

säureäther, aber es ist wahrscheinlich, daß sich unter diesen Umständen auch Buttersäureäther und Baldriansäureäther erzeugt. Dem Mangel an freier Säure kommt man hier, wie man leicht bemerkt, durch Bedingungen zu Hülfe, welche die Säurebildung befördern.

Ueber die Verschiedenheit der durch Gährung aus dem Zucker erzeugten und der in der Fleischflüssigkeit enthaltenen Milchsäure;

von *H. Engelhardt.*

In Gemeinschaft mit Hrn. Maddrell habe ich früher *) eine Abhandlung über die durch Gährung aus dem Zucker erhaltene Milchsäure publicirt. Herr Professor Liebig, welcher in seiner Untersuchung: „Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches“ **), auch den Wassergehalt des Zink- und Kalksalzes der in derselben enthaltenen Milchsäure anführt, macht schon darauf aufmerksam, daß dieser mit dem von uns gefundenen nicht übereinstimmend sey. In einer Anmerkung bemerkt derselbe, es sey möglich, daß die Abweichung in dem Wassergehalte darauf beruhe, daß die Salze der Milchsäure der Fleischflüssigkeit durch Verdampfen und nicht durch Abkühlung krystallisirt erhalten worden seyen. Dieß zu ermitteln, unternahm ich eine nähere Untersuchung dieser und anderer Verhältnisse, und bin zu Resultaten gelangt, welche die Existenz zweier isomeren Modificationen der Verbindung: $C_6 H_5 O_5$ sehr wahrscheinlich machen, oder vielleicht in der ein- und zweibasischen Natur dieser Säure ihre Erklärung

*) Diese Annalen. Bd. LXIII. S. 83.

**) Ebendasselbst. Bd. LXII. S. 329 u. 30.

finden werden. Die geringe Menge von milchsauren Salzen aus der Säure des Fleisches, welche mir Herr Professor Liebig zur Verfügung zu stellen im Stande war, und die mir leider abgehenden Einrichtungen, mir neues Material darstellen zu können, tragen die Schuld, daß ich einem Andern es überlassen muß, diese höchst interessante Arbeit weiter fortzusetzen und zu dem erwünschten Ziele zu führen. Eine Vergleichung der Zersetzungsproducte dieser beiden Säuren und ihrer Salze bei höherer Temperatur wird hierzu am geeignetsten seyn; ich bin augenblicklich mit dem Studium der Zersetzungserscheinungen der aus dem Zucker erhaltenen Milchsäure und ihres Kupfersalzes beschäftigt, werde bald darüber Mittheilung machen, um so zur definitiven Feststellung der betreffenden Frage mitwirken zu können. Vorläufig sey nur bemerkt, daß ich von den von Pelouze *) angegebenen abweichende Resultate der Zersetzung des milchsauren Kupferoxyds erhalten habe. Es entsteht Aldehyd, eine neue wohlcharacterisirte Säure und es destillirt viel Milchsäure unverändert über; das letztere findet auch bei der reinen Milchsäure statt und bildet sich, wie die genauesten Untersuchungen durch Verbrennung der entwickelten Gase und eudiometrische Messungen zeigen, kein Kohlenwasserstoff, sondern nur Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Die Säuren aus dem Fleisch und dem Zucker zeigen isolirt, soweit ich sie untersucht, keine Verschiedenheit; beide lösen sich in Weingeist, Aether und Wasser sehr leicht, sind nicht krystallisirbar. Sie werden aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; ihre Natronverbindung verhält sich ebenfalls zu Lösungsmitteln ganz gleich, auch entsteht das Zinnsalz auf dieselbe Weise und ist mit denselben physikalischen Eigenschaften begabt.

*) Diese Annalen. Bd. LIII. S. 123.

Ich komme nun auf die von mir gefundenen Verschiedenheiten :

Die folgenden Salze zeigen, aus Wasser krystallisirt, verschiedenen Wassergehalt, der von denen aus der Säure des Fleisches viel hartnäckiger zurückgehalten wird, und verschiedene Zersetzungstemperaturen, sehr abweichende Löslichkeitsverhältnisse und äußere Eigenschaften. Die zur Darstellung verwandten Säuren waren durch Aether gereinigt. Der Einfachheit wegen will ich die Säure aus dem Fleisch mit a. Milchsäure, die aus dem Zucker mit b. Milchsäure, bezeichnen.

Die untersuchten Salze waren vollkommen rein, was sowohl eine sorgfältige Prüfung, als einzelne Basenbestimmungen beweisen. Verbrennungen zu machen hielt ich für überflüssig, da ich mich ja eines Materials bediente, dessen Säuren schon früher als in der Zusammensetzung identisch erkannt worden waren.

