

dafs er daran Antheil nehme, mufs er in den Dampfzustand übergeführt sein, wie er dies auch wirklich unter dem Einflusse der Electricität und vermuthlich auch bei der Verbrennung ist. Ich sage bei der Verbrennung, weil die Spectralanalyse die Anwesenheit des Kohlenstoffs im Dampfzustand in der Flamme beweist, während meine Versuche über die unvollständige Verbrennung nachweisen, dafs hier Acetylen existirt : der Kohlenstoffdampf, der Wasserstoff und das Acetylen scheinen also bei dem Acte der Verbrennung zusammen zu existiren, wie bei dem Acte der electrischen Entladung.

Ueber die Milchsäure aus β -Jodpropionsäure; von N. Socoloff.

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit der Untersuchung der aus der s. g. β -Jodpropionsäure durch Einwirkung von Silberoxyd sich bildenden Milchsäure. Obgleich die von mir bis jetzt erhaltenen Resultate eine bestimmte Entscheidung der mich dabei interessirenden Fragen im Wesentlichen auch gestatten, so hatte ich es doch für besser gehalten, meine Untersuchungen erst nach einer bestimmteren Entscheidung auch der untergeordneten Fragen der Aufgabe und zwar erst dann, wenn es mir gelingen sollte, durch den directen Versuch einige Schlussfolgerungen, welche zur Hauptfrage in enger Beziehung stehen und auf Grund von meiner Meinung nach strengen Analogieen von mir gemacht worden sind, positiv zu beweisen, zu veröffentlichen. Durch die in der letzten Zeit publicirten Arbeiten von Wichelhaus, Richter und besonders von Wislicenus, sehe ich mich

indefs veranlaßt, die von mir erhaltenen Resultate jetzt mitzutheilen.

Zur leichteren Beurtheilung halte ich es für passend, ganz kurz die Geschichte der zu prüfenden Frage ins Gedächtniß zurückzurufen.

Bei der Einwirkung von Jodphosphor auf freie Glycerinsäure hat Beilstein*) eine Säure erhalten, welche er, der Elementarzusammensetzung nach, für Jodpropionsäure angenommen hat; bei der Einwirkung von Basen auf diese Säure erwartete er, analog der allgemeinen Reaction auf die Haloïdsubstitutionsproducte der Säuren, Milchsäure zu erhalten; indes brachten ihn einige vorläufige Versuche zu der Schlussfolgerung, daß sich hierbei eine neue, der Milchsäure *isomere*, aber von dieser durchaus verschiedene Säure bildet. Bei ausführlicherem und gründlicherem Studium der Einwirkung des Silberoxyds auf Jodpropionsäure fand Beilstein**), daß die sich bei dieser Reaction bildende Säure wirklich durchaus verschieden von der Milchsäure, aber nicht isomer mit ihr sei, sondern daß ihre Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ***) ausgedrückt werde; die Hauptreaction dieser Säure ist die, daß sie beim Erhitzen ihres Blei- oder Silbersalzes in Wasser und Acrylsäure zerfällt; in Folge dessen gab Beilstein ihr den Namen *Hydracrylsäure*. Wegen der verhältnißmäßig schweren Reduction der Beilstein'schen Jodpropionsäure durch Jodwasserstoff, hält Kekulé†) diese zwar auch für ein *Jodsubstitutionsproduct* der Propionsäure, aber für ein anomales Product, welches sich von dem normalen wahrschein-

*) Diese Annalen CXX, 226.

**) Dasselbst CXXII, 366.

***) C = 12, H = 1, O = 16.

†) Diese Annalen CXXXI, 235.

lich dadurch unterscheidet, daß das Jod an einem weniger zugänglichen Platz sich befindet. Moldenhauer *) hat gezeigt, daß diese β -Jodpropionsäure sich aus der Glycerinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff bildet, und er hält dieselbe, eben so wie Kekulé, auch für ein anomales Substitutionsproduct der Propionsäure; er hat auch gefunden, daß die Hydracrylsäure ein Zwischenproduct der β -Jodpropionsäure und der Milchsäure ist, daß nämlich bei längerer und energischerer Einwirkung von Basen sowohl die β -Jodpropionsäure als auch die Hydracrylsäure in Milchsäure übergehen, welche mit Blei ein zweibasisches Salz, dem Anscheine nach identisch mit demjenigen, welches er aus gewöhnlicher Milchsäure erhalten hat, giebt. Wichelhaus**), der sich der Ansicht von Kekulé über die Jodpropionsäure anschließt, glaubte Anfangs, die aus ihr von Moldenhauer erhaltene Milchsäure sei, aller Wahrscheinlichkeit nach, *Paramilchsäure*; durch seine zweite Untersuchung***) hält er es für positiv bewiesen. Richter †) hatte auch erwartet, aus der β -Jodpropionsäure *Paramilchsäure* zu erhalten; indefs haben die von ihm gemachten Beobachtungen und Analysen gezeigt, daß seine Erwartung sich nicht gerechtfertigt hat. Schliesslich ist Wislicenus ††) zu der unzweifelhaften Ueberzeugung gekommen, daß sich hierbei eine Milchsäure bildet, und daß die Hydracrylsäure von Beilstein wahrscheinlich gar nicht existirt.

