = 7,7\%$	7,43 %

hiervon abzuziehen ist, und die Formel dadurch in $C_3H_4Na_2O_6S$ verändert wird.

Unter Berücksichtigung der Entstehungsweise dieses Salzes aus schwefligsaurem Natron und Pyrotraubensäure ist die nächst liegende Constitutionsformel für dasselbe:

246 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich. Diese Lösung wird durch Chlorbarium nicht gefällt, erst nach längerer Zeit und Einwirkung der Wärme entsteht eine Trübung, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Kochen mit chlorsaurem Kali bewirkt Oxydation und reichliche Abscheidung von Bariumsulfat bei hinreichender Anwesenheit von Chlorbarium. Ammoniak fällt aus der Salzlösung sofort schwefligsauren Baryt. Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure machen schweflige Säure frei. Beim Erhitzen auf dem Platinblech über freiem Feuer bläht sich das Salz stark auf und windet sich schlangenförmig in die Höhe, ganz ähnlich den Rhodanquecksilberverbindungen.

B. Um eine grössere Menge dieses Salzes zu erhalten, hatte ich versucht, das Destillat der Pyrotraubensäure zwischen 130—160°, welches ich bei der ersten Rectification besonders aufgefangen, zu verwenden. Da ich jedoch in den ersten 8 Tagen keine Krystallisation bemerkte, stellte ich die Mischung etwa 8 Tage lang in ein Trockenzimmer mit 35° constanter Temperatur und brachte sie dann wieder unter den Exsiccator. Nach mehreren Wochen fand ich Krystalle von mehreren Centimetern Länge und einigen Millimetern Dicke, welche regelmässige, unter kleinem spitzen Winkel auseinander laufende Säulen darstellen.

Dieses Salz unterscheidet sich von dem unter 1A angeführten durch grössere Beständigkeit gegen Wärme und geringere Löslichkeit in Wasser. Durch vierstündiges Erhitzen der Krystalle auf 115° wurde keine Abnahme des Gewichts veranlasst, und erst nach längerem Erhitzen auf 135° entliessen dieselben ihr Krystallwasser.

Die Analyse lieferte andere Zahlen als das Salz 1A.

I. 0,3295 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,181 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. Wasser = 14,98% C und 2,95% H.

II. 0,495 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 135° 0,055 Grm. Wasser und gaben darauf mit Schwefelsäure befeuchtet und gegläht 0,297 Grm. Natriumsulfat = 19,42% Na.

III. 0,510 Grm. Substanz gaben nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure, mit Chlorbarium gefällt, 0,4875 Grm. Bariumsulfat = 13,10% S.

Hieraus berechnet sich die Formel:

und 3 Moleküle Krystallwasser, welche davon abgezogen werden müssen. Aus der folgenden Zusammenstellung ergibt sich eine hinreichende Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen:

Berechnet.				Gefunden.
C_6	= 72	=	14,94 %	14,98 %
H_{14}	= 14	=	2,90 „	2,95 „
Na_4	= 92	=	19,09 „	19,42 „
S_2	= 64	=	13,28 „	13,10 „
O_{15}	= 240	=	49,79 „	— „
<hr/>				
		482	100,00	

und

Berechnet.	Gefunden.
$3 \text{H}_2\text{O} = 54 = 11,2 \%$	$11,1 \%$

Das Salz unterscheidet sich daher in seiner chemischen Zusammensetzung nur durch den Mehrgehalt eines halben Moleküls Wasser und muss daher seine Constitutionsformel folgende sein:

2. Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kali auf Pyrotraubensäure.

Die angewandten Lösungen waren concentrirt, die Pyrotraubensäure im Ueberschuss. Ganz abweichend vom Natronsalz erhielt ich nach einigen Tagen ein Kalisalz in stark lichtbrechenden Octaëdern ohne Krystallwasser und von anderer Constitution. Es entwickelte auch dieses Salz mit starken Mineralsäuren schweflige Säure, blähte sich beim Erhitzen stark auf und gab erst nach einiger Zeit mit Chlorbarium einen Niederschlag. Auch das Verhalten gegen Ammoniak war das nämliche wie beim Natronsalz, und erwartete ich daher, entsprechend der Formel $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{KO}_3 + \text{HSO}_3 \text{K}$, 31,7 % K zu finden. Ich erhielt indess aus 1,662 Grm. des Salzes nur 0,695 Grm. Kaliumsulfat = 18,77 % K.

248 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

Ich musste daher eine vollständige Analyse ausführen.

I. 0,433 Grm. gaben 0,180 Grm. Kaliumsulfat = 0,08082 Grm. K = 18,67 % K.

II. Von einer zweiten Darstellung: 0,387 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,244 Grm. Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser = 17,20 % C und 2,44 % H.

III. 0,487 Grm. mit chlorsaurem Kali oxydirt und mit Chlorbarium gefällt gaben 0,548 Grm. Bariumsulfat = 0,07508 Grm. S = 15,42 % S.

IV. 0,380 Grm. mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen gaben nach dem Ansäuern und Fällern mit Chlorbarium 0,418 Grm. Bariumsulfat = 15,1 % S.

