

Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Ebene der optischen Axen
 $\# \infty P \infty = 010$.

II. Chlorid vom Schmelzpunkt 47° .

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.05538 : 1 : 1.8065$; $\beta = 86^{\circ} 22'$.

Formen: $c = oP = 001$, $a = \infty P \infty = 100$

$p = \infty P = 110$; $o = -P 2 = 122$; $w = +P 2 = \bar{1}22$.

Die Krystalle sind farblos, tafelförmig nach $c = 001$.

Normalenwinkel:

* $a : o = 100 : 122 = 65^{\circ} 57'$

* $c : o = 001 : 122 = 62^{\circ} 9'$

* $o : o = 122 : \bar{1}22 = 106^{\circ} 3\frac{1}{2}'$.

Die Krystalle spalten ziemlich gut nach a . Auf dieser Fläche bemerkt man in convergentem, polarisirten Lichte die optischen Axen in $\infty P \infty$ dispergirt mit ziemlich stark geneigter Mittellinie.

Die Messungen können bei beiden Arten von Krystallen nur als angenäherte gelten, da dieselben an der Luft bald trübe werden.“

Zur völligen Aufklärung der relativen Constitution beider Chloride sind Versuche mit dem in der Seitenkette chlorirten Orthotoluylsäurechloride $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \text{CO Cl} \end{matrix}$ und mit dem Chloride des Phtalalkohols $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \\ \text{CH}_2 \text{ Cl} \end{matrix}$ im Gange. Ebenso bin ich mit dem Studium der weiteren Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf beide Chloride momentan beschäftigt.

München, den 24. Februar 1880.

Referate.

Der Vorstand der Chem. Gesellschaft hat beschlossen, statt der bisherigen Correspondenzen aus einzelnen Ländern systematisch geordnete Referate aus den wichtigeren Fachjournals erscheinen zu lassen. Die von dem Vorstande ernannten Berichterstatter werden die von ihnen erstatteten Referate mit ihren Namen zeichnen. Mit der Anordnung dieser Referate ist der Unterzeichnete für das Jahr 1880 betraut worden.

Das zu dem Ende vereinbarte Programm stellt sich die Aufgabe, zunächst den Inhalt aller Originalmittheilungen wiederzugeben, welche den

Gebieten der anorganischen, organischen, analytischen und physiologischen Chemie angehören, sofern er durch die Berichte der Gesellschaft nicht bereits bekannt geworden ist. In diesem Sinne soll erschöpfend über den Jahrgang 1880 nachstehender Zeitschriften referirt werden:

	Abgekürzt.
Annalen der Chemie	Ann. Chem.
Annales de chimie et physique	Ann. chim. phys.
Annalen der Physik u. Chemie	Ann. Phys. Chem.
Archiv der Pharmacie	Arch. Pharm.
Bulletin de l'Académie Royale des Science de Belgique	Bull. Acad. Belg.
Bulletin de la société chimique de Paris	Bull. soc. chim.
Chemical News	Chem. News.
Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences	Compt. rend.
Gazzetta chimica Italiana	Gazz. chim.
Journal für practische Chemie	Journ. pr. Chem.
Journal of the chemical society of London	Chem. societ.
Journal für physiologische Chemie	Journ. phys. Chem.
Journal of the american chemical society	Amer. chem. soc.
Monatsberichte der preussischen Academie der Wissenschaften	Berl. Acad. Ber.
Moniteur scientifique	Mon. scient.
Proceedings of the Royal society of London	Royal soc.
Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftl. Classe d. Kais. Academ. d. Wissenschaften. Wien	Wien. Acad. Ber.
Zeitschrift für analytische Chemie	Zeitsch. anal. Chem.

E. Mylius.

Anorganische Chemie.

Ueber die Dichtigkeit des Chlors bei hohen Temperaturen v. J. M. Crafts. (*Compt. rend.* 90, 183.) Bei Wiederholung der Dampfdichtebestimmung des Chlors, nach der Methode von V. Meyer im Perrot'schen Ofen (diese Berichte XII, 1426), in einem etwas abgeänderten Apparat, welcher die Zuleitung von Chlorgas in den erhitzten Porcellancyliner gestattetete, wurde die Ausdehnung des Chlors auch bei der Gelbgluth in regelmässiger Weise verlaufend gefunden. 10 ccm Chlor verdrängten 10.37 und 10.24 ccm Luft, andererseits verdrängten 10 ccm Luft, in den mit Chlor gefüllten Apparat geleitet, 9.98 und 10.0 ccm Chlor. Dagegen lieferte Brom, nach der Methode von Meyer bestimmt, in der Gelbgluth die Dampfdichte 4.39 und 4.48

statt 5.57, und ebenso Jod 6.01 und 5.93 statt 8.795 (auf Luft bezogen), so dass bei dieser Temperatur der Ausdehnungscoëfficient des Broms statt $1 = 1.2$, der des Jods 1.5 ist.

Pinner.

Ueber die angebliche Nichtexistenz der Pentathionsäure v. F. Kessler. (*Ann. Chem.* 200, 256.) Gegenüber der von Spring angezweifelten Existenz der Pentathionsäure werden von Kessler die früher von ihm angegebenen Thatsachen (Pogg. Ann. 74, 249), einfach aufrecht erhalten.

Pinner.