Bei der Berücksichtigung :

1) daß die Beilstein'sche Jodpropionsäure unzweifel-

*) Diese Annalen CXXXI, 323.

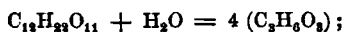
**) Daselbst CXLIII, 1.

***) Daselbst CXLIV, 354.

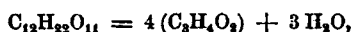
†) Zeitschrift f. Chemie, neue Folge, IV, 449.

††) Daselbst, neue Folge, IV, 683.

haft verschieden von der normalen, wenn gleich auch noch nicht erhaltenen Jodpropionsäure ist; 2) dafs die Hydracrylsäure die Eigenschaft besitzt, durch Aufnahme der Elemente des Wassers eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure zu geben, der folgenden Gleichung entsprechend :



3) dafs die Hydracrylsäure leicht in Wasser und Acrylsäure zerfällt, entsprechend der folgenden Gleichung :



hielt ich es für im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs auch die Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure, welche sich aus der β -Jodpropionsäure und der Hydracrylsäure bildet, beim Erhitzen die Elemente des Wassers in Form von Wasser verlieren und Acrylsäure liefere, also sowohl von der gewöhnlichen, wie auch von der Paramilchsäure verschieden sein müfste.

Aus den uns schon bekannten Untersuchungen mufs man, meiner Meinung nach, in der That annehmen, dafs beide Milchsäuren entweder gar nicht oder doch wenigstens sehr schwer Acrylsäure liefern. So hat Favre *) bei der trockenen Destillation des milchsauren Kalks keine Bildung von Acrylsäure bemerkt. Moldenhauer **) sagt, dafs er bei seinen Untersuchungen, welche zur Nachweisung der Bildung von Acrylsäure angestellt waren, sowohl bei der trockenen Destillation der freien Milchsäure, als auch ihres Bleisalzes keine Acrylsäure erhalten konnte. Frankland und Duppa ***) erhielten bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf den Milchsäureäther keine Acrylsäure.

*) Ann. chim. phys. [3] XI, 80.

**) Diese Annalen CXXXI, 335.

***) Daselbst CXXXVI, 17.

Nur Claus *) glaubt, bei der trockenen Destillation des milchsauren Kalks, zusammen mit anderen Producten, auch Acrylsäure erhalten zu haben; indefs sagt er selbst, daß das (aus 2 Pfund des milchsauren Salzes) von ihm erhaltene Bleisalz die charakteristische Form des acrylsauren Blei's nicht gezeigt hat; außerdem hat er auch nur eine Baryum-Bestimmung des Barytsalzes gemacht und sogar eines nicht krystallisirten, sondern amorphen Salzes. Ebenso ist auch die Bildung der Acrylsäure aus Paramilchsäure unwahrscheinlich oder doch jedenfalls schwierig, denn Strecker **) hat ja gezeigt, daß die Paramilchsäure leicht, beim Erhitzen auf 130 bis 140°, in gewöhnliche Milchsäure übergeht; also beim weiteren Erhitzen müßte sie dieselben Producte liefern, wie die gewöhnliche Milchsäure.

Meine Voraussetzung hat sich durch den Versuch vollkommen bestätigt. Die bei der Einwirkung von Silberoxyd auf eine wässrige Lösung der sogenannten β -Jodpropionsäure sich bildende, die Zusammensetzung der Milchsäure besitzende Säure, ist *durchaus verschieden* von diesen.

Die β -Jodpropionsäure habe ich ganz ähnlich, wie Beilstein und Moldenhauer, dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt; die beinahe farblosen Krystalle wurden wieder in Wasser aufgelöst und die Auflösung einige Zeit mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd gekocht. Aus dem vom gebildeten Jodsilber getrennten Filtrat wurde der Silberüberschuß durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure getrennt und die erhaltene, ganz klare saure Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink behandelt; obgleich zur Sättigung ein großer Ueberschuß dieses Salzes angewandt wurde, so behielt die Flüssigkeit doch eine deutlich saure

*) Diese Annalen CXXXVI, 288.