Diese Zahlen führen zu der Formel

wie folgende Zusammensetzung zeigt:

Berechnet.	Gefunden.	
C ₃ = 36 = 17,31 %	17,20	— %
H ₅ = 5 = 2,40 „	2,44	— „
O ₆ = 96 = 46,16 „	—	— „
S = 32 = 15,38 „	15,42	15,10 „
K = 39 = 18,75 „	18,77	18,67 „
208	100,00	

Dieses Salz zersetzt sich beim Kochen seiner Lösung leicht unter Entwicklung von SO₂ und verwandelt sich dabei in einen dicken Syrup, welcher nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden konnte. Um einen Anhalt zu haben, nach welcher Richtung hin die Zersetzung stattgefunden habe, wurde von einem solchen syrupartigen Körper, nachdem derselbe mehrere Wochen im luftleeren Raume über Schwefelsäure gestanden hatte, eine Kaliumbestimmung ausgeführt. 0,433 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure, wobei die Entwicklung von schwefliger Säure deutlich bemerkt wurde, 0,3055 Grm. Kaliumsulfat = 0,14037 Grm. = 31,68 % K.

Diese Zahl schien einer Zusammensetzung C₃H₄K₂SO₆, in der sich der Kaliumgehalt zu 31,71 % berechnet, zu entsprechen. Der Schwefelgehalt müsste in diesem Falle noch 13,01 % betragen. Eine Analyse ergab jedoch nur

8,64 %. Um diese Zahlen mit einem chemischen Ausdruck in Uebereinstimmung zu bringen, müssen wir die Bildung von 2 Molekülen brenztraubensauren Kaliums auf Kosten des Kaliumsulfits annehmen.

verlangt:

$$S = 8,60 \%$$

$$K = 31,45 \%$$

gefunden sind:

$$S = 8,64 \%$$

$$K = 31,68 \%$$

Die Mutterlauge des Salzes $C_3H_5O_6SK$, welche zum grossen Theile aus reiner Brenztraubensäure bestand, wurde mit einem grossen Ueberschuss von neutralem schwefligsaurem Kali versetzt und ohne vorherige Erwärmung unter den Exsiccator gestellt. Die hierbei nach etwa 8 Tagen erhaltenen Krystalle waren dem Natronsalt 1A vollkommen analog. Durch Umkrystallisiren wird jedoch immer ein wenig schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, und es entsteht daher durch Chlorbarium eine Trübung, welche sich nicht vollständig in Salzsäure löst. Dagegen war das Salz, welches durch Abspülen der ersten Krystalle mit Eiswasser erhalten war, vollkommen rein, und gaben die beiden damit ausgeführten Bestimmungen gute Resultate.

I. 0,756 Grm. lufttrocknen Salzes verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 0,052 Grm. = 6,9 % H_2O und lieferten nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure 0,663 Grm. Bariumsulfat = 12,01 % S.

II. 0,1885 Grm. bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen mit reiner Schwefelsäure 1,347 Grm. Kaliumsulfat = 32,1 % K.

Aus der Formel $C_3H_6O_7SK_2$ berechnet sich $S = 12,11\%$, während 12,01 gefunden wurde, und in der aufgelösten Formel $C_3H_5O_3K + HSO_3K + H_2O$ ist der Kaliumgehalt = 31,71 %, der Gehalt an Krystallwasser = 6,81 %. In der Analyse sind gefunden:

$$32,1 \% \text{ K}$$

$$6,9 \% \text{ H}_2\text{O}.$$

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Kaliumsalzes in Wasser verfuhr ich folgendermaassen:

250 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

In etwa 5 Grm. Wasser wurden nach und nach kleine Portionen des lufttrocknen Salzes eingetragen, bis nach mehrstündigem Stehen ein Theil ungelöst blieb und zugleich am Rande des Schälchens durch Verdunstung Krystallisation eingetreten war. Von dieser, bei $17,5^{\circ}$ gesättigten Lösung wurden 7,671 Grm. abgewogen und bei 35° zur Trockne gebracht. Sie hinterliessen einen Rückstand von 2,105 Grm.

100 Thle. Wasser lösen demnach 32,6 Thle. trocknen Salzes bei $17,5^{\circ}$.

3. Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natron auf Pyrotraubensäure.

Verwendet man zur Darstellung der Verbindungen von Pyrotraubensäure mit Sulfiten statt der neutralen die Bi-Sulfite, so bemerkt man zunächst die auffallende Erscheinung, dass gerade die Salze, welche bei Anwendung von concentrirter Kaliumsulfidlösung entstehen, mit den Natriumsalzen aus Bisulfiten correspondiren. Das erste Salz nämlich, welches ich beim Zusammenbringen von Pyrotraubensäure mit Natriumbisulfit erhielt, hatte ich aus neutralem Natriumsulfit nie darstellen können, während es aus Kaliumsulfit sich leicht bildete. Dasselbe hatte folgende Zusammensetzung: $C_3H_4O_3 + HSO_3Na$ und krystallisirte ohne Krystallwasser. Diese Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen ermittelt:

I. 0,5555 Grm. Substanz gaben mit Bleichromat¹⁾ verbrannt 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,1305 Grm. Wasser = 18,70 % C und 2,61 % H.

II. 0,763 Grm. Substanz wurden mittelst Kaliumchromat und verdünnter Salzsäure oxydirt und gaben durch Chlorbarium gefällt 0,9245 Grm. Bariumsulfat = 16,6 % S.

III. 0,488 Grm. Substanz mit Schwefelsäure abgedampft lieferten 0,180 Grm. Natriumsulfat = 11,95 % Na.

¹⁾ Bei der Verbrennung wurde der vordere Theil der Verbrennungsröhre nicht mit zum Glühen erhitzt, und wurden auf diese Weise bei den verschiedensten S-haltigen Substanzen sehr genau übereinstimmende Resultate erzielt.