Ueber die Salze der Chlorchromsäure von G. Prätorius. (*Ann. chem.* 201, 1.) Chlorchromsaures Magnesium, $Mg Cr_2 O_6 Cl_2 + 9 H_2 O$, durch Auflösen äquivalenter Mengen von Magnesiumcarbonat, Chromsäureanhydrid und Chromoxychlorid $CrO_2 Cl_2$ in der nöthigen Menge Wasser erhalten, bildet hellröthlich gelbe, glasglänzende, etwas hygroskopische Krystalle, schmilzt bei 66° in seinem Krystallwasser, zersetzt sich unter Chlorentwicklung bei $135-140^{\circ}$, verliert über Schwefelsäure $4 H_2 O$ und ist leicht löslich in Wasser. Nickelchlorochromat $Ni Cr_2 O_6 Cl_2 + 9 H_2 O$ und Cobaltchlorochromat, $Co Cr_2 O_6 Cl_2 + 9 H_2 O$, werden durch Hinzufügen von Chromoxychlorid zur concentrirten Lösung der normalen chromsauren Salze dargestellt. Sie bilden dunkelorange gelbe, sehr hygroskopische kleine Tafeln, die beim Nickelsalz ein grünliches, beim Cobaltsalz ein bläuliches Farbenspiel zeigen und verlieren über Schwefelsäure Krystallwasser (das Nickelsalz anscheinend $5 H_2 O$, das Cobaltsalz $7\frac{1}{2} H_2 O$). Das Nickelsalz schmilzt bei $46-48^{\circ}$ und beginnt bei 90° sich zu zersetzen, das Cobaltsalz schmilzt bei 40° und zersetzt sich bei 114° . Zinkchlorochromat, $Zn Cr_2 O_6 Cl_2 + 9 H_2 O$, krystallisirt schwierig und bildet kleine, röthlichgelbe, äusserst zerfliessliche Prismen oder Plättchen, schmilzt bei ca. 37.5° und beginnt bei 100° sich zu zersetzen. Das Natriumchlorochromat, $Na CrO_3 Cl + 2 H_2 O$ bildet harte, dunkelrothgelbe, bei Handwärme schmelzende Prismen, die erst bei 110° Wasser und Chlor verlieren. Bariumchlorochromat, $Ba Cr_2 O_6 Cl_2 + 2 H_2 O + 4 C_2 H_4 O_2$ wird durch Mischen von Chromoxychlorid mit in Eisessig aufgeschlämmtem Bariumchromat und Zusatz einer concentrirten wässerigen Chromsäurelösung erhalten. Es bildet dunkelrothgelbe, grosse, durchsichtige Krystalle, die sehr schnell mattgelb und undurchsichtig werden, in wenig Wasser sich auflösen, durch mehr Wasser aber unter Abscheidung von Bariumchromat sich zersetzen. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur erwärmten Lösung, bis Chlor sich zu entwickeln beginnt, das Chlorbariumchlorochromat, $Ba Cl CrO_3 Cl$, welches in goldglänzenden, prismatischen Nadeln auskrystallisirt, hygroskopisch ist, in wenig Wasser sich löst und durch mehr Wasser sich zersetzt. Dasselbe Salz, $Ba Cl CrO_3 Cl$, aber mit $2 H_2 O$ krystallisirt, wird bei Anwendung

von verdünnter Salzsäure, statt der concentrirten, erhalten. Es ist eine mattglänzende, tombackähnliche, luftbeständige, krystallinische Substanz, die sich gegen Wasser, wie das wasserfreie Salz verhält. Strontiumchlorochromat, $\text{SrCr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Lösen von Strontiumchromat und Chromoxychlorid in Eisessig und Versetzen der Lösung mit etwas Wasser und Chromsäure erhalten, scheidet sich als dunkelrothgelbe, metallisch glänzende, sehr hygroskopische Krystallmasse aus. Es schmilzt unzersetzt bei 72° , zersetzt sich bei höherer Temperatur und verwittert langsam über Schwefelsäure. Calciumchlorochromat, $\text{CaCr}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, ist ein gelber, zerfließlicher Körper, schmilzt bei 56° , ist sehr leicht in Wasser löslich und verwittert leicht über Schwefelsäure. Alle Chlorochromate werden durch Basen zersetzt. Die Versuche, Chlorochromate des Cadmiums und des Eisenoxyds darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Pinner.

Ueber Molybdänacichloride v. W. Püttbach (*Ann. Chem.* 201, 123). Molybdänoxytetrachlorid, MoO_2Cl_4 , wird durch Vereinigung von MoO_2Cl_2 und MoCl_5 im Chlorstrom erhalten. Aequivalente Mengen von MoO_2 und Molybdänmetall werden getrennt in eine Glasröhre gebracht und Chlor darüber geleitet. Es ist ein glänzend grünes, krystallinisches Sublimat, das an der Luft unter Wasseranziehung schnell mit einer rothen Schicht sich überzieht und ist identisch mit dem von Blomstrand beschriebenen, grünen Acichlorid $\text{Mo}_5\text{O}_7\text{Cl}_{32}$. Als Nebenprodukt bildet sich ein braunes Oxychlorid $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. Das Oxytetrachlorid liefert beim Sublimiren im Kohlensäurestrom ein schwarz violettes, krystallirtes, nicht flüchtiges Produkt, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, welches an trockener Luft ziemlich beständig ist und in Wasser und Säuren sich farblos löst. Beim Sublimiren im Wasserstoffstrom, in mässiger Wärme, liefert das Oxytetrachlorid einen in braunrothen Nadeln krystallisirenden Körper, $\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Cl}_7$, der durch Behandeln mit Wasser, worin er unlöslich ist, von unzersetztem Tetrachlorid befreit werden kann. Das violette Oxychlorid, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, verwandelt sich beim stärkeren Erhitzen im Kohlensäurestrom, in eine, in hellrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, $\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Cl}_8$, die von kalter concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, in heisser Schwefelsäure und in Salpetersäure sich löst. Daneben entstehen das Oxytetrachlorid, MoOCl_4 , und das Dioxydichlorid, MoO_2Cl_2 .

Pinner.