**) Daselbst CV, 363.

Reaction, ja selbst nach anhaltendem Erwärmen mit dem kohlen-sauren Salz; aus diesem Grunde wurde sie mit Zink-oxyd, welches mit Wasser angerieben war, behandelt und die filtrirte Lösung, welche immer noch eine saure Reaction hatte, stark eingedampft; beim Erkalten derselben hatte sich eine geringe Menge von nadelförmigen Krystallen, im dicken Syrup schwimmend, gebildet; der Syrup wurde ganz allmählig fest. Dem Anscheine nach hatten sich zwei Salze gebildet, deren Trennung aus der wässerigen Lösung nicht gelang; daher wurde die trockene Substanz in heissem Wasser aufgelöst, von einer geringen Menge während des Abdampfens gebildeter amorpher Flocken abfiltrirt und mit ungefähr einem doppelten Volumen von warmem starkem Weingeist versetzt. Nach einigen Minuten fingen sehr dünne nadelförmige Krystalle an sich auszuschcheiden; dieselben wurden am folgenden Tage auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Weingeist ausgewaschen und getrocknet; es wurde eine sehr lockere leichte Substanz mit starkem Seidenglanz erhalten. Das Filtrat von den Krystallen gab beim Verdunsten ein ganz amorphes Salz, aber nur in dem Falle, wenn es gelungen war, die ursprüngliche Lösung mit Weingeist gut zu fällen; denn einerseits scheint es, daß der Niederschlag sich ein wenig in einer großen Menge Weingeist löst, andererseits, wenn weniger Weingeist zur Fällung angewandt wurde, so gab das Filtrat von den Krystallen beim Verdunsten einen Syrup, aus welchem allmählig Krystalle sich ausschieden. Er wurde wieder im Wasser aufgelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen; nach einiger Zeit schieden sich einige große und lange nadelförmige Krystalle aus, die Hauptmasse trocknete aber zu einem durchsichtigen, ganz amorphen Salz ein. Durch Behandeln mit geringen Mengen von Wasser und raschem Abgießen desselben gelang es ziemlich leicht, das amorphe Salz von den Krystallen so weit

ziemlich vollkommen zu trennen, daßs beim Verdunsten der Lösung, ja selbst beim langen Stehen über Schwefelsäure, keine Krystallausscheidung eines anderen Salzes zu bemerken war.

Die auf diese und die andere Weise getrennten Krystalle sind unzweifelhaft nichts anderes, als das Zinksalz der Hydracrylsäure, welches sich dadurch gebildet hat, daßs die Lösung von Jodpropionsäure nicht lange genug mit Silberoxyd gekocht war. Das Kochen habe ich mit Absicht nicht lange angehalten, denn ich befürchtete, sonst Oxydationsproducte der bei normaler Reaction sich bildenden Substanz zu erhalten. Wahrscheinlich wird Beilstein ein ähnliches Salzgemenge, wie es sich bei mir gebildet hat, wenigstens doch zuweilen erhalten haben; denn er beschreibt die freie Hydracrylsäure als Syrup, in welchem dünnenadelförmige Krystalle schwimmen, und von ihrem Bleisalz sagt er, daßs es zuweilen theils in Krystallen, theils in Syrupform erhalten wurde. Er wird wahrscheinlich bloß das krystallisirte Salz analysirt haben, und das amorphe Salz, welches er auch für das derselben Hydracrylsäure angenommen haben wird, keiner weiteren Untersuchungen unterworfen haben.

Das von mir erhaltene amorphe Zinksalz wurde, da es schwierig zur Analyse rein darzustellen war, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und ein Theil der auf diese Weise abgeschiedenen Säure mit Kalkmilch gesättigt, der Kalküberschuß mittelst Kohlensäure entfernt und die Lösung des Kalksalzes stark eingedampft. Beim Stehen an der Luft gab sie ein völlig amorphes Salz, welches sich erst nach einigen Tagen in eine dichte krystallinische Masse, bestehend aus langen, sehr dünnen nadelförmigen Krystallen, welche alle von einem Centrum ausgingen, verwandelte. Dieses Salz wurde vielemal in kaltem Wasser, in welchem es sich leicht löst, aufgelöst und jedesmal ohne zu Erwärmen verdunstet;