Aus folgender Zusammenstellung ergibt sich hinreichende Uebereinstimmung mit den berechneten Zahlen:

Berechnet.				Gefunden.	
C ₃	=	36	=	18,75 ⁰ / ₁₀	18,70 ⁰ / ₁₀
H ₅	=	5	=	2,60 „	2,61 „
S	=	32	=	16,67 „	16,60 „
Na	=	23	=	11,98 „	11,95 „
O ₆	=	96	=	50,00 „	— „
		192	100,00		

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich dieses Salz unter Entwicklung von SO₂, und es bleibt zuletzt ein zäher Syrup zurück, welcher nicht weiter analysirt wurde.

Da sich das Salz von den unter 1A und 1B beschriebenen nur durch den Mindergehalt von 1 Atom Natrium und 1 resp. 1½ Moleküle Krystallwasser unterscheidet, so versuchte ich durch Uebergiessen seiner Lösung mit einer entsprechenden Menge reiner Natronlauge eine Umwandlung desselben in das Salz mit 2 Atomen Natrium zu bewirken. In der That bildete sich nach Verlauf von einigen Tagen eine krystallinische Kruste auf dem Boden des Schälchens. Diese Krystalle wurden aus kaltem Wasser umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Allein schon die Erhitzung auf Platinblech zeigte, dass kein organisches Salz vorlag, sondern dass nur eine Trennung der Pyrotraubensäure vom Natriumsulfitrest stattgefunden und dass das letztere sich mit dem Natriumhydroxyd in neutrales schwefligsaures Natrium umgesetzt hatte. Die Wasser- und Natriumbestimmung führten unzweifelhaft zu der Formel:

Dagegen gelang es sehr leicht, durch einfaches Zusammengiessen von Natriumbisulfitlösung und Pyrotraubensäure (Destillat von 150—160° wurde zuerst angewandt) die unter 1A beschriebenen, regelmässigen Säulen zu erhalten. Bei der Analyse achtete ich besonders auf den Wassergehalt, allein stets erhielt ich 1 Molekül Krystallwasser, und so oft ich auch, die Versuche abändernd, die Concentration sowohl, wie die relativen Mengen der Sub-

252 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

stanzen variirte, ist es mir nicht möglich gewesen, das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen zu erhalten, während dieses letztere aus neutralem Natriumsulfit und Pyrotraubensäure sich mit Vorliebe bildet.

Löslichkeitsbestimmung der erhaltenen Krystalle: $C_3H_3NaO_3 + HSO_3Na + H_2O$.

Auf die fein zerriebene Substanz wurden einige Gramme Wasser gegossen und die Mischung mehrere Stunden gut durchgerührt, darauf 12 Stunden ruhig hingestellt und von der gesättigten Lösung 6,280 Grm. abgegossen. In 8 Stunden war bei einer Temperatur von $35-40^\circ$ alles Wasser verdampft, worauf noch einige Stunden bei 120° scharf getrocknet wurde. Es blieben 1,990 Grm. zurück.¹⁾ 100 Theile Wasser lösen demnach 26,6 Thle. des trocknen Salzes.

4. Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kalium auf Pyrotraubensäure.

Sämmtliche Erscheinungen sind fast genau dieselben, wie bei der Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kalium. Bei Ueberschuss von Pyrotraubensäure und concentrirter Lösung bildet sich

aus verdünnter Lösung krystallisirt:

Bei der Analyse beschränkte ich mich darauf, jedes Mal zu constatiren, dass ich es mit einem organischen Salze zu thun hatte und führte dann nur eine Schwefel- und eine Kaliumbestimmung aus.

¹⁾ Die zurückgebliebenen 1,990 Grm. wurden geprüft, ob irgend eine Zersetzung stattgefunden hatte; allein sowohl die Natriumbestimmung wie die Schwefelbestimmung befanden sich in genauer Uebereinstimmung mit den verlangten Zahlen.

Von I lieferten 0,623 Grm. nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und Fälln mit Bariumchlorid 0,701 Grm. Bariumsulfat = 15,4 % S, und 0,557 Grm. desselben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,232 Kaliumsulfat = 18,70 % Ka.

Von II gaben 0,886 Grm., ebenso behandelt, 0,840 Grm. Bariumsulfat = 12,95 % S, und 1,067 Grm. trockner Substanz gaben nach bekannter Methode 0,762 Grm. Kaliumsulfat = 32,07 % K.

	Gefunden.	Berechnet.
I. { K =	18,70 %	18,75 %
{ S =	15,40 „	15,38 „
II. { K =	32,07 „	31,72 „
{ S =	12,95 „	13,01 „

Von I wurde ebenfalls die Löslichkeit bestimmt. Eine grössere Menge des Salzes wurde in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung so lange in den Exsiccator gestellt, bis sich auf dem Boden des Schälchens wieder die charakteristischen, stark lichtbrechenden Krystalle ausgeschieden hatten. Von der überstehenden, gesättigten Lösung wurden 3,126 Grm. abgewogen und, da sich das Salz doch beim Kochen zersetzt, unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft und mit kohlen-saurem Ammon geglüht. Es wurden so 0,765 Grm. Kaliumsulfat erhalten, welchen 0,968 Grm. des Kalisalzes entsprechen. 100 Theile Wasser lösen demnach 44,9 Thle. des Kalisalzes I bei 17°.