Kalksalz. Das Salz der a. Milchsäure, aus Wasser krystallisirt, enthält stets 4, das der b. Milchsäure 5 Aequivalente Wasser, aber paradox erscheint, jedoch haben es mehrere Versuche dargethan, daß beide aus Weingeist krystallisirt die letztere Aequivalentenzahl, nämlich 5 enthalten, und krystallisirt man das aus Weingeist erhaltene Salz der a. Milchsäure aus Wasser um, so enthält es nun wieder 4 Aequivalente Wasser. Es muß das Salz der a. Milchsäure viel länger auf 100° erhalten werden, als das der b. Milchsäure, ehe es alles Wasser abgibt. Es löst sich wie dieses in jedem Verhältniß in kochendem Alkohol und kochendem Wasser, jedoch sind 12,4 Theile kaltes Wasser zur Lösung erforderlich, wohingegen das Salz der b. Milchsäure nur 9,5 Theile bedarf. Die physikalischen Eigenschaften stimmen in Allem überein, die Krystalle und ihre Gruppierungen bieten kein Kriterium dar.

Analyse. Salz der a. Milchsäure.

Wasserbestimmungen.

Aus Wasser durch Abkühlung krystallisiertes Salz.

I. 1,344 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,354 Wasser = 26,339 pC.

II. 0,7115 " " " " " 0,177 " = 24,877 "

III. 0,8135 " " " " " 0,2025 " = 24,892 "

IV. 0,815 " " " " " 0,2115 " = 25,939 "

V. 0,499 " " " " " 0,127 " = 25,451 "

Aus Wasser durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes Salz.

VI. 0,6395 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,1635 Wasser = 25,566 pC.

Aus kochendem Weingeist durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

VII. 0,807 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,2335 Wasser = 28,933 pC.

VIII. 0,568 " " " " " 0,165 " = 29,049 "

Kalkbestimmungen. Sie wurden auf trockenem Wege durch Ueberführung des Salzes in CaO, SO₃ vorgenommen. Es zeigten sich beim Glühen dieselben Erscheinungen wie beim Salz der b. Milchsäure: Ein starkes Aufblähen und ein characteristischer Geruch.

I. 0,5715 Gr. Subst. III. lieferten 0,350 CaO, SO₃ = 25,214 pC. CaO.

II. 0,465 " " V. " 0,288 " = 25,506 " "

Salz der b. Milchsäure.

Wasserbestimmungen.

Aus Wasser durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

I. 0,920 Gr. Subst. verloren bei 100° 0,262 Wasser = 28,478 pC.

Aus Wasser durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes Salz.

II 4,4295 Gr. Subst. verl. bei 100° 1,294 Wasser = 29,230 pC.

Aus Weingeist durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

III. 1,068 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,313 Wasser = 29,300 pC.

5 Aequivalente Wasser verlangen 29,220 pC.

4 " " " 24,828 "

Das wasserfreie Salz 25,688 CaO.

Bittererdesalz. Das Salz der a. Milchsäure löst sich viel leichter in Wasser und Weingeist, als das der b. Milchsäure; auch ist es in seiner äußern Beschaffenheit von diesem sehr verschieden. Ebenso fand ich 4 Aequivalente Wasser bei ersterem, wohingegen letzteres nur 3 hat. Da ich jedoch, obgleich

eine Controle durch eine Basenbestimmung dasselbe Resultat lieferte, mit einer zu geringen Menge zu arbeiten genöthigt war, so kann diesen Versuchen kein besonderer Werth beigelegt werden.

Zinksalz. Das Salz der beiden Säuren kann ebensowenig, unter gleichen als verschiedenen Bedingungen krystallisirt, mit demselben Wassergehalt erhalten werden; das der a. Milchsäure enthält stets 2, das der b. Milchsäure stets 3 Aequivalente Wasser. Die Verschiedenheit ist durchaus constant. Aufser dieser Abweichung in dem Wassergehalt der Salze zeigt sich auch ein bedeutender Unterschied in der Art und Weise wie sie diesen verlieren. Während nämlich das Salz der b. Milchsäure bei 100° sein Wasser in kurzer Zeit abgiebt, so braucht das der a. Milchsäure viele Stunden (in einem Fall waren 9 erforderlich), ehe es ein constantes Gewicht zeigt. Auch kann das Salz der b. Milchsäure bis 210° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, das der a. Milchsäure erlitt von 100—150°, bei welcher Temperatur es nur kurze Zeit erhalten, einen Verlust von 1,157 pC. und das Luftbad roch empyreumatisch. Mit am auffallendsten ist der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen. Das Salz der a. Milchsäure löst sich nämlich in 2,88 Theilen kochendem und 5,7 Theilen kaltem Wasser, in 2,23 Theilen kaltem, in fast ebensoviel kochendem Alkohol *). Das Salz der b. Milchsäure in 6 Theilen kochendem und 58 Theilen kaltem Wasser, und ist in Alkohol fast unlöslich. Das Salz der a. Milchsäure setzt sich aus der erkalteten Lösung in matten, nicht bestimmt gruppirten, äusserst dünnen Nadelchen ab, welche Aggregate zu einem Krystallbrei zerfallen, so wie man das Gefäß berührt. Die Krystallmassen des Salzes der b.