Notizen über Mangandioxyd v. C. R. Alder Wright und A. E. Menke. (*Chem. Society.* 1880, I, 6.) Bei der Untersuchung von Manganhyperoxyden verschiedener Darstellungsweise, fand sich der Gehalt an nutzbarem Sauerstoff etwa eben so hoch, wie von den früheren Beobachtern angegeben wird. Da jedoch von diesen unberücksichtigt gelassen wurde, dass bei der Fällung von MnO_2 , in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien ein Theil der letzteren mit niederfällt, so bedürfen die aus früheren Versuchen berechneten Formeln

einer Berichtigung. Auch der Wassergehalt wurde im Gegensatz zu früheren Angaben wechselnd gefunden. Mangandioxyd, durch Zersetzung von Permanganat mittelst HNO_3 gewonnen, erfuhr im Vacuum allmähliche Verminderung des Wassergehaltes. Das Mittel aus zahlreichen Analysen führte zur Formel, $29 \text{MnO} \cdot \text{O}_{27} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Eine andere ebenso gewonnene Probe ergab dagegen die Formel $34 \text{MnO} \cdot \text{O}_{32} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$. Nach 6 Wochen war der Wassergehalt von 11.56 pCt. auf 9.54 pCt. gesunken. Eine dritte Probe, mit grösserem Ueberschuss von Salpetersäure dargestellt, zeigte denselben Ausfall an Sauerstoff bei geringerem Kaligehalt. Alle diese Präparate gaben bei 100° keinen, bei 210° während 24 Stunden 0.4 pCt. O ab. Die letzten Spuren des Wassers sind in Folge der Bildung von Kalihydrat nur durch Glühen mit Kaliumbichromat auszutreiben. Wurde eine Probe in concentrirter Salzsäure gelöst und mit verdünnter Salpeterlösung (3 KNO_3 auf 1 MnO_2), gefällt, so enthielt der Niederschlag 4.29 pCt. Kali, während durch Fällung mit Wasser ein Präparat mit 0.95 pCt. Kali gewonnen wurde. Es scheint demnach unter diesen Umständen KNO_3 oder KCl durch MnO_2 zersetzt zu werden. Der Mindergehalt an nutzbarem Sauerstoff betrug im ersten Falle 1.86 pCt., im zweiten 4.75 pCt., ist also bei Mehrgehalt an Kali geringer. Dieselbe Erfahrung wurde bei dem aus Mangansulfat und Kaliumpermanganat gewonnenen Dioxyd gemacht. Bei Anwendung heisser verdünnter Lösungen entsprach die Zusammensetzung desselben der Formel $15 \text{MnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, der Wassergehalt ungefähr, soweit dessen Inconstanz dies zu ermitteln zulies, dem Ausdruck $3 \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Wenn MnO_2 durch Cl oder Br aus Lösungen gefällt wird, die essigsäures Alkali enthalten, so wird bekanntlich Alkali mit niedergerissen. Bei 25fachem Ueberschuss von Kali ist der Niederschlag zusammengesetzt $50 \text{MnO}_2 \cdot 7 \text{K}_2\text{O}$. Aus kaliärmeren Flüssigkeiten erhält man Niederschläge mit weniger Kali, aber freilich auch mit weniger nutzbarem Sauerstoff. — Wird Mangandioxyd 12 Stunden mit Kalilauge gekocht, so erhält man: $21 \text{MnO}_2 \cdot 4 \text{K}_2\text{O} \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$. Diese Formel stimmt nicht mit der von Morawski und Striegl berechneten: $8 \text{MnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Dieselbe Formel wurde von M. und St. auch für das durch Reduction von Permanganat mittelst organischer Stoffe gewonnene Mangandioxyd gegeben. Statt dessen wurden bei der Reduction mittelst Glycerin oder Alkohol Präparate von der Zusammensetzung $12 \text{MnO} \cdot \text{O}_9 \cdot \text{K}_2\text{O}$; $35 \text{MnO} \cdot \text{O}_{22} \cdot 2 \text{K}_2\text{O}$; $20 \text{MnO} \cdot \text{O}_{18} \cdot 3 \text{K}_2\text{O}$ gewonnen. — Mangandioxyde mit dem geringsten Gehalt an wirksamem Sauerstoff wurden erhalten, wenn Manganchlorür durch Pottascheüberschuss gefällt und durch 30stündiges Blasen mit Luft oxydirt wurde, sowie bei der Reduction von Permanganatlösung mittelst SO_2 in der Kälte. Man erhielt dadurch $52 \text{MnO} \cdot \text{O}_{27} \cdot \text{K}_2\text{O}$ im ersten, $14 \text{MnO} \cdot \text{O}_{12} \cdot \text{K}_2\text{O}$ im zweiten Falle. — Die reinsten Dioxyde ent-

stehen durch Zersetzung warmer Permanganatlösung mittelst verdünnter Schwefelsäure: $23 \text{ MnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$, sowie durch Erhitzen von Mangannitrat auf $150\text{--}160^\circ$. Das in dem auf letzterem Wege gewonnenen MnO_2 enthaltene Alkali ist durch Wasser fast völlig gewaschen, demnach nicht chemisch gebunden. So gewonnenes Dioxyd bildet übrigens mit kalter Schwefelsäure im Gegensatz zu allen übrigen Präparaten kein Mangansulfat. Die Bestimmungsmethoden von Mangan, welche auf Umwandlung in Dioxyd beruhen (Kessler, *Zeitschr. anal. Chem.* 1879, 18 und Pattinson, *Chem. society* 1879, I, 365), wurden brauchbar gefunden und durch eine neue vermehrt, wonach die mit viel Bromwasser versetzte saure Manganlösung mit frisch gefällttem Zinkcarbonat behandelt wird. Der Niederschlag wird mit Eisensulfat und Permanganat oder Bichromat titirt. Diesen Methoden ist die von Guyard vorzuziehen, wenn man sie modificirt, indem man dem zur Fällung des Mangansalzes bestimmten Permanganat auf 1 Th. MnO_2 , 10 Th. Zinksulfat zusetzt. Die Lösung darf nur schwach sauer sein und sollte auf 0.1 g Mangansalz 150—200 ccm Wasser enthalten, während die Permanganatlösung mit einem Gehalt von 0.5 pCt. anzuwenden ist. Von dem durch Glaswolle abzufiltrirenden Mangan gehören $\frac{2}{3}$ der untersuchten Lösung an.