5. Einwirkung der schwefligen Säure auf pyrotraubensauren Kalk.

Fast reine Pyrotraubensäure (Destill. von 160—170°) wurde mit in viel Wasser aufgeschwämmten, fein präparirten kohlen-saurem Kalk versetzt. Die ersten Portionen des kohlen-sauren Kalkes lösen sich sofort; dann bedarf es längeren Umschütteln, um die CO₂-Entwicklung hervorzubringen, bis schliesslich eine reichliche Ausscheidung des voluminösen, pyrotraubensauren Kalkes erfolgt. In dieses Gemisch von gelöstem und ausgeschiedenem pyrotraubensauren Kalk wurde schweflige Säure geleitet. Nach wenigen Stunden hatte sich der Niederschlag gelöst, und die klare Lösung setzte unter der Luftpumpe nach

254 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

einigen Tagen feine Nadeln eines Salzes von folgenden Eigenschaften ab. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und ungemein beständig. Gewöhnliche 50procent. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; auf Zusatz 66procent. Säure scheidet sich Gyps aus; es tritt jedoch kein Geruch nach schwefliger Säure auf. Erst wenn jetzt Wasser hinzugegossen wird und sich dadurch die Lösung stark erwärmt, entwickelt sich viel schweflige Säure. Mit Chlorbarium entsteht selbst in concentrirter Lösung keine Fällung, auch beim darauf folgenden Zusatz von Salzsäure und starken Kochen erfolgt erst nach langer Zeit eine schwache Trübung, welche auf Zusatz eines Körnchens Kaliumchlorats sofort stärker wird und sich als deutlicher Niederschlag von Bariumsulfat zu Boden schlägt. Durch Ammoniak wird das Salz rein gefällt, der entstandene Niederschlag löst sich in viel Wasser, oxalsaures Ammon fällt daraus den Kalk vollständig. Zur Analyse wurde das lufttrockne Salz genommen.

I. 1,411 Grm. Substanz verloren beim vorsichtigen Trocknen bei 110° 0,156 Grm. Wasser = 11,5 % H_2O , und gaben darauf beim Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen 0,822 Grm. Gyps = 17,12 % Ca.

II. 0,705 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 130° , ohne dass die geringste Zersetzung wahrzunehmen war, 0,078 Grm. Wasser = 11,6 % H_2O , und gaben nach dem Lösen in Salzsäure, Füllen mit Ammoniak und Ammonoxalat, Umwandeln des oxalsauren Kalks in Sulfat 0,4105 Grm. Gyps = 0,12073 Grm. = 17,13 % Ca.

III. 1,080 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,600 Grm. Kohlensäure = 15,2 % C und 0,302 Grm. Wasser = 3,1 % H.

IV. 0,559 Grm. lieferten, wie III verbrannt, 0,332 Grm. CO_2 = 15,12 % C und 0,170 Grm. H_2O = 3,15 % H.

V. 0,247 Grm. Substanz mit chlorsaurem Kali und verdünnter Salzsäure oxydirt, durch Chlorbarium gefällt, gaben 0,247 Grm. Bariumsulfat = 13,7 % S.

VI. 0,458 Grm. Substanz mit Kalihydrat und Salpeter in einer Silberschale geschmolzen, angesäuert und mit Chlorbarium ausgefällt, gaben 0,452 Grm. Bariumsulfat = 13,5 % S.

VII. 0,289 Grm. Substanz mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt, gaben, mit Chlorbarium gefällt, 0,287 Grm. Bariumsulfat = 13,60 % S.

Diese Analysen führen zu der Formel

wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Berechnet.				Gefunden.		
C ₆	=	72	=	15,32	0/0	
H ₁₄	=	14	=	2,98	„	
S ₂	=	64	=	13,62	„	
O ₁₅	=	240	=	51,06	„	
Ca ₂	=	80	=	17,02	„	
<hr/>				470	100,00	

und zwar wurden dieselben mit lufttrockner Substanz etwa 12 Stunden nach der Bereitung ausgeführt, weil ich eine Zersetzung befürchtete. Eine solche trat indess nicht ein; es zeigte sich vielmehr, dass die Verbindung nicht nur in wässriger Lösung, sondern auch gegen trockne Hitze äusserst beständig sei und sich mehrere Stunden auf 120 bis 130° erhitzen lasse, ohne Schwefel-, schweflige oder Pyrotraubensäure abzugeben, wie sich aus den Analysen, welche ich mit der auf obige Temperatur erhitzten Substanz vornahm, ergab:

1,248 Grm. hatten 0,138 Grm. Wasser = 11,1 0/0 verloren.

Hiervon wurden angewandt:

I. 0,3565 Grm., welche nach der Oxydation mit Kaliumchlorat etc. 0,398 Grm. Bariumsulfat = 15,29 0/0 S gaben.

II. 0,633 Grm., welche in Gyps verwandelt 0,418 Grm. Gyps = 19,4 0/0 Ca gaben.¹⁾

Aus der Zusammenstellung dieser Werthe mit den berechneten Zahlen:

Berechnet.				Gefunden.	
C ₆	=	72	=	17,31	0/0
H ₃	=	8	=	1,92	„
S ₂	=	64	=	15,38	„
O ₁₂	=	192	=	46,16	„
Ca ₂	=	80	=	19,23	„
<hr/>				416	100,00

ergibt sich die Richtigkeit der obigen Betrachtung.

¹⁾ Diese Ca-Bestimmung wurde mit Ammonoxalat und durch Ueberführen des oxalsauren in schwefelsauren Kalk ausgeführt.

