

konz. Salzsäure einige Zeit stehen, so findet Ausscheidung kleiner farbloser Nadeln statt, die sich aus viel Alkohol umkrystallisieren lassen. Das Kondensationsprodukt beginnt bei 310° sich zu bräunen und ist gegen 330° völlig geschmolzen.

0.1496 g Sbst.: 0.3922 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₁₃H₁₆N₄. Ber. C 71.73, H 6.40.

Gef. » 71.50, » 6.35

Die Substanz ist in den üblichen organischen Solvenzien sehr schwer löslich. Die Fichtenspan-Reaktion gibt sie nicht mehr.

258. K. A. Hofmann: Trennung und Nachweis der Milchsäure als komplexes Eisen(3)-Natriumlactat.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1920.)

Bei der im kriegswirtschaftlichen Interesse ausgeführten Untersuchung von Gärungsrückständen beobachtete ich die Bildung eines in Wasser unlöslichen, blaßgrünlich-weißen Niederschlages, der sich als das Natriumferri-Salz der Milchsäure erwies. Angesichts der großen technischen Bedeutung, welche die Milchsäure neuerdings¹⁾ erlangt hat, erscheint es mir angebracht, diese zur Charakteristik der genannten Säure sehr geeignete Verbindung näher zu beschreiben.

Die Darstellung ist zwar an sich sehr einfach, aber sie erfordert wegen der dabei eintretenden inneren Komplexbildung verhältnismäßig lange anhaltendes Erwärmen der Komponenten, woraus sich wohl auch der Umstand erklären mag, daß dieses seinen Eigenschaften nach sehr auffallende Salz bisher nicht beobachtet worden ist.

Darstellung: 30 g reines Eisenpulver werden in verd. Salzsäure (= 60 g HCl) gelöst, mit verd. Salpetersäure (= 11 g NO₃H) oxydiert und auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft. Dieses Ferrichlorid wird in 500 ccm Wasser gelöst, filtriert mit Milchsäure²⁾ (= 90 g C₃H₅O₃) versetzt und mit Sodalösung (= 125–130 g Na₂CO₃) annähernd neutralisiert. Wird nun die anfangs trübe, braune Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingedunstet, so scheidet sich ein pulveriger, grünlich-weißer Niederschlag in allmählich zunehmender Menge ab, den man in 1 l Wasser aufschweimt, filtriert und nochmals mit Wasser wäscht. Nach dem Trocknen im Filter auf porösem Ton erhält man 150 g lufttrockene Substanz.

¹⁾ Es sei hierüber auf die Mitteilung von C. Neuberg und Elsa Rein-furth, B. 53, 1783 [1920] verwiesen.

²⁾ Diese Milchsäure war das Kahlbaumsche Präparat D. A. B. 5, spez. Gew. 1.20, also Gärungsmilchsäure von schwacher Rechtsdrehung: 0.4° bei 24° in 20 cm langer Schicht.

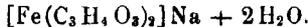
Diese gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure die für Milchsäure charakteristische Kohlenoxyd-Entwicklung. Auch konnte nach Zersetzung mit Barytwasser usw. Milchsäure als solche dargestellt werden, woraus folgt, daß ein echtes Lactat und nicht eines der vielen möglichen Kondensations- oder Zersetzungsprodukte der Milchsäure vorliegt.

Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Probe:

$\text{FeC}_6\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Na}$. Ber. Fe 19.17, C 24.74, H 4.12, Na 7.90.

Gef. » 19.25, » 24.41, » 4.12, » 8.13.

Da bei 80° 2 Mol. Wasser entweichen, folgt die Formel



Der komplexe Charakter dieses Salzes ergibt sich aus dem für eine Eisen(3)-Verbindung auffallenden Äußeren: feine, fast farblose, in dickerer Schicht blaßgrüne Flitter, sowie aus der Trägheit gegen wäßrige Agenzien.

Reines Wasser löst bei 20° nicht, aber das Salz wird namentlich beim Schütteln zu einem blaßgelblichen Suspensoid von neutraler Reaktion kolloidisiert. 3-proz. Ammoniakwasser wirkt zunächst nicht, erst nach stundenlangem Stehen tritt Bräunung auf, in der Siedehitze fällt allmählich $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nieder. Verd. Natronlauge liefert langsam über ockerfarbene und orangerote Töne ein lebhaft rotes Pulver. Natriumbicarbonat-Lösung greift bei 20° nicht an. 15-proz. Essigsäure ist bei 15° zunächst fast wirkungslos; nach vielen Stunden entsteht teilweise eine bräunliche Lösung; auch 1-proz. Salzsäure löst nur sehr langsam auf. Rhodankalium und Ferrocyankalium geben die bekannten Eisen(3)-Reaktionen erst nach Zusatz von Salzsäure. Ferricyan- kalium vermag auch in salzsaurer Lösung, woraus folgt, daß nur dreiwertiges Eisen vorliegt.