zuletzt krystallisirte es in prachtvoll ausgebildeten großen Krystallen, welche ich sogar bei der geringen Menge des zu meiner Verfügung gestandenen Salzes zuweilen von zwei, ja selbst auch mehr Centimeter Länge erhalten habe. Die ersten Quantitäten des sich ausscheidenden Salzes sind völlig farblos und rein, dagegen sind die Mutterlaugen, obwohl sie bis zum *letzten Tropfen* dieselben großen Krystalle gaben, immer mehr und mehr gelb gefärbt. Wegen der sehr leichten Löslichkeit, selbst in kaltem Wasser, ist die Reinigung dieses Salzes, wenigstens kleiner Mengen desselben, durch Krystallisation aus einer wässerigen Lösung schwierig. Man erreicht aber diesen Zweck ausgezeichnet auf folgende Weise: Das trockene Salz löst sich nicht in Alkohol, aus seinen Auflösungen in Wasser fällt es aber nur dann auf Zusatz von starkem Weingeist nieder, wenn die Auflösung stark concentrirt ist, und auch in diesem Falle nur allmählig; daher wird zum Zweck der Reinigung die Mutterlauge mit 2 bis 3 Volumen starkem Weingeist in der Kälte versetzt, die Flüssigkeit von dem plötzlich entstehenden amorphen Niederschlag, welcher sehr rasch sich in eine häutige Masse (wahrscheinlich ein basisches Salz der Acrylsäure) zusammenhäuft, abfiltrirt und stehen gelassen. Beim Stehen scheiden sich mehr oder weniger rasch, aber immer ziemlich langsam große prismatische Krystalle von derselben Form, wie die aus der wässerigen Lösung entstehenden, aus; aber sie enthielten immer einen in der Längsrichtung des Prisma durchgehenden leeren Raum, und waren also mit Mutterlauge, welche aus ihnen nicht zu entfernen war, gefüllt. Um das Salz zu reinigen ist es daher nothwendig, die alkoholische Lösung stark umzurühren, wobei sich kleine harte Krystalle, welche keine Mutterlauge enthalten, viel rascher, als beim ruhigen Stehen, aber immer langsam und allmählig aus-

scheiden; sie werden auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Krystalle dieses Kalksalzes gehören dem Anscheine nach zum rhombischen System und zeigen eine Combination des verticalen Prisma's mit zwei Paaren verticaler Endflächen und mit dem horizontalen Prisma. Die von mir bis jetzt erhaltenen Krystalle, wenngleich auch sehr gut ausgebildet, spiegeln aber nicht gut; ich hoffe indeß, daß ich im Stande sein werde, eine genaue krystallographische Bestimmung zu machen, sobald ich verhältnißmäßig größere Mengen des Salzes, als bisher, dargestellt haben werde.

Diese Krystalle erleiden an der Luft keine Veränderung. Im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren sie sehr langsam aber vollständig das Krystallisationswasser; der Verlust desselben findet im Vacuum über Schwefelsäure viel rascher statt. Beim Erwärmen backt sich das Salz ungefähr bei 50° zusammen, bei höherer Temperatur schmilzt es und verliert bei Temperaturen, welche viel niedriger als 100° liegen, das ganze Krystallisationswasser; die Wasserabgabe beginnt bei 30° bis 40°, findet hier aber nur sehr langsam statt. Ein Salz, welches bei dieser Temperatur ziemlich viel Wasser schon abgegeben hat, backt sich nicht mehr zusammen und schmilzt auch nicht bei 50°, und ein vollkommen getrocknetes Salz verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 140°; zwischen 140° und 145° schmilzt es, beim weiteren Erhitzen schwillt es auf und zersetzt sich, indem es hauptsächlich bloß Wasser verliert; diese Wasserabgabe geht bei 190° rascher vor sich, aber das Salz färbt sich stark gelb und erleidet dabei, wenn gleich auch nur einen sehr geringen, aber doch einen beständigen Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Salz vollkommen, rußt stark und giebt beim Glühen eine mit schwer verbrennbarer Kohle gemischte Asche.

Eine schwache Auflösung des wasserhaltigen Salzes zersetzt sich selbst beim Erhitzen bis zum Kochen nicht; beim Verdunsten, ohne zu erwärmen, giebt selbst die gekochte Lösung große wasserhaltige Krystalle. Verdampft man aber die Auflösung bis zur Syrupconsistenz in einem Wasserbade, so bleibt sie beim Erkalten amorph und krystallisirt nur ganz allmähig. Das amorphe und das ausgetrocknete Salz lösen sich sehr leicht in Wasser, aber beim Verdunsten, selbst ohne zu Erwärmen, geben sie Anfangs immer das amorphe Salz. Dieses wird wahrscheinlich das wasserfreie Salz sein, welches nur bei längerer Berührung mit Wasser bei niedrigeren Temperaturen im Stande ist, Krystallwasser aufzunehmen.