256 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

Der gefundene Wassergehalt entspricht 3 Molekülen; theilt man den Rest durch 2, so tritt die Aehnlichkeit dieses Salzes mit den vorhin beschriebenen Alkalisalzen deutlich hervor.

so dass die vollständige Formel des Salzes sich ergibt als

Wenn man statt der zur Darstellung dieses Salzes angewandten Mischung von ungelöstem pyrotraubensaurem Kalk mit gelöstem eine klare verdünnte Lösung anwendet, und in diese schweflige Säure leitet, so krystallisirt in den ersten Tagen diese Lauge nicht. Nach mehreren Wochen erst bilden sich in der Flüssigkeit zwei verschiedene Krystallformen; die eine in Gestalt feiner Körnchen, welche sich zu Warzen kreisförmig auf dem Boden des Becherglases zusammenlagern, die andere in Gestalt feiner Nadeln, welche sich darüber lagern und das Ganze durchsetzen.

Diese letztere Krystallform löst sich leicht in Wasser, und wurde dadurch von der ersteren, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, getrennt. Die schwer löslichen Krystalle wurden, durch Filtration von den gelösten Nadeln getrennt, auf dem Filter mit Eiswasser abgewaschen, und zwischen Fliesspapier gepresst, sie sind mit 5a bezeichnet. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Nadeln wurden nach einigen Wochen ebenfalls gesammelt und sind mit 5b bezeichnet.

Analyse von 5a.

Da das Salz viel Krystallwasser enthält, welches leicht zu entweichen schien, so legte ich etwa 10 Grm. des Salzes

¹⁾ Ca = 20.

auf die Wage und beobachtete von 30 zu 30 Minuten die Abnahme. Schon nach 3 Stunden war von einer weiteren Abnahme nicht mehr die Rede, ich wog nun 5—6 Portien von dem Salze schnell hinter einander ab und nahm sie gleichzeitig in Arbeit. Der Wassergehalt der ersten Portion zeigte sich sehr hoch, und wurden daher 3 Wasserbestimmungen ausgeführt, welche indess nicht ganz übereinstimmend zu erhalten waren, was wohl an einer theilweisen Zersetzung des Salzes liegen mochte. Diese Wasserbestimmungen gaben jedoch immerhin einen genügenden Anhalt über die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers. Um aber keinen Trugschlüssen ausgesetzt zu sein, wurden die Verbrennungen sowohl, als die Schwefel- und Kalkbestimmungen mit der ursprünglichen, wasserhaltigen Substanz ausgeführt.

I. 0,444 Grm. Substanz verloren beim vorsichtigen Trocknen bei 35° und später bei 105°, zuletzt bei 115° 0,135 Grm. Wasser = 30,9 % H₂O und gaben, darauf mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,203 Grm. Gyps = 13,45 % Ca.

II. 0,428 Grm. verloren bei vorsichtigem Erhitzen bis auf 110° 0,131 Grm. Wasser = 30,7 % H₂O (bei 118° bräunte sich das Salz).

III. 0,740 Grm. verloren 0,216 Grm. Wasser bei längerem Erhitzen auf 105° = 29,2 % H₂O und gaben, mit Ammonoxalat gefällt und in Gyps umgewandelt, 0,339 Grm. Gyps = 13,47 % Ca.

IV. 0,672 Grm. gaben nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure und durch Chlorbarium gefällt 0,419 Grm. Bariumsulfat = 8,54 % S.

V. 0,448 Grm. mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen, angesäuert und mit Chlorbarium gefällt gaben 0,281 Grm. Bariumsulfat = 8,60 % S.

VI. 0,2995 Grm. mit Bleichromat verbrannt gaben 0,159 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser = 14,48 % C und 4,79 % H.

VII. 0,501 Grm. gaben bei derselben Operation 0,265 Grm. CO₂ und 0,213 Grm. H₂O = 14,42 % C und 4,64 % H.

Aus diesen Analysen folgt, dass das Verhältniss der Moleküle Calcium und Schwefel sich wie 5:4 stellt, und dass die nächstliegende Elementarformel folgendermaassen:

ausgerechnet werden muss. Dies ergibt sich deutlich aus folgender Zusammenstellung:

258 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

Berechnet.			Gefunden.	
C ₁₈	= 216	= 14,62 %	14,48	14,42 %
H ₇₀	= 70	= 4,74 „	4,79	4,64 „
O ₅₄	= 864	= 58,46 „	—	— „
Ca ₅	= 200	= 13,53 „	13,47	13,45 „
S ₄	= 128	= 8,65 „	8,45	8,60 „
1478			100,00	

Die Wasserbestimmung hatte ergeben:

$$30,9 \% \quad 30,7 \% \quad 29,2 \%$$

und ist daher ein Gehalt von 24 Molekülen Krystallwasser als die nächstliegende Wahrscheinlichkeit anzunehmen; dadurch würde die obige Formel in

verändert.

Ich würde nicht weiter versucht haben, aus dieser Formel die Constitutionsformel abzuleiten, wenn ich nicht bei der Untersuchung des folgenden Salzes 5b auf verwandte Beziehungen gestossen wäre, welche mich auf eine Gruppierung hinführten. Die obige Formel zieht sich meiner Ansicht nach sehr gut auseinander, wenn man annimmt, dass ein Molekül pyrotraubensauren Kalks mit 4 Molekülen des zuerst dargestellten Kalksalzes $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_3 \text{H}_3 \text{O}_3 \\ \text{H SO}_3 \end{smallmatrix} \right) \text{Ca}$ und 24 Molekülen Wasser zusammengetreten ist. Mit dieser Annahme stimmen nämlich die gefundenen Werthe vollkommen und würde demnach die Formel folgendermaassen aufzufassen sein:

Ich würde jedoch, wie erwähnt, diesem Salze gar keine Wichtigkeit beigemessen haben, und dasselbe hier eben so wenig wie seine umständlichen Analysen erwähnt haben, wenn nicht die aus der Lösung des leicht löslichen Salzes wiederum ausgeschiedenen feinen Nadeln 5b zu einer interessanten Hypothese Veranlassung gegeben hätten.