C. Schotten.

Organische Chemie.

Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen das Licht fortzupflanzen von J. W. Brühl (*Ann. Chem.* 200, 139) befindet sich in kürzerer Mittheilung in diesen Berichten XII, 2135.

Pinner.

Ueber α -Methyloxybernsteinsäure, das Produkt der Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Acetessigäther v. George H. Morris (*Chem. soc.* 1880, I, 6). Die Säure nach Demarçay (*Compt. rend.* 82, 1337), durch mehrtägiges Erhitzen von Acetessigäther mit wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohr auf 100° und Kochen des hierbei entstehenden Cyanids mit verdünnter Salzsäure dargestellt, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln (Schmelzp. 108° C.), ist sehr zerfliesslich, leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze sind mit Ausnahme des in Blättchen krystallisirenden Silber-salzes nur krystallinisch oder amorph und zerfliesslich. Die wässrige Lösung des Bariumsalzes lässt sich, entgegen der Beobachtung Demarçay's, kochen, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf $130\text{--}140^\circ$ erhitzt, lieferte die Methyloxybernsteinsäure nicht die erwartete Pyro-weinsäure, sondern durch weitere Zersetzung Kohlensäure und Butter-

säure. Bei der Destillation bildet sie unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Citraconsäureanhydrid (Siedp. 210—215°), daneben durch Zersetzung des letzteren: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure und einige der niedrig siedenden Alkohole, wahrscheinlich Methyl-, Aethyl- und Isobutylalkohol. Die durch die Entstehungsweise der α -Methyloxybernsteinsäure gegebene Strukturformel,



bestimmt auch die Structur der isomeren Citramal- und Itamalsäure. Bekannt sind jetzt 5 Säuren von der Bruttoformel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$.

C. Schotten.

Ueber die Zersetzung der Substitutionsprodukte der niederen Fettsäuren durch Wasser v. G. C. Thomson (*Ann. Chem.* 200, 75). Die Halogensubstitute der Fettsäure werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt; die Chloressigsäure, die nach 30stündigem Kochen etwa zur Hälfte, nach 8tägigem Kochen völlig zersetzt ist, liefert hierbei sehr reine Glycolsäure, welche bei 76—77° schmilzt und in grossen, durchsichtigen, monosymmetrischen Tafeln krystallisirt. Die α -Brompropionsäure wird leicht zu gewöhnlicher Milchsäure, die β -Jodpropionsäure schon bei 16stündigem Kochen vollständig in Acrylsäure und Hydracrylsäure, die α -Brombuttersäure in α -Oxybuttersäure und Crotonsäure, die α -Bromisobuttersäure in Oxyisobuttersäure und Methacrylsäure zerlegt.

Pinner.

Ueber die bei der Destillation der Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf entstehenden Säuren v. A. Cahours u. E. Demarçay (*Compt. rend.* 90, 156). Ausser den bereits früher aufgefundenen Säuren, welche bei der Destillation der bei Verseifung der Fette entstehenden Fettsäuren im Dampfstrom entstehen: Buttersäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, sind jetzt noch in geringer Menge Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen worden.

Pinner.

Ueber die verschiedenen Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak v. S. C. Passavant, mitgetheilt v. E. Erlenmeyer (*Ann. Chem.* 200, 120). Wird Aldehydammoniak mit der äquivalenten Menge 30procentiger Blausäure vermischt und mässig starke Schwefelsäure (1:3) bis zur sauren Reaction hinzugefügt, so scheidet sich unter Erwärmen Amidopropionitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CN}$, als Oel ab. Lässt man die Mischung mit dem Oel, geschützt vor dem directen Sonnenlicht, stehen, so bilden sich nach mehreren Tagen lange Nadeln von Imidopropionitril, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN})_2\text{NH}$, nach 4—5 Wochen bei öfterem Umschütteln der Masse kurze Krystalle von Hydrocyanaldin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN})_3\text{N}$, und nach noch längerem Stehen Krystalle von Parahydrocyanaldin. Das Amidopropionitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CN}$, geht beim Trocknen zum Theil unter Ammoniakverlust in Imidopropionitril über. Wird die ätherische Lösung

des Oels mit Salzsäuregas gesättigt und der entstandene Niederschlag in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt, so erhält man das Platindoppelsalz in gelben Nadeln, welches beim Kochen mit Salzsäure glatt zu Ammoniak und Alanin verseift wird. Das Imidopropionitril, identisch mit dem von Urech (diese Ber. VI, 1114) beschriebenen Körper: $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN})_2 \text{NH}$, bildet lange klinorhombische, bei 68° schmelzende Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, ziemlich leicht in Weingeist und Aether, weniger in Wasser sich lösen, beim Erhitzen mit Silbernitrat Cyansilber liefern und in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas ein weisses, krystallinisches, durch Wasser zersetzbares Chlorhydrat geben. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, besser mit Barytwasser, wird das Imidopropionitril in Imidopropionsäure übergeführt, $\text{C}_6 \text{H}_{11} \text{NO}_4$, die bei gewöhnlicher Temperatur ein Syrup, bei 100° ein amorphes, sehr hygroskopisches, in Weingeist und Aether unlösliches Pulver ist und das amorphe Barytsalz $(\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{NO}_4)_2 \text{Ba}$ und amorphe Kalksalz $(\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{NO}_4)_2 \text{Ca}$

bildet. Ihre Constitution wird als

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO}_2 \text{H} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \text{CO.O} \end{array} \end{array} \quad \text{angenommen.}$$