*) Dieser Umstand mußte es deshalb auch dem Herrn Prof. Liebig vortheilhafter erscheinen lassen, zur Gewinnung der Milchsäure aus der Fleischflüssigkeit sich statt des Zink- des Kalksalzes zu bedienen; bei der b. Milchsäure würde ein umgekehrtes Verhältniß stattfinden.

Milchsäure sind gewöhnlich stark glänzend und erscheinen als Krusten, seltener als verworrenes Aggregat größerer nadel-förmiger Krystalle.

Ich will nur einige Zahlen für das Salz der a. Milchsäure angeben :

I. 0,380 Gr. durch Abkühlung krystallisirter Salze verloren bei 100° 0,049 Wasser = 12,895 pC.

II. 0,521 Gr. durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes 0,070 Wasser = 13,430 pC.

Mit I. wurde eine Zinkoxydbestimmung durch Glühen und Behandeln mit Salpetersäure, welche Methode nach mehreren Versuchen sehr genaue Resultate liefert, vorgenommen. Es zeigten sich auch hier beim Glühen dieselben Erscheinungen, wie beim Salz der b. Milchsäure: das Salz bläht sich auf und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch.

0,330 Gr. Substanz gaben 0,110 Zinkoxyd = 33,333 pC.

Die Formel $\text{ZnO}, \text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_5 + 2 \text{HO}$ verlangt 12,901 pC. Wasser, die des wasserfreien Salzes 33,349 pC. Zinkoxyd.

Nickelsalz. Ich fand, daß das Salz der a. Milchsäure die 3 Aequivalente Wasser, welche es enthält, schon bei 100° verliert, was durch eine Basenbestimmung bestätigt wurde, während das Salz der b. Milchsäure das dritte Aequivalent erst bei 130° abgibt. Es gilt jedoch leider auch hier dieselbe Bemerkung wie beim Bittererdesalz.

Kupfersalz. Dieses unterscheidet sich sehr wesentlich. Die physikalischen Eigenschaften lassen schon durchaus keine Annahme der Identität zu. Das Salz der a. Milchsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, matten, himmelblauen Wäzchen, während das der b. Milchsäure in ziemlich großen, wohlausgebildeten, stark glänzenden, dunkler blau oder grünlich aussehenden Krystallen erscheint. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind sehr verschieden. Das letztere löst sich in 6 Theilen kaltem und 2,2 Theilen kochendem Wasser, in 115 Theilen kaltem und

26 Theilen kochendem Alkohol. Das erstere in 1,95 Theilen kaltem, in 1,24 Theilen kochendem Wasser und viel leichter in Alkohol. Der Krystallwassergehalt, das Verhalten über Schwefelsäure, bei 100° und höherer Temperatur, ist ebenfalls sehr abweichend. Das Salz der b. Milchsäure enthält 2 Aequivalente Wasser, welche in kurzer Zeit über Schwefelsäure, ohne dafs es sein Ansehen verändert, weggehen. Diefs ist auch der Fall, wenn man es einer Temperatur von 100° aussetzt. Sein Zersetzungspunct liegt zwischen 200—210°, bei welcher Temperatur es sich entzündet und verglimmt; es bleibt metallisches Kupfer zurück. Unter dieser Temperatur kann es noch so lange erhalten werden, ohne dafs es sich nur im mindesten verändert; es löst sich leicht und vollständig wieder in Wasser u. s. w. auf. Ueber die Aequivalentenzahl Wasser des Salzes der a. Milchsäure kann nicht mit Gewifsheit entschieden werden, wie aus den unten anzuführenden Analysen sich ergeben wird. Ueber Schwefelsäure hatte dasselbe nach mehreren Wochen nur einen geringen Theil verloren (II. 3,7 pC.), war zusammengesindert und hatte seine blaue Farbe in eine bräunliche umgeändert. (Ich vermuthete, es habe etwas Schwefelsäure diese auffallende Veränderung bewirkt, allein es war keine Spur davon nachzuweisen.) Bei 100° nahm diese, sowie eine nicht über SO₂ gestandene Portion eine grünliche Farbe an, und wurde das Salz, nachdem es constantes Gewicht gezeigt, längere Zeit im Luftbad einer Temperatur von 140° ausgesetzt, so erlitt es abermals einen bedeutenden Gewichtsverlust (in einem Falle 14 pC.), und nun mit Wasser behandelt blieb eine bedeutende Menge rothes Kupferoxydul zurück. (Es löste sich leicht in Salzsäure, gab, mit Wasser verdünnt, Flitter von Kupferchlorür, mit Ammoniak eine farblose, an der Luft tief blau werdende Lösung.) Alles Erscheinungen, die, wie angeführt, das andere Kupfersalz nicht zeigt.