Analyse von 5b.

I. 0,309 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 40° in 48 Stunden 0,083 Grm. Wasser, entsprechend 26,8 % H₂O, und hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1605 Grm. Gyps = 15,27 % Ca.

II. 0,221 Grm. Substanz verloren, vorsichtig bei 100° getrocknet, 0,062 Grm. Wasser = 28,0 % H₂O, und hinterliessen mit Schwefelsäure gegläht 0,114 Grm. Gyps = 15,17 % Ca.

III. 0,515 Grm. verloren bei 100° 0,139 Grm. Wasser und hinterliessen 0,267 Grm. Gyps, entsprechend 27,0 % H₂O und 15,25 % Ca.

IV. 0,472 Grm. Substanz gaben mit chloresurem Kali und verdünnter Salzsäure oxydirt, nach dem Ausfällen mit Chlorbarium 0,506 Grm. Bariumsulfat = 14,68 % S.

V. 0,725 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,2925 Grm. CO₂ und 0,2425 Grm. H₂O = 11,0 % C u. 3,73 % H.

Diese Analysen führen zu dem einfachsten Verhältniss von Schwefel zu Calcium, wie 6:5 und weiter zu dem Elementarausdruck:

wie dieses die Uebersicht der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt:

Berechnet.			Gefunden.		
C ₁₂	= 144	= 11,04 %	—	11,00	— %
H ₄₈	= 48	= 3,68 „	—	3,73	— „
S ₆	= 192	= 14,73 „	—	14,68	— „
Ca ₅	= 200	= 15,34 „	15,27	15,17	15,25 „
O ₄₅	= 720	= 55,21 „	—	—	— „
1304			100,00		

Der gefundene Wassergehalt entspricht 15 Molekülen Wasser; nach Abzug derselben bleibt die Elementarformel

welche sich folgendermaassen schreiben lässt:

Diese Formel ist übereinstimmend mit der für 5a gefundenen, nur ist an die Stelle des Moleküls pyrotraubensaurer Kalk ein Molekül schwefligsaurer Kalk getreten. Es wird dadurch auch die leichtere Löslichkeit von 5b

260 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

gegenüber 5a einigermaassen erklärt. Uebrigens ergibt sich die Bildung beider Salze aus dem ursprünglichen Kalksalze leicht, wenn wir annehmen, dass 5 Moleküle des letzteren mit 24 Molekülen Wasser sich glatt getrennt haben, nach folgender Gleichung:

Beide Salze sind in ihren Reactionen sehr ähnlich, der hervortretendste Unterschied ist ihre verschiedenen grosse Löslichkeit in Wasser.

Löslichkeitsbestimmung von 5a.

5,111 Grm. einer bei 17° gesättigten Lösung wurden direct mit Schwefelsäure abgedampft und gegläht. Sie hinterliessen 0,097 Grm. Gyps. Es waren demnach in 4,898 Grm. Wasser 0,213 Grm. Salz gelöst. 100 Theile Wasser lösen somit von 5a 4,1 Theile.

Löslichkeitsbestimmung von 5b.

8,248 Grm. einer bei 17° gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,519 Grm. Gyps, entsprechend 4,861 Grm. ursprünglichen Salzes. Es waren somit in 3,387 Grm. Wasser 4,861 Grm. Salz gelöst, und 100 Theile Wasser lösen somit von 5b 143 Theile.

6. Einwirkung von schwefliger Säure auf pyrotraubensauren Strontian.

In eine verdünnte Lösung von pyrotraubensaurem Strontian, erhalten durch Lösen von Strontiumcarbonat in verdünnter Pyrotraubensäure, wurde ein starker Strom schwefliger Säure geleitet. Schon nach wenigen Minuten war die ganze Lösung in einen voluminösen Krystallbrei

verwandelt. Der zwischen Fliesspapier abgepresste Brei wurde auf ein Filter gebracht und tropfenweise mit Wasser von 60—70° übergossen. Die abtropfende Lösung wurde unter den Exsiccator gestellt, und lieferte hier nach einigen Tagen gut erkennbare kleine Octaëder, welche ein Strontiumsulfat von folgenden Eigenschaften darstellten.

In heissem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, wird die Lösung durch Kochen nicht zersetzt, auch scheidet sich dabei kein Strontiumsulfat ab. Chlorbarium bewirkt ebenfalls keine Fällung, dieselbe tritt aber fast momentan ein beim Zusatz eines Tropfens Kaliumchlorat. Ammoniak fällt sogleich die ursprüngliche Lösung weiss, der entstandene Niederschlag ist in Salzsäure leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Entwicklung von schwefliger Säure, ebenso die anderen Mineralsäuren.

Analyse:

I. 0,775 Grm. Substanz verloren nach dem Trocknen auf 115°¹⁾ 0,119 Grm. Wasser = 15,31 %, und gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,470 Grm. Strontiumsulfat, entsprechend 28,9 % Sr.