Auf Zusatz von Kaliumnitrit zu der mit Salpetersäure versetzten Lösung von Imidopropionitril entsteht das Nitrosopropionitril, $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{N}_4 \text{O}$, als schwach gelbes, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches, beim Erhitzen sich zersetzendes Oel. Das Hydrocyanaldin, $\text{C}_9 \text{H}_{12} \text{N}_4$, durch Aether von Amido- und Imidopropionitril zu befreien, besitzt die von Strecker angegebenen Eigenschaften. Es bildet klinorhombische, kurze Krystalle, schmilzt bei 115° , sublimirt bei langsamem Erhitzen unzersetzt, ist leicht in heissem, weniger in kaltem Weingeist, noch weniger in Wasser, am leichtesten in Aceton löslich. In Schwefelkohlenstoff ist es kaum, in Aether ziemlich schwer löslich, leichter in einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril. Das Parahydrocyanaldin, $(\text{C}_9 \text{H}_{12} \text{N}_4)_n$, entsteht nicht nur bei halbjährigem Stehen der Mischung von Aldehydammoniak, Blausäure und Schwefelsäure, sondern auch beim Erwärmen eines Gemisches von Amido- und Imidopropionitril mit Salzsäure und bildet rhombische, bei $230\text{--}232^\circ$ schmelzende Krystalle, die äusserst wenig in Wasser und Weingeist, sehr leicht in Aceton sich lösen. Beim Erwärmen mit Silbernitrat giebt es schwieriger wie Hydrocyanaldin Cyansilber; gegen Kalilauge verhält es sich wie Hydrocyanaldin, indem es unter Ammoniakentwicklung Aldehydharz liefert.

Die sog. Strecker'sche Base, $\text{C}_9 \text{H}_{15} \text{N}_5$, konnte durch Stehenlassen von Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Salzsäure nicht erhalten werden, vielmehr entstand stets ein Gemenge

von Amido- und Imidopropionitril neben braunen, zähen Massen, und es wird deshalb die Existenz dieser Base in Zweifel gezogen.

Pinner.

Ueber die Existenz des Acetonins v. W. Heintz (*Ann. Chem.* 201, 102). Durch Wiederholung der Versuche von Städeler, das schon früher in seiner Existenz angezweifelte Acetonin, $C_9H_{18}N_2$, darzustellen, gelangt Heintz zum Resultat, dass Städeler statt des vermeintlichen Acetoninoxalats ein Gemisch von saurem, oxalsaurem Triacetonamin und neutralem, oxalsaurem Diacetonamin in Händen gehabt habe. Ebenso wurde bei Wiederholung der Versuche von Mulder, das Acetonin durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, kein Acetonin aufgefunden, sondern im Wesentlichen dieselben Produkte, welche aus Ammoniak und Aceton ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff entstehen (Di- und Triacetonamin), ausserdem schwefelhaltige Körper und eine Verbindung, die vielleicht C_3H_7N (Isopropylenimid, Dehydroacetonamin) ist, so dass die Entstehung des Acetonins auch nach dieser Methode für unbegründet und die Existenz desselben als äusserst unwahrscheinlich betrachtet werden muss.

Pinner.

Ueber das Verhalten des Triacetonamins zu Jodäthyl von W. Heintz (*Ann. Chem.* 201, 90). Jodäthyl erzeugt sehr langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur (100°), mit Triacetonamin eine grosse Anzahl von Zersetzungsprodukten (Ammoniumjodid, Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylammoniumjodide, das Jodhydrat des Dehydrotriacetonamins und amorphe, von einander nicht zu trennende Basen, neben Aceton und dessen Condensationsprodukten), ohne dass sich Aethyltriacetonamin mit Sicherheit nachweisen lässt.

Pinner.

Notiz über die Darstellung des neutralen Essigsäureglycerinäthers v. H. Schmidt (*Ann. Chem.* 200, 99). Das von Berthelot durch Erhitzen von Diacetin mit Eisessig auf 250° erhaltene Triacetin entsteht schon bei 40stündigem Kochen von Glycerin mit 2 Th. Eisessig am Rückflusskühler und ist ein bei $267 - 268^\circ$ siedendes farbloses Oel, bei 27° in 5.6 Th. Wasser löslich.

Pinner.

Ueber Diallylacetessigester und seine Derivate v. C. Wolff (*Ann. Chem.* 201, 45). Aus dieser in den Berichten (X, 1956) bereits mitgetheilten Untersuchung ist nur nachzutragen, dass bei der Oxydation der Diallylessigsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 in der That Tricarallylsäure entsteht.

Pinner.

Ueber Butallylmethylcarbinol v. J. K. Crow (*Ann. Chem.* 201, 42). Durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische und auf Wasser geschichtete Lösung von Allylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_3H_5$, wird der oben bezeichnete Alkohol, $C_6H_{12}O$ (vergl. diese Ber. X, 2242),

als eine bei 138—139° siedende Flüssigkeit erhalten. Sein Acetat siedet bei 147—149°; mit Brom vereinigt er sich zu einem in der Wärme leicht zersetzlichen Dibromid.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Zink und Jodallyl auf Acetessigester und Diäthylacetessigester v. O. Hofmann (*Ann. Chem.* 201, 73). Zink und Jodallyl wirken auf Acetessigäther wie Natrium und Jodallyl, es entstehen Allyl- und Diallylacetessigäther neben deren Zersetzungsprodukten; auf Diäthylacetessigäther wirken diese Reagentien beim Erwärmen zersetzend ein, indem der äthylirte Acetessigäther zum Theil in Diäthylessigäther verwandelt wird.

