

dann in ein etwas schmutziges Weinroth übergang. Zum Vergleich reducirte ich den Farbstoff Mandarin, dessen einer Component bekanntlich β -Naphthol ist in gleicher Weise, zog den Zinkrückstand mit Aether aus und behielt nach dem Verdunsten desselben ein dunkles Harz, welches mit concentrirter Schwefelsäure genau dieselben Farbenerscheinungen zeigte. Es dürfte wohl mit dieser Reaction die Anwesenheit von β -Naphthol in Azofarbstoffen leicht nachzuweisen sein.

Rouge Français ist demnach ein Gemisch der Natronsalze zweier Farbstoffsäuren:

einer gelben von der Formel $\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdots (\beta)\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ und
einer rothen - - - $\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2 \cdots (\beta)\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

Beide Farbstoffsäuren krystallisiren in Nadeln und liefern schwer lösliche Barytsalze. Von den Kalksalzen ist das der gelben Säure in heissem Wasser leicht, das der rothen schwer löslich.

Mischt man 30 Theile des gelben mit 70 Theilen des rothen Farbstoffs zusammen und färbt mit diesem Gemenge, so erhält man genau dieselbe Nüance wie mit Rouge Français.

Berlin, Januar 1880.

73. P. Melikoff: Ueber Oxyacrylsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 7. Februar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von mir aus Acrylsäure durch directe Addition von Unterchlorigsäure erhaltene Monochlormilchsäure ¹⁾ spaltet leicht die Elemente der Salzsäure ab und geht in eine Säure über, deren empirische Zusammensetzung der Pyrotraubensäure entspricht, von dieser letzteren aber sich durch ihre Eigenschaften unterscheidet. Ich schlage vor, diese Säure Oxyacrylsäure zu nennen. Um sie zu erhalten, setzte ich zu der mit 2—3 Th. Alkohol verdünnten Chlormilchsäure allmählig kalte, alkoholische Kalilösung, während die Mischung fortwährend abgekühlt und öfter geschüttelt wurde. Zuerst wird Chlorkalium und nach einiger Zeit werden auf den Wänden des Gefässes kugel- oder nierenförmige, aus kleinen, nadelförmigen Prismen bestehende Krystallaggregate abgeschieden. Nach dem Erkalten und vollständigen Abscheiden des erwähnten Kalisalzes wird der Niederschlag abfiltrirt, einige Mal mit kaltem Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst. Um die letzten Spuren Aetzkali zu entfernen, schüttelt man die Masse mit Alkohol, leitet Kohlensäure ein und zieht darauf das oxyacrylsäure Kalium mit heissem Alkohol aus. Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung scheidet sich dasselbe auf den Gefässwänden in

¹⁾ Diese Berichte XII, 2227.

der oben beschriebenen Weise ab. Die Analyse des durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Resultate: Beim Trocknen bei 70 bis 75° C. verliert das Salz 6.48 pCt. Wasser. — Ueber 80° C. fängt es an sich zu zersetzen und geht in eine zerfliessliche, braune Masse über.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_3H_3KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$
C	26.82	26.79	26.66
H	3.05	3.15	2.96
K	28.74	—	28.88
H ₂ O	6.48	—	6.66.

Diese Analyse führt zur Formel $C_3H_3KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Erhitzen über freiem Feuer, sowie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entzündet sich das Salz plötzlich unter Verbreitung eines brenzlichen Geruches.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Silbernitrat in der Kälte erhalten. Die krystallinische, mit kaltem Wasser einige Mal gewaschene Masse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sich beim Erkalten ziemlich grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln abschieden. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_3H_3AgO_3$
C	18.52	18.46
H	1.63	1.53.

Das Silbersalz ist am Lichte ziemlich beständig und zersetzt sich im trockenen Zustande schon bei 100° C. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung zersetzt es sich theilweise unter Abscheidung eines Silberspiegels. Auf freiem Feuer erhitzt, verpufft das Salz, aus welchem Grunde auch das Silber als Chlorsilber bestimmt wurde.

	Gefunden	Berechn. f. $C_3H_3AgO_3$
Ag	55.19	55.39.

Um die freie Säure zu erhalten, löste ich das Kalisalz in einer möglichst kleinen Quantität Wasser, setzte eine äquivalente Menge Schwefelsäure zu und zog mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von stark saurer Reaction und schwachem, an Fettsäuren erinnernden Geruch. Beim Erwärmen verflüchtigt sich die Säure, und besitzt ihr Dampf einen erstickenden Geruch und die Eigenschaft, die Schleimhäute stark anzugreifen. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Wasser. Um mich davon zu überzeugen, dass die Säure sich nicht bei der oben angeführten Operation verändert hat, habe ich sie mit alkoholischer Kalilauge neutralisirt und dabei das Kalisalz mit allen Eigenschaften

des direct aus Chlormilchsäure erhaltenen Salzes wiedergewonnen. Die freie Säure wie auch ihre Salze haben nicht die Eigenschaft, Eisen- vitriollösung roth zu färben, welche Reaction für Pyrotraubensäure charakteristisch ist. Das Calciumsalz wurde durch Neutralisiren mit Calciumcarbonat und Fällern mit Alkohol erhalten. Es bildet einen pulverigen, sich sehr leicht in kaltem Wasser lösenden Niederschlag, aus dem nach Zusatz von Schwefelsäure durch Aether wieder die freie Säure unverändert ausgezogen wird. Erwärmt man aber die wässrige Lösung des Calciumsalzes kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten körnige, aus mikroskopischen Tafeln bestehende Krystalle ab. Beim Zersetzen dieses Salzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure kann durch Aether keine Säure mehr ausgezogen werden, jedoch erhält man eine solche beim Abdampfen der wässrigen Lösung in Form eines dickflüssigen Syrup.