II. 0,6665 Grm. gaben 0,404 Grm. Strontiumsulfat = 29,0 % Sr.

III. 1,077 Grm. wurden mit chlorsaurem Kali und verdünnter Salzsäure oxydirt, durch Chlorbarium gefällt und lieferten 0,834 Grm. Bariumsulfat = 10,61 % S.

IV. 1,012 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,291 Grm. Wasser, entsprechend 11,86 % C und 3,18 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

nach folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe:

Berechnet.			Gefunden.	
C ₆	= 72	= 11,98 %	11,86	— %
H ₁₈	= 18	= 2,99 „	3,18	— „
O ₁₇	= 272	= 45,26 „	—	— „
Sr ₂	= 175	= 29,12 „	28,90	29,00 „
S ₂	= 64	= 10,65 „	10,61	— „
		601	100,00	

¹⁾ Das Salz ist in der Wärme sehr beständig und kann ohne Zersetzung auf 130—140° erhitzt werden.

262 Clewing: Verbindungen der Pyrotraubensäure

Der gefundene Wassergehalt entspricht 5 Molekülen:

$$5 \text{ H}_2\text{O} = 80 = 14,97\% \qquad 15,31\%$$

so dass der rationelle Ausdruck für die Verbindung als

aufgefasst werden muss.

7. Einwirkung von schwefliger Säure auf pyrotraubensauren Baryt.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von pyrotraubensauren Baryt (Bereitung wie bei 6.) wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich unter dem Exsiccator keine Krystalle ausschieden. Nach vielen Wochen war ein dicker Syrup daraus geworden, welcher stark nach schwefliger Säure und deutlich nach Pyrotraubensäure roch. Dieser Syrup ist sehr hygroscopisch und hat merkwürdige Eigenschaften. Ich hatte die Hoffnung, ein krystallisiertes Barytsalz zu erhalten, aufgegeben, und stellte ein Schälchen mit dem erwähnten Syrup auf ein Trockenkästchen, welches den grössten Theil des Tages eine Temperatur von 70—80° hatte, in der Nacht jedoch kalt war. Nach etwa 10 Tagen hatte der Inhalt des Schälchens ein völlig anderes Aussehen erhalten. Auf dem Boden desselben war eine feste, schneeweisse Masse gelagert; darüber stand eine leichte Flüssigkeit. Diese letztere wurde abgegossen und die weisse Masse untersucht. Da sie sich als ein organisches Barytsalz erwies, wurde sie aus kochendem Wasser umkrystallisirt, — was sich leicht bewerkstelligen lässt, da das Salz in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich ist.

Löslichkeitsbestimmungen.

A. In kaltem Wasser.

3,425 Grm. bei 17° gesättigter Lösung hinterliessen beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0,045 Grm., d. h.

mit den Sulfiten d. Alkalien u. alkalischen Erden. 263
in 3,367 Grm. Wasser sind 0,058 Grm. des Salzes gelöst,
oder 100 Theile Wasser von 17° lösen 1,70 Thle. des
Salzes.

B. In kochendem Wasser.

2,880 Grm. bei 100° gesättigter Lösung hinterliessen
0,20 Grm. trocknen Salzes, d. h. 100 Thle. Wasser von 100°
lösen 7,5 Thle. dieses Salzes.

Gestützt auf diese Erfahrung gelang es mir, das Salz
stets rein zu erhalten und es aus dem Syrup, so oft ich
es wünschte, darzustellen. Diesen Syrup braucht man
nämlich nur mit Wasser zu kochen, und erhält dann stets
aus der erkaltenden Lösung jenes charakteristische Barytsalz.

Dasselbe zeichnet sich vor allen anderen, bisher be-
schriebenen Salzen durch seine grosse Beständigkeit in
der Wärme aus. In der Lösung des reinen Salzes bringt
selbst fortgesetztes Kochen mit Chlorbarium keine Spur
von Trübung hervor. Man kann die Lösung bis zur Aus-
scheidung des Salzes selbst eindampfen, ohne dass Zer-
setzung desselben eintritt. Es ist das einzige der mit
schwefligsauren Erden erhaltenen Salze der Pyrotrauben-
säure, welches kein Krystallwasser enthält.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 1,195 Grm. des bei 120 getrockneten Salzes (wobei keine Ge-
wichtsabnahme stattgefunden hatte) gaben 0,908 Grm. Bariumsulfat =
44,7% Ba.

II. 0,755 Grm. trockener Substanz gaben in Bariumsulfat ver-
wandelt 0,667 Grm. = 45,00% Ba.

III. 0,755 Grm. Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt
gaben 0,584 Grm. Bariumsulfat = 10,60% S.

Eine Verbrennung mit dem vorliegenden Salze wurde
nicht ausgeführt, weil die Reaction sowohl als auch die
angeführten Analysen mit grosser Sicherheit zu der Formel:

führten, wie folgende Zusammenstellung der berechneten
und gefundenen Werthe zeigt:

Berechnet.				Gefunden.	
C ₃	=	36	=	11,81	0/0
H ₄	=	4	=	1,31	„
S	=	32	=	10,49	„
Ba	=	137	=	44,91	„
O ₆	=	96	=	31,48	„
				305	100,00

Recapitulation der dargestellten Salze:

- I. C₃ H₄ O₃ . HSO₃ Na.
- II. C₃ H₄ O₃ . HSO₃ K.
- III. C₃ H₃ Na O₃ . HSO₃ Na . H₂ O.
- IV. 2 [C₃ H₃ Na O₃ . HSO₃ Na] . 3 H₂ O.
- V. C₃ H₃ KO₃ . HSO₃ K . H₂ O.
- VI. 2 $\left[\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix} \right] \text{Ca}$. 3 H₂ O.
- VII. C₆ H₆ O₆ Ca + 4 $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3 \\ \text{HSO}_3 \end{smallmatrix} \right) \text{Ca}$. 24 H₂ O.
- VIII. $\frac{\text{HSO}_3}{\text{HSO}_3} \text{Ca}$ + 4 $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3 \\ \text{HSO}_3 \end{smallmatrix} \right) \text{Ca}$. 15 H₂ O.
- XI. 2 $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{Sr}$. 5 H₂ O.
- X. $\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3 \\ \text{HSO}_3 \end{smallmatrix} \text{Ba}$.