Das wasserhaltige Salz bewahrt sich bei mir schon seit zwei Jahren ohne Veränderung auf; das einige Monate über Schwefelsäure stehen gelassene getrocknete Salz hat zwar keinen Gewichtsverlust erlitten, aber die Eigenschaft erlangt, bei 100° wieder Wasser zu verlieren oder doch wenigstens einen Gewichtsverlust zu erleiden. Ich hatte noch nicht die Zeit, diese Erscheinung zu studiren; ich halte es indess für wahrscheinlich, daß dabei das wasserfreie Salz, ohne Aenderung der procentischen Zusammensetzung, in ein wasserhaltiges Salz der Acrylsäure übergegangen ist.

Das wasserfreie Salz zieht sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an; beim Pulverisiren backte es sich zu einer dichten festen Masse zusammen.

Die Zusammensetzung des Kalksalzes wurde durch folgende Analysen bestimmt :

1. 0,3298 Grm. des mit Weingeist gefällten und bei 100° ausgetrockneten Salzes gaben nach dem Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4000 Kohlensäure und 0,1370 Wasser.
2. 0,3947 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und bei 100° ausgetrockneten Salzes gaben nach der Verbrennung

mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,4759 Kohlensäure und 0,1652 Wasser.

3. 0,3561 Grm. des mit Weingeist gefüllten und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Erwärmen zunächst bis 40° , später höher und zuletzt bis 100° 0,0506 Wasser. Bei 145° schmolz das Salz zusammen, und nach und nach bis 190° erwärmt erlitt es einen Gewichtsverlust von ungefähr 0,0523 Grm. Nach dem Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure hinterblieben 0,1905 Grm. schwefelsaurer Kalk.
4. 0,5644 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Erwärmen Anfangs bis 30° und später bis 50° 0,0798 Wasser. Bei 145° backte sich das Salz sehr stark zusammen, und allmählig bis 190° erwärmt verlor es noch ungefähr 0,0806 Grm. an Gewicht. Nach dem Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure hinterblieben 0,3009 Grm. schwefelsaurer Kalk.
5. 0,545 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Trocknen bei 60° 0,077 Wasser. Nach dem Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure hinterblieben 0,291 Grm. schwefelsaurer Kalk.
6. 1,448 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,205 Wasser.
7. 0,5465 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren bei 65° 0,0775 Wasser.
8. 0,5264 Grm. des mit Weingeist gefüllten und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim allmählichen Erwärmen bis 100° 0,0746 Wasser.

Demnach enthält das ausgetrocknete Salz in Procenten :

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	33,08	32,88	—	—	—
Wasserstoff	4,62	4,65	—	—	—
Calcium	—	—	18,34	18,26	18,29.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_3H_5CaO_3$, wie es die folgende Vergleichung der nach ihr berechneten procentischen Zusammensetzung mit dem Durchschnittsresultat der Analysen zeigt :

	berechnet		gefunden
C ₂	36	33,03	32,98
H ₂	5	4,59	4,64
Ca	20	18,35	18,30
O ₃	48	44,04	—
	109	100,01	

Beim Trocknen verlor das Salz folgende procentische Wassermengen :

3.	4.	5.	6.	7.	8.
14,21	14,14	14,13	14,16	14,18	14,17

Demnach enthalten die Krystalle des wasserhaltigen Salzes 1 Molecul Krystallisationswasser, wie es die folgende Vergleichung der nach der Formel berechneten mit dem Durchschnittsresultat der in Wirklichkeit gefundenen procentischen Wassermengen zeigt :

	berechnet		gefunden
C ₂ H ₅ CaO ₃	109	85,83	—
H ₂ O	18	14,17	14,17
	127	100,00	

Zur Darstellung des *Barytsalzes* wurde die aus dem amorphen Zinksalz erhaltene Säure mit Barytwasser gesättigt; nach dem Behandeln mit Kohlensäure und starkem Eindampfen auf dem Wasserbade lieferte die so erhaltene Lösung beim Erkalten ein amorphes Salz, welches ebenso wie das Kalksalz nach einigen Tagen in eine dichte krystallinische Masse, welche dem Anscheine nach dem entsprechenden Kalksalz ganz ähnlich war und sich ebenfalls sehr leicht in kaltem Wasser löste, verwandelte. Bis jetzt ist es mir, ungeachtet der vielen von mir angestellten Versuche, nicht gelungen, dieses Barytsalz in einem andern, zur Reindarstellung und zur Analyse geeigneteren Zustande zu erhalten; so scheiden sich z. B. aus der concentrirten wässerigen Lösung beim Zusammenmischen derselben mit starkem Weingeist amorphe Flocken aus, welche am Boden des Gefäßes als eine dicke Flüssigkeit sich ansammeln; beim Zusatz von Aether zur

weingeistigen Lösung fallen neue Mengen von Salz ebenfalls in amorphem Zustande nieder; nach dem Verdunsten des Aethers und des Alkohols trocknet die wässerige Lösung zu einer ganz amorphen Masse ein, welche lange nicht krystallisirt.