Pinner.

Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure v. H. Schnapp (*Ann. Chem.* 201, 62) ist bereits in diesen Berichten (X, 1953) mitgetheilt.

Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Methylcrotonsäure von Aug. Rücker (*Ann. Chem.* 201, 54) ist bereits in diesen Berichten (X, 1954) mitgetheilt.

Pinner.

Untersuchungen über die ungesättigten Säuren v. R. Fittig. **A. Aethylcrotonsäuren** v. Allen B. Howe (*Ann. Chem.* 200, 21). Die Aethylcrotonsäure schmilzt, wie Geuther und Wackenroder angeben, bei 41°, siedet bei 209°, wird durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert, vereinigt sich sehr schwierig mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu der Säure $C_6H_{11}BrO_2$, welche für sich bei 25° schmilzt, aber in Berührung mit Wasser viel früher flüssig wird und erst bei 0° erstarrt und durch Natriumamalgam zur gesättigten Säure, $C_6H_{12}O_2$, reducirt wird. Diese Säure siedet bei 194—195°, bleibt bei —15° flüssig, besitzt schwachen, nicht unangenehmen Geruch und ist ziemlich löslich in Wasser. Das Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$, bildet dünne glänzende Blättchen, die in heissem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem (bei 26.5° lösen 100 Th. Wasser 16 Th. Salz); das Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet durchsichtige, leicht lösliche Krystalle; der Aethyläther, $C_6H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$, ist eine leicht bewegliche, bei 151.5° siedende Flüssigkeit. Ob diese Säure identisch ist mit der bekannten Diäthylessigsäure, wie man nach der allgemein angenommenen Constitution der Aethylcrotonsäure glauben sollte, muss nach den gefundenen Differenzen in den Eigenschaften der Säure mit den früher angegebenen Eigenschaften der Diäthylessigsäure vorläufig unentschieden bleiben. Die Säure ist deshalb als Hydroäthylcrotonsäure bezeichnet worden. Setzt man Natriumcarbonat zu der mit dem zehnfachen Gewicht Wasser übergossenen Bromhydroäthylcrotonsäure, so findet schon bei 0° Zersetzung statt, und zwar vorzugsweise in Kohlensäure und in Amylen, welches bei 37—38° siedet und ein bei 178—180° distillirendes Dibromid liefert, während nur zum kleinen Theil Aethylcro-

tonsäure regenerirt wird. Durch Wasser wird die gebromte Säure bei 100° ebenfalls zum grösseren Theil in Kohlensäure und Amylen, zum viel kleineren Theil in eine Oxycapronsäure, wahrscheinlich Diäthoxalsäure zersetzt. Die Aethylcrotonsäure vereinigt sich leicht mit Brom zu Dibromhydroäthylcrotonsäure, welche durchsichtige, bei 80.5° schmelzende Krystalle bildet, durch Sodalösung in Kohlensäure, ein gebromtes Amylen, C_5H_9Br (das sich sehr leicht zu oxydiren scheint), etwas Aethylcrotonsäure und eine Dioxycapronsäure, Hexerinsäure, zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet die zweifach gebromte Säure durch Wasser bei 100°, nur dass weniger Bromamylen und Kohlensäure sich bilden. Die Hexerinsäure, durch wiederholtes Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether erhalten, bildet farblose, rhombische, bei 141° schmelzende Prismen und ist sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether löslich. Das Calciumsalz ist äusserst leicht löslich und trocknet zum Gummi ein, das Bariumsalz wird nur als dicker Syrup erhalten, das Kupfersalz kann in Krystallen erhalten werden, jedoch scheint es mit verschiedenem Krystallwasser zu krystallisiren und geht sehr leicht in unlösliches, basisches Salz über.

Pinner.

B. **Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure** von K. Stahl, L. Landsberg und Fr. Engelhorn (*Ann. Chem.* 200, 42). Die Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$, löst sich unter Wärmeentwicklung in dem gleichen Vol. concentrirter Bromwasserstoffsäure auf und nach kurzer Zeit scheidet sich Monobromcapronsäure, $C_6H_{11}BrO_2$, als farbloses, bei -18° nicht erstarrendes und nicht destillirbares Oel ab. Ebenso löst sich Hydrosorbinsäure in Jodwasserstoffsäure und bildet nach kurzer Zeit die bei -18° nicht erstarrende ölige Jodcapronsäure, $C_6H_{11}JO_2$. Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, löst sich in stark überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure und scheidet nach kurzer Zeit ein aufschwimmendes Oel ab (Bromhydrosorbinsäure?), welches allmählich zu Boden sinkt und krystallisirt. Diese aus Schwefelkohlenstoff umzukrystallisirende Substanz ist Dibromcapronsäure, $C_6H_{10}Br_2O_2$, bildet wasserhelle, bei 68° schmelzende Krystalle und ist isomer mit der durch Vereinigung von Brom und Hydrosorbinsäure früher (*Ann.* 161, 309) gewonnenen Isodibromcapronsäure, welche sich bei wiederholter Darstellung als dickes, schon bei 50° sich zersetzendes Oel erwies. Dijodcapronsäure aus Sorbinsäure und Jodwasserstoffsäure konnte nicht erhalten werden. Bei der Reduction der Brom- oder Jodcapronsäure mit Natriumamalgalam entsteht neben regenerirter Hydrosorbinsäure normale Capronsäure. Durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Natriumcarbonat wird die Bromcapronsäure ohne Kohlensäureentwicklung zu Hydrosorbinsäure, von welcher es vorläufig unentschieden bleibt, ob sie mit der ursprünglichen Hydrosorbinsäure identisch oder isomer ist, und zu einer