Beim Schütteln mit Tanninlösung tritt zunächst nur ein bläulichgrauer Ton auf, der erst nach mehreren Stunden in Blauviolett übergeht.

Für die medizinische Verwendung äußert sich die nach obigen Reaktionen zweifellos innerkomplexe Natur dieses Präparates darin, daß es zunächst geschmacklos ist, später macht sich ein schwächer, nußartiger Geschmack bemerkbar, ohne die bekannte styptische Empfindung, wie sie die sonst bekannten Eisenpräparate hervorrufen.

Dagegen erweist sich das »Ferrum lacticum« der Pharmakopöe als ein gewöhnliches Eisen(2)-Lactat von säuerlich-tintenartigem Geschmack und mit allen Reaktionen des Eisen-Ions.

Im Hinblick auf die Arbeiten von R. Weinland¹⁾ liegt die Vermutung nahe, daß das hier beschriebene Eisen(3)-Natriumlactat eine höher komplexe Struktur besitzt, als die einfache Analysenformel

¹⁾ Z. Ang. 32, 601 (12 Sept. 1919), siehe dort insbesondere das apfelgrüne Eisen(3)-Kaliumglykolat.

$[\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Na}$ erkennen läßt, doch ist wegen der Unlöslichkeit in Wasser eine erschöpfende Formulierung zunächst nicht möglich.

Auffallend ist die besondere Rolle, welche hier das Natrium spielt, insofern als Kalium oder Ammonium anstelle von Natrium unter sonst gleichen Bedingungen zwar ähnliche, aber unbeständigere Produkte in viel geringerer Ausbeute liefern. Ein analoges Lithium-Salz konnte nicht einmal spurenweise hergestellt werden. Der saure Eisen(3)-Milchsäure-Komplex bildet demnach mit Natrium ein besonders schwer lösliches und deshalb beständiges Salz.

Beim Erhitzen auf etwa 300° zerfällt unser Natriumsalz unter Abspaltung von Acetaldehyd und Bildung aldolartiger Kondensationsprodukte. Sehr charakteristisch ist die Empfindlichkeit gegen direktes Sonnenlicht. Es tritt dabei sofort Aldehyd aus, und der Rückstand färbt sich ocker braungelb.

Will man mit Hilfe dieses Salzes die Gärungsmilchsäure in komplizierteren Gemischen nachweisen oder daraus abtrennen, so empfiehlt es sich, das Eisenchlorid in nicht zu großem Überschuß über die schätzungsweise erforderliche Menge anzuwenden, mit Soda deutlich alkalisch zu machen und dann mit Essigsäure anzusäuern. Beim Einengen auf dem Wasserbad bildet sich dann im Verlauf einiger Stunden der charakteristische, grünlich-weiße Niederschlag, und zwar schließlich so vollständig, daß z. B. aus den Rückständen der Glycerin Gewinnung (nach W. Connstein¹⁾ und K. Lüdecke) alle Milchsäure abgetrennt werden konnte.

259. Karl W. Rosenmund und Herbert Harms: Das am Ringkohlenstoff gebundene Halogen und sein Ersatz durch andere Substituenten. II. Mitteilung: Ersatz des Halogens durch OH, SH, SeH.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 6. August 1920.)

In der I. Mitteilung²⁾ haben Rosenmund und Struck über den Ersatz des am Ringkohlenstoff gebundenen Halogens durch die Carboxylgruppe berichtet. Dieser Ersatz gelang durch Umsetzung der betreffenden Halogenverbindung mit cyanwasserstoffsäuren Salzen bei Gegenwart von Kupfer. Im Verfolg dieser Untersuchung würden nun Versuche angeschlossen, das Halogen durch andere Substituenten zu ersetzen. Sie erstrecken sich auf die Einführung von Schwefel und Selen einer-

¹⁾ B. 52, 1385 [1919].

²⁾ B. 52, 1749 [1919].