Alle diese Salze sind ziemlich beständig, wohl charakterisirt und in ihrem Verhalten einander sehr ähnlich, wie auch ihre Constitution als eine fast gleiche sofort in's Auge fällt. Wenn wir sie vergleichen mit den Salzen, welche durch Einwirkung von sauren schwefligsauren Alkalien auf Acetone und Aldehyde entstehen, so bemerken wir, dass nur I und II der allgemeinen Bildungsgleichung vollkommen entsprechen, — es ist durch sie die Uebereinstimmung der Pyrotraubensäure mit dem Verhalten der Acetone und Aldehyde gegenüber diesen Salzen unzweifelhaft erwiesen. Interessant ist dabei noch die Thatsache, dass die Pyrotraubensäure schon mit neutralem schwefligsaurem Kali

eine solide Verbindung eingeht. Auch ist die Bildung des neutralen schwefligsauren Natrons aus I durch Zusatz von Natronlauge genau entsprechend der Reaction von Alkalien auf Aldehyde und Acetone. In allen übrigen Salzen macht sich indess die saure Eigenschaft der Pyrotraubensäure bemerkbar, — dieselbe Eigenschaft, welche sie befähigt, schwächere Säuren aus ihren Salzen auszutreiben und Zink zu lösen. Bei Uebersicht dieser Salze werden wir aufs Neue an die bekannte Arbeit von Debus¹⁾ erinnert, welcher aus der Glyoxylsäure durch Einwirkung von Natrumbisulfit ein Salz enthielt von der Zusammensetzung: $(C_2HNaO_3 + SHNaO_3)$ und durch Zusammenbringen von schwefliger Säure und glyoxylsaurem Kalk das Salz: $2(C_2HCaO_3 + SHCaO_3) + 5H_2O$ ²⁾, Salze, welche den pyrotraubensauren völlig gleich zusammengesetzt sind.

Wenn wir nun hiernach, zurückgreifend auf die bereits oben erwähnten Ansichten (S. 242, Debus und Strecker), über die nahen Beziehungen der Glyoxylsäure zur Pyrotraubensäure und in Folge der oben gezeigten grossen Aehnlichkeit dieser beiden Säuren, die Pyrotraubensäure als das Homologon der Glyoxylsäure betrachten wollten, so würde die erstere — entsprechend der Säure $COHCOOH$, als dem Halbaldehyd der Oxalsäure, — anzusehen sein als der Halbaldehyd der Malonsäure d. h. als eine formylirte Essigsäure, mit der Formel $CH_2COHCOOH$.

Dieser Annahme entsprechend, müsste dann die Pyrotraubensäure durch Reduction Milchsäure und durch Oxydation Malonsäure liefern. Wie bereits S. 242 erwähnt, entspricht die erstere Reaction der Theorie; denn aus Pyrotraubensäure wird durch Wasserstoff im status nascens Milchsäure erhalten; bei der Oxydation dagegen verhält sie sich wesentlich anders, sie zerfällt dabei nicht in Malonsäure, sondern liefert neben anderen Produkten, wie schon oben erwähnt, Oxalsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **126**, 129.

²⁾ Ca = 20; dem entsprechend meinem Salze VI.

Für die andere Ansicht, welche die Pyrotraubensäure als die sogenannte unterste Ketonsäure: $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$, d. h. als eine acetylierte Ameisensäure auffasst, spricht, ausser den bereits angeführten (S. 243 u. 244) Stützpunkten und von mir dargestellten Verbindungen, noch die Thatsache¹⁾, dass die Pyrotraubensäure sich sehr leicht in Essigsäure und Ameisensäure zersetzt, eine Spaltung, welche für die Acetone charakteristisch ist, und ich glaube daher, dass diese Auffassung der Pyrotraubensäure die richtigere sein dürfte. Es liegt mir indess selbstredend fern, aus den von mir dargestellten Verbindungen ein maassgebendes Urtheil über diese Ansichten fällen zu wollen.

Berlin, 13. März 1877.

Experimental-Untersuchung über Anaërobiose bei den Fäulnissbacterien;

von

J. W. Gunning,

Nachdem ich Bd. 19, S. 314 dieses Journals die Gründe dargelegt habe, welche mich an der Richtigkeit des Pasteurschen Satzes zweifeln lassen: dass die Mikroorganismen eine Existenzform darbieten, in welcher dieselben ohne freien Sauerstoff leben und eben deshalb die Gährungen und die Fäulnissvorgänge hervorrufen, erlaube ich mir, die Experimente mitzutheilen, die ich bis jetzt zur Prüfung dieses Zweifels angestellt habe.

Die Grundgedanken dieser Versuche sind die folgenden:

1) Es genügt nicht, auf irgend welche Art die Apparate mittelst einander gefügter heterogener Theile von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 268.