Analysen.

Wasserbestimmungen.

I. 0,675 Grm. lufttrocknes Salz bei 100°, bis Gewicht constant blieb, wozu viele Stunden erforderlich waren, behandelt (es hatte blofs die Farbe verändert, war nicht gesindert), verloren 0,0605 Grm. Wasser = 8,956 pC.

II. 0,621 Grm. zuerst über Schwefelsäure, wo es oben angegebenen Verlust erlitten, dann bei 100° behandelt, ergaben in Summa eine Abnahme von 0,0595 = 9,581 pC.

Diese gefundenen Quantitäten stimmen zwar gut unter sich überein, jedoch entsprechen sie keinem einfachen atomistischen Verhältnifs.

2 Aequivalente verlangen 12,980 pC.

1 Aequivalent 6,937 pC.

Zur Controle, ob alles Krystallwasser bei 100° fortgegangen wurde mit I. eine Kupferoxydbestimmung vorgenommen :

0,2495 Grm. Subst. lieferten 0,082 Kupferoxyd = 32,866 pC.

Das wasserfreie Salz erfordert 32,910 pC.

Schliesslich will ich noch auf einen Punkt aufmerksam machen, welcher die Vermuthung von der Existenz zweier isomeren Modificationen der Verbindung $C_6 H_5 O_5$ etc., wovon die eine in den thierischen Flüssigkeiten, Sauerkraut etc. gefunden, die andere durch Gährung aus dem Zucker erzeugt wird, bestärkt.

Herr Professor Liebig giebt nämlich an, ein basisches Zinksalz der Milchsäure aus dem Sauerkraut unter den Händen gehabt zu haben, auch findet sich in seinem „Handbuch der Chemie S. 816“ die Angabe, dafs das neutrale Zinksalz, in Wasser gelöst und mit Weingeist versetzt, sich in ein basisches und saures Salz spalte. Ich habe vergeblich alle möglichen Methoden eingeschlagen, das basische Salz aus der Milchsäure des Zuckers darzustellen; so das neutrale Salz tagelang mit kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat gekocht, dasselbe mit Kali, Ammoniak, Baryterdehyd in entsprechender Menge behandelt, es entstand ein Niederschlag, der sich durch anhaltendes Kochen nicht im

Geringsten verminderte, die Spaltung in der Wärme und Kälte durch Weingeist zu bewerkstelligen gesucht; doch nur neutrales Salz wurde wieder erhalten.

Ueber milchsaures Wismuthoxyd; von Demselben.

Kohlensaures Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat, selbst frisch gefällt, lösen sich nur in geringer Menge in Milchsäure auf, auch entsteht kein unlösliches milchsaures Salz, da, dasselbe sorgfältig ausgewaschen, nach dem Glühen unter Luftabschluss kein metallisches Wismuth zeigt. Nach dem Eindampfen der stark sauren Flüssigkeit zur Syrupconsistenz setzt sich beim Erkalten ein Salz in kleinen Kryställchen ab. Wird die überschüssige Milchsäure erst durch Weingeist und der Rest durch Aether entfernt, so behält man das Salz in zarten, mikroskopisch kleinen Nadelchen zurück. Diese Methode ist jedoch nicht zu empfehlen, und ich bemühte mich deshalb, eine andere zweckmäßigere ausfindig zu machen. Zuerst wählte ich BiO_3 , SO_3 und milchsauren Baryt, um durch ihre Umsetzung ein entsprechendes Salz zu erhalten, doch da der entstehende schwefelsaure Baryt das in Wasser unlösliche schwefelsaure Wismuthoxyd bedeckt, so geht die Zersetzung selbst beim Kochen nur langsam von Statten; außerdem schlug diese Methode fehl; da, wie ich später fand, das 2 BiO_3 , $\text{C}_{12} \text{ H}_{10} \text{ O}_{10}$, welches hier entstand, in Wasser durchaus unlöslich ist und sich auch nur schwer in Milchsäure löst, also aus dem Brei von schwefels. Baryt etc. keine Verbindung von Milchsäure und Wismuthoxyd gewonnen werden konnte. Folgende Methode verdient allen