

515. Hans Meyer: Notiz über einige Salze der Milchsäure.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Milchsaures Baryum. Durch Kochen von Gährungsmilchsäure mit überschüssigem kohlelsauren Baryt erhält man nach dem Filtriren und Einengen einen neutral reagirenden, farblosen Syrup, der bislang (auf Grund der Angaben von Engelhardt und Maddrell) für unkrystallisirbar gilt. Nach längerem, mitunter erst wochenlangen Stehen indess beginnen sich in der dicken, zähflüssigen Masse zarte, rosettenartige, Schimmelpilzcolonieen nicht unähnliche Krystallisationscentren zu bilden, welche rasch wachsen, bis die ganze Syrupmasse in eine grosse, aus vielen kleinen sich zusammensetzende, blumenkohlartige Krystalldruse emporgewachsen ist. Die Krystalle bestehen aus anscheinend rectangulären, dicht verfilzten Nadeln, sind wasserhaltig, schmelzen leicht bei 100° und geben dabei nur einen Theil des Wassers ab.

2.8580 g lufttrockner Substanz werden 4 Stunden auf 100° erhitzt. Die geschmolzene Masse wiegt 2.5452 g constant. Nach dem Verbrennen und Glühen mit Schwefelsäure hinterbleiben 1.5334 g Baryumsulfat = 0.9016 g Baryum, oder, auf die geschmolzene Masse berechnet, 35.42 pCt. Baryum. Die Verbindung $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt 35.40 pCt. Baryum. Wird das lufttrockne Salz einige Wochen über Schwefelsäure aufbewahrt, so verliert es den grösseren Theil des Krystallwassers, kann nunmehr ohne zu schmelzen auf 100° erhitzt und weiter entwässert werden.

Milchsaures Baryum, nach 4 Wochen langem Trocknen über Schwefelsäure 5.9800 g wiegend, wird wiederholt stundenlang bei 100° im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und verliert dabei 0.3355 g Wasser = 5.61 pCt. Von der so getrockneten Substanz liefert 1.3345 g verbrannt, mit H_2SO_4 geglüht, 0.9320 g BaSO_4 = 0.5480 g Baryum = 41.05 pCt. Baryum.

Von derselben Masse 1.8663 g in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, liefert 1.3016 g BaSO_4 = 0.7656 g Baryum oder 41.04 pCt. Baryum. Für die so getrocknete Substanz berechnet sich demnach die Formel $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$; für die einfach über Schwefelsäure längere Zeit getrocknete $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ verliert 1 Mol. Wasser = 5.13 pCt.	gefunden 5.61 pCt.
	» { 41.04 »
$\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt Baryum 41.14 »	» { 41.05 »

Das letzte Molekül Krystallwasser lässt sich den Krystallen nicht entziehen; bei 130° schmelzen sie ohne Verlust, bei höherer Temperatur tritt Bräunung und Zersetzung ein. Die Krystalle sind hart, ziehen aber gern Wasser an und erweichen dann; sie lösen sich leicht in Wasser, Glycerin, verdünntem Alkohol; garnicht in absolutem Alkohol und Aether.

Milchsaures Aluminium. Fällt man eine wässrige Lösung von milchsaurem Baryum mit schwefelsaurer Thonerde genau aus, so

scheiden sich aus dem sauer reagirenden Filtrat beim Einengen harte, an den Wänden des Glasgefäßes festhaftende Krusten aus, die zunächst keine deutlichen Krystallformen erkennen lassen; bei langsamem Verdunsten der alkoholischen, mit etwas Aether versetzten Lösung zeigen sich indess wetzsteinartige, abgestumpfte, oft ganz rein ausgebildete, trikline Octaëder.

Die Krystallkrusten sind sehr beständig, frei von Krystallwasser und entsprechen der Formel $\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_6$. Sie hinterlassen, allein geglüht, eine unverbrennliche Kohle, mit Schwefelsäure oder mit salpetersaurem Ammon dagegen rein weisse Asche.

0.6005 g, mit concentrirter Schwefelsäure verbrannt und heftig geglüht, hinterlässt 0.1060 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.65$ pCt.

0.4056 g, mit salpetersaurem Ammon verbrannt, liefert 0.0698 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.21$ pCt.

Die Formel $\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_6$ verlangt 17.46 pCt. Al_2O_3 .