Die Analyse des Calciumsalzes gab:

Beim Trocknen bei 120° C. verliert es 12.50 pCt. Wasser.

	Gefunden
C	25.37
H	5.06
Ca	13.97.

Diese Analyse führt zur Formel des glycerinsäuren Calciums,
 $C_3H_5CaO_4 + H_2O$.

Also geht das Calciumsalz der Oxyacrylsäure unter Fixirung eines Moleküls Wasser in das Calciumsalz der Glycerinsäure über. — Auch die freie Oxyacrylsäure kann beim Erwärmen mit Wasser in Glycerinsäure übergeführt werden. Die auf diese letzte Art dargestellte, freie Säure, sowie die Analyse und Eigenschaften des Calcium-, Silber- und Bariumsalzes lassen keinen Zweifel über die Identität mit Glycerinsäure. Ich möchte hier noch bemerken, dass die Lösung des Silber- salzes der flüssigen Chlormilchsäure beim Kochen gleichfalls Glycerin- säure giebt. Lässt man auf die Oxyacrylsäure rauchende Salzsäure einwirken, so erwärmt sich die Mischung bis zum Sieden. Nach dem Entfernen des Ueberschusses an Salzsäure wird durch Aether das Reactionsprodukt ausgezogen, welches nach dem Verjagen des Aethers als eine flüssige, sehr bald krystallinisch erstarrende Säure zurück- bleibt. Die Krystalle derselben bilden dünne, federartig gruppirte, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 78 — 79° C. liegt. Die Analyse dieser Säure führte zur Formel der Chlormilchsäure:

	Berechnet	Gefunden
Cl	28.4 pCt.	28.5 pCt.
C	28.94 -	28.91 -
H	4.07 -	4.01 pCt.

Es ist also diese Säure mit der von Richter ¹⁾ aus Epichlorhydrin durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Chlormilchsäure identisch. Die aus der Acrylsäure mittelst Unterchlorigsäure dargestellte Chlormilchsäure konnte ich nicht krystallinisch erhalten, obgleich ich sie durch Zersetzen des Barytsalzes und Ausziehen mit Aether rein dargestellt habe. Die flüssige und krystallinische Chlormilchsäure unterscheiden sich auch durch ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure. Beide Säuren wurden gleichzeitig mit bei 0° gesättigter Salzsäure 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt und dann der Röhreninhalt mit Aether ausgeschüttelt. Die erste (flüssige) Säure ging dabei in die krystallinische, bei 50° C. schmelzende Bichlorpropionsäure über; die zweite (krystallinische) blieb unverändert.

Odessa, Universitätslaboratorium, 23. Januar/4. Februar 1880.

74. Hermann W. Vogel: Ueber die neuen Wasserstofflinien und die Dissociation des Calciums.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Nach den bisher geltenden Anschauungen soll das Spectrum des Wasserstoffs im Wesentlichen aus vier Linien bestehen. Bei meinen photographischen Aufnahmen mit Wasserstoff gefüllter Geissleröhren erhielt ich jedoch neben den vier bekannten Hauptlinien noch eine grosse Zahl anderer, von denen namentlich mehrere im Violett und Ultraviolett durch ihre Intensität und Schärfe auffielen. Ich habe diese photographirten Spectren nebst Beschreibung im Juli vorigen Jahres publicirt ²⁾.

Um nachzuweisen, dass diese neuen Linien dem Wasserstoff selbst und nicht etwa einem beigemengten fremden Gase angehören, photographirte ich neuerdings (bei Gelegenheit einer gemeinschaftlich mit Hrn. Paalzow unternommenen Untersuchung des Sauerstoffspectrums) das Spectrum des elektrolytisch entwickelten, nach meiner Meinung chemisch reinen Wasserstoffgases zu wiederholten Malen. Ich erhielt dabei, von einzelnen später zu beschreibenden Ausnahmen abgesehen, dieselben Linien wie früher und nehme nach diesen Resultaten nicht länger Anstand, diese Linien dem Wasserstoff zuzurechnen.

Unter diesen neuen Linien fällt besonders eine durch ihre Helligkeit und durch ihr Zusammenfallen mit der Linie H' (Fraunhofer) auf, die gewöhnlich dem Calcium zugeschrieben wird. (Bekanntlich gehört diesem Stoffe auch die Linie H'' Fraunhofer an.) Die Exi-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie N. F. 20, S. 193.

²⁾ Siehe Monatsberichte der Akad. der Wissensch., Berlin 1879, S. 550.