Zur Darstellung des *Bleisalzes* wurden ganz reine grofse Krystalle des Kalksalzes in kaltem Wasser aufgelöst, mit einem geringen Ueberschufs von Oxalsäure zersetzt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlen saurem Blei behandelt. Die erhaltene Lösung, welche eine, selbst durch einen grofsen Ueberschufs des kohlen sauren Salzes nicht zu entfernende stark saure Reaction hatte, giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure, sowohl im Vacuum, wie auch unter gewöhnlichem Druck, ein ganz amorphes Salz. Das mehrmals in Wasser aufgelöste und ohne jede Erwärmung verdunstete Salz schied sich beständig in amorphem Zustande aus. Erst nach mehreren Monaten, beim Aufbewahren des trockenen Salzes an der Luft, hatte es sich in eine, dem Aeufsern nach den Baryum- und Calcium-Salzen ganz ähnliche krystallinische Masse verwandelt, und darauf in Wasser aufgelöst, schied es sich direct in krystallinischem Zustande aus. Mitteltst mehrerer mal wiederholtem Auflösen und Verdunsten lassen, ohne zu erwärmen, gelang es, das Salz in ziemlich grofsen tafelförmigen Krystallen, aber immer schlecht ausgebildet zu erhalten. Diese Krystalle lösen sich selbst in kaltem Wasser sehr leicht; sie lösen sich auch in starkem Alkohol, indefs nur beim Erwärmen ziemlich leicht, dagegen scheidet sich beim Erkalten der erhaltenen Lösung fast die ganze Menge des Salzes, Anfangs in Form dicker Tropfen, welche später fest werden und in eine dichte krystallinische Masse sich verwandeln, aus. Aus einer kalten alkoholischen Lösung scheidet Aether kleine Mengen des Salzes auch in amorphem Zustande aus, nur an den Wänden

Aus der Beilstein'schen Jodpropionsäure bildet sich sehr leicht die Acrylsäure; aber die von mir beschriebenen Salze unterscheiden sich in vieler Hinsicht durchaus von den entsprechenden Salzen dieser letzteren Säure. So hat das analysirte Kalksalz bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung $C_3H_5CaO_3 + H_2O$; das acrylsaure Salz von derselben procentischen Zusammensetzung d. h. $C_3H_3CaO_2 + 2H_2O$ und von derselben Krystallform bildet sich nicht nur nicht bei denselben Bedingungen, sondern ist überhaupt nicht bekannt. Das von mir analysirte Salz, welches bei 140° getrocknet war, hat die Zusammensetzung $C_3H_5CaO_3$; dagegen hat das, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknete acrylsaure Salz die Zusammensetzung $C_3H_3CaO_2$ *). Das von mir erhaltene Zinksalz ist amorph, dagegen krystallisirt das acrylsaure Salz. Das Bleisalz konnte ich ebenfalls lange Zeit nicht anders als in amorpher Gestalt erhalten; das acrylsaure Salz dagegen krystallisirt gut in sehr charakteristischen Formen.

Die von Wichelhaus, Richter und Wislicenus mitgetheilten Thatsachen zeigen auch sehr deutlich, daß sie keine Milchsäure unter den Händen gehabt haben. Da Wichelhaus die Jodpropionsäure *lange* mit Silberoxyd gekocht hat, so erhielt er von Anfang an, nach der Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Zink, das Salz der gewöhnlichen Milchsäure; diese letztere hat sich wahrscheinlich in Folge von Zersetzung der Glycerinsäure, welche ihrerseits durch Oxydation des zuerst gebildeten Productes entstanden war, gebildet. Weil ich eben diese Oxydation befürchtete, so habe ich die Jodpropionsäure *nicht lange* mit einem *geringen* Ueberschuß von Silberoxyd gekocht und habe selbst keine Spuren von gewöhnlicher Milchsäure er-

*) Claus, diese Annalen Supplementbd. II, 127.