Oxycapronsäure, $C_6H_{12}O_3$, zersetzt, deren Kalksalz eine amorphe zerfliessliche Masse und deren Silbersalz ein weisser Niederschlag ist. Beim längeren Verweilen im Exsiccator wird die Säure in Wasser unlöslich und kann dann erst durch Erwärmen mit ziemlich viel Wasser in Lösung gebracht werden. Die Dibromcapronsäure wird durch Wasser und Natriumcarbonat zu Sorbinsäure zersetzt, die Isodibromcapronsäure zu Sorbinsäure und (zum kleinen Theil) Oxyhydro-sorbinsäure, die jedoch nicht genügend constatirt werden konnte. Die Tetrabromcapronsäure wird durch Wasser gar nicht, durch Natriumcarbonat leicht in verschiedene Produkte (Sorbinsäure, bromhaltige Säuren und bromhaltige indifferente Oele) zersetzt, deren leichte Zersetzlichkeit die Untersuchung verhindert.

Pinner.

Brenzterebinsäure v. J. Bredt und R. Fittig (*Ann. Chem.* 200, 58) Die sog. Brenzterebinsäure, d. h. das unten näher bezeichnete Gemenge, löst sich leicht in Bromwasserstoffsäure, ohne dass ein Additionsprodukt auch nach langem Stehen auskrystallisirt. Destillirt man die mit Wasser verdünnte Lösung, so scheidet das neutrale Destillat auf Zusatz von Pottasche ein bei 206° siedendes Oel, $C_6H_{10}O_2$, ab, das innere Anhydrid der Oxyisocapronsäure, Oxyisocapronsäurelacton (die inneren Anhydride der Oxyisocapronsäuren werden mit dem Namen Lactone belegt), welches beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Oxyisocapronsäure liefert.

Die Brenzterebinsäure absorhirt Bromwasserstoffgas bei 0° und nach einiger Zeit beginnt eine Krystallausscheidung eines Additionsprodukts, das in kaltem Wasser unlöslich, beim gelinden Erwärmen damit unter Zersetzung sich löst. In einer „Nachschrift über die Natur der Brenzterebinsäure“ (S. 259) geben die Herren Bredt und Fittig an, dass die bislang als Brenzterebinsäure bezeichnete Flüssigkeit ein Gemenge ist, das im Wesentlichen das oben beschriebene bei 206° siedende Lacton enthält (circa 80 pCt.). Das reine Lacton erstarrt bei 0° und schmilzt bei 7 bis 8° .

Pinner.

Zur Kenntniss der Methacrylsäure von Fr. Engelhorn (*Ann. Chem.* 200, 65). Die Methacrylsäure vereinigt sich, wenn sie mit 4—5 Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° stehen gelassen wird, mit Bromwasserstoff zu einer bei 22° schmelzenden β -Bromisobuttersäure, welche beim Behandeln mit Barytwasser quantitativ wieder in ihre Componenten zerfällt. Die schon früher beschriebene Polymerisation der Methacrylsäure vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell, wenn die Säure mit Salzsäure in Berührung ist, ferner beim längeren Aufbewahren der Säure und beim andauernden Erwärmen derselben auf 130° . Diese polymere Säure ist eine weisse porcellanartige Masse, die in kaltem Wasser aufquillt, bei 300° ohne zu schmelzen sich zersetzt und in Alkalien und in Ammoniak sich langsam löst. Gegen Säuren und Oxydationsmittel ist sie sehr be-

ständig. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium amorphe Niederschläge, die beim Erwärmen mit Wasser steinhart werden, um beim Erkalten ihre weiche elastische Beschaffenheit wieder anzunehmen.

Pinner.

Ueber die Synthese der normalen Nonylsäure und einer mit der Palmitinsäure isomeren Säure v. Fr. Jourdan (*Ann. Chem.* 200, 101). Aus normalem Heptyljodid und Natriumacetessigäther wurde der Heptylacetessigäther als ein bei 271—273° siedendes Oel vom spec. Gew. 0.9324 erhalten. Das bei der Spaltung des Aethers durch weingeistige Kalilauge erhaltene Methylcetylketon, $C_{10}H_{20}O$, siedet bei 214—215°, erstarrt in einer Kältemischung, besitzt angenehmen, an Erdbeeren erinnernden Geruch, hat das spec. Gew. 0.8294 bei 17.7° und verbindet sich mit Natriumbisulfit. Die durch Zersetzung des Aethers mit Kalilauge erhaltene Heptylessigsäure ist identisch mit der von Franchimont und Zincke aus Normalcetylcyamid erhaltenen Nonylsäure. Die Bildung des Diheptylacetessigäthers erfolgt sehr langsam und nur bei Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit ohne Entstehung erheblicher Mengen von Methylcetylketon und Diheptylessigäther, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5$, (eine bei 308.5—311° siedende Flüssigkeit). Der Acetäther siedet bei 331—333°. Das durch Zersetzen des Aethers mittelst Kalilauge erhaltene Methyl-diheptylcarbin keton, $CH_3 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$, ist eine zwischen 300—304° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.826 bei 17°, die in der Wärme angenehm pfefferminzartig riecht und nur schwer mit Natriumbisulfit sich verbindet. Bei der Zersetzung des Diheptylacetessigäthers durch sehr concentrirte Kalilauge entsteht fast nur Diheptylessigsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, welche eine bei 26—27° schmelzende, paraffinartige Masse ist, unter 80—90 mm Druck bei 240—250° siedet, sich kaum in Wasser, sehr leicht in den anderen Lösungsmitteln löst und mit Ausnahme des Kupfersalzes wenig charakteristische Salze bildet. Die Alkalisalze sind Seifen, das Bariumsalz $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$, ist ein weisser Niederschlag, der aus Weingeist in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirt, das Magnesiumsalz eine pflasterartige Masse, das Kupfersalz $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$, ein amorpher Niederschlag, der aus Weingeist durch vorsichtigen Wasserzusatz körnigkrystallinisch abgeschieden wird und bei 227° schmilzt.