Dass Engelhardt und Maddrell weder das neutrale Baryum-, noch das Aluminiumsalz krystallisirt erhalten konnten, lag vermuthlich an der Unreinheit ihrer Milchsäure, die nach ihren Angaben einen bräunlich gefärbten Syrup bildete.

Milchsaures Natriumaluminium. Wird eine Lösung von milchsaurer Thonerde mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt, so krystallisirt aus der eingeengten Flüssigkeit das neutrale Doppelsalz in schönen, rechtwinkligen Prismen und Tafeln aus. Die lufttrocknen Krystalle enthalten 5 (oder $5\frac{1}{2}$) Moleküle Wasser, von welchen 4 Moleküle beim Erhitzen auf 100° im Vacuum abgegeben werden. Das Salz hat dann die Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{NaO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (resp. $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).

I. 1.1260 g lufttrocknes Salz liefert nach dem Verbrennen, Ausfällen und Glühen 0.1550 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.76$ pCt. Al_2O_3 .

II. 0.8542 g, ebenso behandelt, 0.1208 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14.14$ pCt. Al_2O_3 .

III. 0.4004 g lufttrockne Substanz verliert bei 100° im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet 0.0421 g = 10.50 pCt. H_2O .

IV. 2.8576 g, ebenso behandelt, 0.2726 g = 9.54 pCt. H_2O .

Von der so getrockneten Substanz gaben

V. 0.3583 g, mit Kaliumbichromat im Sauerstoffstrom verbrannt,

0.1430 g $\text{H}_2\text{O} = 0.0159$ g H = 4.43 pCt. H und

0.4228 g $\text{CO}_2 = 0.1153$ g C = 32.18 pCt. C.

VI. 0.3105 g, ebenso behandelt,

0.1298 g $\text{H}_2\text{O} = 0.0144$ g H = 4.64 pCt. H und

0.3656 g $\text{CO}_2 = 0.0997$ g C = 32.12 pCt. C.

VII. 0.9662 g, in der Platinschale verbrannt u. s. w.,

0.1460 g Al_2O_3 , entsprechend 15.11 pCt. Al_2O_3 , und

0.3042 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.0985$ g Na = 10.20 pCt. Na.

VIII. 0.6450 g, ebenso behandelt, 0.0982 g $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.22$ pCt Al_2O_3 und

0.1930 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.0628$ g Na = 9.74 pCt. Na.

Lufttrocknes Salz.

	Gefunden				Mittel	Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.		$\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{NaO}_3)_3$ + 5 H ₂ O	+ 5 ¹ / ₂ H ₂ O
Al ₂ O ₃ ..	13.76	14.14	—	—	13.95	13.80	13.64
H ₂ O . . .	—	—	10.50	9.55	10.02	9.66 = 4 H ₂ O	9.55 = 4 H ₂ O

Getrocknetes Salz.

	Gefunden				Mittel	Berechnet für	
	V.	VI.	VII.	VIII.		$\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{NaO}_3)_3$ + H ₂ O	+ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
H	4.43	4.64	—	—	4.53	4.31	4.40
C	32.18	32.12	—	—	32.15	32.16	31.68
Al ₂ O ₃ ..	—	—	15.11	15.22	15.17	15.28	15.08
Na	—	—	10.20	9.74	9.97	10.25	10.12

Marburg, im Juli 1886.

516. Ludwig Storch: Ueber die Einwirkung von Ammoniak-salzen auf Glycerin.

(Eingegangen am 13. August.)

Die nahe Verwandtschaft zwischen Chinolin- und Pyridinbasen liess hoffen, dass nach einem der Skraup'schen Chinolinsynthese nachgebildeten Verfahren die Synthese von Pyridinbasen möglich wäre. Zanoni¹⁾ suchte diese Aufgabe derart zu lösen, dass er Glycerin mit Acetamid bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel erhitze, wobei er, wohl nur auf Grund der empirischen Formeln, die Entstehung von Pyridin erwartete. Er erhielt jedoch β -Picolin. Dass Pyridin nicht entstehen konnte, war voraussehen, da Acetamid durch die aus dem Reactionswasser und Phosphorsäureanhydrid gebildete Phosphorsäure in Essigsäure und Ammoniumphosphat gespalten wird.

¹⁾ Diese Berichte XV, 528.