halten. Es ist nicht möglich, daß ich ihr Zinksalz, sollte es sich auch nur in geringer Menge gebildet haben, nicht bemerkt habe. Da ich es selbstverständlich sehr gut kenne und da ich seine Bildung befürchtet hatte, so habe ich es in dem von mir erhaltenen Product gesucht, aber nicht gefunden. Wichelhaus hat, nach der Ausscheidung des Salzes der gewöhnlichen Milchsäure, kein Salz der Paramilchsäure, sondern eben solch ein Gemisch von *zwei* Salzen, wie ich, unter den Händen gehabt. Seine syrupförmige Masse krystallisirte ebenso, wie die meinige, sehr schwer und langsam. Nach meinen Beobachtungen löste sie sich *nicht vollständig* in Weingeist, während Wichelhaus allerdings sagt, daß sie in Alkohol sich leicht löst; als bester Beweis der Richtigkeit meiner Beobachtungen dient die von Wichelhaus selbst ausgeführte Analyse desjenigen Zinksalzes, welches er für das der Paramilchsäure angesehen hat; er hat darin 23,13 pC. Zink gefunden, während das Salz der Milchsäure von diesem Metall 26,81 pC. und das der Hydracrylsäure 22,39 pC. enthält. Danach hat er also nicht ein Salz der Paramilchsäure, sondern ein nicht ganz reines der Hydracrylsäure analysirt.

Aus den Analysen von Richter ersieht man, daß er dieselbe Säure wie ich unter den Händen gehabt hat; nur war es ihm nicht gelungen, gut krystallisirende, folglich auch vollkommen reine Salze zu erhalten. In dem Kalksalz hat er 26,6 pC. statt 25,7 pC. Kalk und in dem Zinksalz 31,4 pC., 31,7 pC. und 32,2 pC. statt 33,4 pC. Zinkoxyd gefunden. Das erste Salz hatte sich wahrscheinlich während des fünf-tägigen Trocknens bei 110° zum Theil zersetzt, und das Zinksalz enthielt wahrscheinlich eine ziemlich bedeutende Menge des hydracrylsauren Salzes, welches den Zinkgehalt erniedrigte. Mit dieser Annahme stimmt auch die Beobachtung von Richter, daß das Salz, obgleich äußerst langsam, indess doch kry-

stallisirt, während ich es nicht im krystallisirten Zustande erhalten konnte, überein; der letzte Umstand stammt übrigens vielleicht auch daher, daß ich, nachdem ich mich mittelst des Zinksalzes überzeugt hatte, daß ich nicht eine der Milchsäuren unter den Händen hatte, dieses Salz zersetzte und mich bemühte, in einem zur Analyse passenden Zustande das Kalksalz, welches zu diesem Zwecke sich besser eignet, zu erhalten.

Die Beobachtungen von Wislicenus zeigen auch, daß er nicht eine der Milchsäuren, sondern eine von ihnen durchaus verschiedene Säure erhalten hat. Auch er hat die sehr geringe Krystallisationstendenz des Zink- und Calciumsalzes der aus der β -Jodpropionsäure sich bildenden Säure bemerkt, während diese Salze der beiden Milchsäuren leicht krystallisiren. Außerdem ist es ihm gelungen, ein schön krystallisirtes Natriumsalz zu erhalten, während dasselbe Salz der gewöhnlichen Milchsäure, wenigstens nach allen bis jetzt bekannten Beobachtungen, auch denen von Wislicenus *) selbst, eine sehr schwer krystallisirende, zum größten Theil amorphe Masse ist. Die Existenz der Hydracrylsäure hält Wislicenus für sehr zweifelhaft, wobei er sich darauf stützt: 1) daß die Molecularformel dieser Säure in keiner zulässigen Weise in die Structurformel einer dreibasischen Säure zu verwandeln sei, und 2) daß er, bei sorgfältig nach Beilstein's Angaben ausgeführter Bereitung der Hydracrylsäure, eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure erhielt. Was den ersten Punkt anbetrifft, so darf man wohl daran erinnern, daß alle ähnlichen Gründe häufig nicht dauerhaft sind; ich halte die Existenz der Hydracrylsäure nicht allein für möglich, sondern sogar auch für sehr wahrscheinlich. In Betreff des zweiten Punktes muß ich bemerken,

*) Diese Annalen CXXV, 49.

dafs es wohl kaum möglich ist, bei der sorgfältigsten Befolgung der Beilstein'schen Angaben, immer dieselben Resultate zu erhalten; selbst Beilstein hatte das erste Mal geglaubt, eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure erhalten zu haben, was aller Wahrscheinlichkeit nach auch der Fall gewesen sein wird, das zweite Mal fand er aber die Hydracrylsäure. Auch während des Eindampfens des Natronsalzes auf dem Wasserbade zur Trockne, wie es Wislicenus gethan hat, konnte die Hydracrylsäure in eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure übergehen. Ausser dem amorphen Zinksalz habe ich, wie oben angeführt, ein anderes, leicht und schön krystallisirendes Zinksalz, also vollkommen übereinstimmend mit den Eigenschaften des hydracrylsauren Salzes, wie Beilstein es beschreibt, erhalten. Zu meinem Bedauern habe ich noch keine Analyse davon machen können, da die ganze Menge desselben, welche ich beim ersten Mal bereitet habe, beim Umzug unseres Laboratoriums in ein anderes Gebäude verloren gegangen ist.

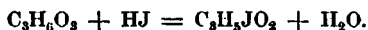
Wenn es danach unzweifelhaft ist, dafs die aus der β -Jodpropionsäure sich bildende Säure nach ihren Eigenschaften verschieden ist von den bis jetzt bekannten Säuren von derselben Zusammensetzung und demselben chemischen Molecul, so ist es noch nicht bestimmt, welcher Reihe von Verbindungen sie angehört. Im Einverständnifs mit der allgemeinen positiven Richtung in der Wissenschaft halte ich es nicht für nöthig, über irgend welche Gruppierung der Elemente in ihr zu sprechen, werde aber auf die zwischen ihr und anderen ihr nahe stehenden Verbindungen meiner Meinung nach stattfindenden Beziehungen hinweisen.

Den einsäurigen Alkoholen entsprechen ein Aldehyd und eine Säure, den zweisäurigen Alkoholen entsprechen zwei Aldehyde und drei Säuren; den dreisäurigen Alkoholen entsprechen, glaube ich, drei Aldehyde und sechs Säuren,

keine von diesen Thatsachen widerspricht dieser Annahme. Ich glaube nicht, dafs man dasselbe von den anderen Meinungen, welche zu Anfang dieses Artikels angeführt sind, sagen kann. So findet z. B., meiner Meinung nach, die Reaction des Jodphosphors auf Glycerinsäure ganz analog anderen ähnlichen Fällen statt. Durch die Einwirkung des Wassers, welches die Reaction, wie bemerkt worden ist, erleichtert, bildet sich Anfangs aus dem Jodphosphor Jodwasserstoff, welcher die Glycerinsäure zu ihrem Aldehyd reducirt, entsprechend der Gleichung :



der entstandene Aldehyd giebt mit neuen Mengen von Jodwasserstoff sein Jodanhydrid, nach der Gleichung :



Je nach der längeren oder kürzeren Dauer der Einwirkung des Silberoxyds bei Gegenwart von Wasser fixiren entweder zwei Molecule dieses Jodanhydrids ein Molecul Wasser und geben von Neuem zwei Molecule der normalen Verbindung :



oder vier Molecule des Jodanhydrids fixiren ein Molecul Wasser, wobei sich Hydracrylsäure bildet :



Zur Bestätigung meiner Meinung kann ich zur Zeit nur einen sehr schwachen thatsächlichen Beweis anführen. Die wässerige Lösung des Kalksalzes der Glycerinaldehydsäure giebt mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk augenblicklich einen Niederschlag, welcher aus kleinen, dem Anscheine nach amorphen Kugeln besteht. Ein dem Aeufseren nach ähnlicher Niederschlag und fast ebenso augenblicklich entsteht beim Vermischen der Lösungen von glycerinaldehydsaurem Kalk und saurem schwefligsaurem Natron. Danach unterscheidet sich die von mir untersuchte

Säure von derjenigen Verbindung, von welcher Claus *) und Carius **) als von dem Aldehyd der Glycerinsäure sprechen; ein endgültiges Urtheil darüber halte ich nicht für möglich, da bis jetzt eine zu geringe Menge von Thatsachen über die letzte Verbindung mitgetheilt ist.

Ich hoffe, in kurzer Zeit die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über die Glycerinaldehydsäure mitzutheilen.

Odessa, ⁵/₁₇. Januar 1869.

Ueber die Einwirkung der organischen Säuren auf die Nitrile der Reihe der fetten Säuren; von A. Gautier ***).

Nach meinen früher mitgetheilten Untersuchungen vereinigen sich die eigentlichen Nitrile (die früher so bezeichneten Verbindungen) direct mit den Wasserstoffsäuren zu bestimmten, aber wenig beständigen Verbindungen, die den Amiden entsprechen, in welchen 2 Vol. der verschiedenen Wasserstoffsäuren 2 Vol. Wasser ersetzen. Man mußte sich fragen, ob die unorganischen oder organischen Sauerstoffsäuren sich nach der Art des Wassers und der Wasserstoffsäuren verhalten können. Ich habe namentlich mit der mit einer bemerkenswerthen Beständigkeit begabten Essigsäure Versuche angestellt, um darüber Einsicht zu erhalten, wie sich die organischen Säuren den Nitrilen gegenüber verhalten.

*) Diese Annalen CXLVI, 244.

**) Dasellst CXLVII, 120.

***) Compt. rend. LXVII, 1255.