Pinner.

Ueber Kalklevulose v. Eug. Péligot (*Compt. rend.* 90, 153). Wird gelöschter und gesiebter Kalk (12—15 g), mit $\frac{1}{2}$ l einer 6—8 proc. Invertzuckerlösung zusammengeschüttelt, schnell filtrirt und das Filtrat auf 0° abgekühlt, so bilden sich farblose Krystalle von Kalklevulose, $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2$, die schnell mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet weiss sind, bei 15° in 137 Th. Wasser sich lösen, stark alkalisch reagiren und in Lösung sich bald färben, überhaupt wie Kalkdextrose sich verhalten. Lufttrocken enthält die Verbindung noch

H_2O und zersetzt sich in diesem Zustand beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen, indem sie sich in eine braune, dicke Masse verwandelt.

Pinner.

Darstellung von Jod- und Bromderivaten des Benzols v. W. H. Greene (*Compt. rend.* 90, 40). Lässt man Chlorjod in mit etwas Chloraluminium versetztes Benzol eintropfen, so entsteht unter Salzsäureentwicklung Jodbenzol neben höher jodirtem Benzol. Ebenso entsteht leicht Mono- und Dibrombenzol beim Erwärmen von mit Chloraluminium versetztem Benzol mit Brom.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Phenolaldehyde v. P. Barbier (*Compt. rend.* 90, 37). Durch Erhitzen von salicyliger Säure, Paroxybenzaldehyd, Orthohomosalicylaldehyd und Orthohomoparoxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° und nachfolgende Rectification wurden die Acetate derselben dargestellt. Das Salicylaldehydacetat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{CHO}$, siedet bei $254\text{--}256^\circ$, verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit und erstarrt leicht in einer Kältemischung. Das Acetat des Paroxybenzaldehyd siedet bei 260° und verbindet sich mit Natriumbisulfit. Das Acetat des Orthohomosalicylaldehyds, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})\text{CHO}$, siedet gegen 267° und die isomere Verbindung bei 275° . Die Reaction beim Salicylaldehyd erfolgt in der Weise, dass sich zunächst das Triacetat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ bildet, welches man durch Waschen des Rohprodukts mit Sodalösung in feinen, bei 100° schmelzenden Nadeln erhalten kann. Wird das Rohprodukt mit Kalilauge ausgezogen, so erhält man das Diacetat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$, in bei $104\text{--}105^\circ$ schmelzenden, grossen, farblosen Krystallen.

Pinner.

Ueber eine neue Synthese des Saligenins v. W. H. Greene (*Compt. rend.* 90, 40). Beim Erhitzen von 3 Th. Methylenchlorid, 3 Th. Phenol, 4 Th. Natriumhydrat und 5 Th. Wasser auf 100° entsteht in geringer Menge Saligenin, durch Neutralisiren des Rohprodukts, Ausschütteln mit Aether und Lösen des Aetherrückstandes in heissem Wasser zu isoliren.

Pinner.

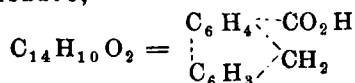
Ueber das Phenyllactimid v. E. Posen (*Ann. Chem.* 200, 97). Die früher beschriebene Amidohydrozimmtsäure liefert beim Auflösen in schwach erwärmter Salzsäure und Versetzen der Lösung mit rauchender Salzsäure das Chlorhydrat $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$, dagegen trübt sich die Lösung der Amidosäure in mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure sehr bald und scheidet das Phenyllactimid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$, ab, welches aus kochendem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist und wodurch es nicht in die Amidosäure zurückverwandelt wird, in seidenglänzenden, bei $146\text{--}147^\circ$ schmelzenden Nadeln krystallisirt. Metallsalze der Amidosäure konnten nicht dargestellt werden.

Pinner.

Studien über die Chinasäure, Chinon und damit verwandte Substanzen von O. Hesse (*Ann.* 200, 232). Bei 10stündigem Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid entsteht das Tetracetat des Chinids, $C_7H_5O_5(C_2H_3O)_4$, als amorphe, in kaltem Wasser unlösliche, in heissem Wasser schwer lösliche und unter kochendem Wasser schmelzende Substanz, die bei 115° zusammenbackt und bei 124° schmilzt. Bei der Einwirkung von Brom auf Chinasäure in wässriger Lösung entsteht, wie Fittig und Macalpine angeben, nicht direct, sondern erst beim Eindampfen, Protocatechusäure (früher als Hydrochinoucarbonylsäure von Hesse bezeichnet) daneben eine zweite in Wasser weniger leicht lösliche Säure, deren Zusammensetzung nicht ermittelt worden ist. Durch concentrirte Salzsäure wird Chinasäure bei $140-150^\circ$ unter Kohlensäureabspaltung und Verkohlung zu Hydrochinon und Paroxybenzoesäure zersetzt. Beim Schmelzen mit Natriumhydrat liefert die Chinasäure nur Protocatechusäure. Vom Chinon, welches aus kochendem Ligroin gut umkrystallisirt werden kann, wurde ein Acetylderivat darzustellen vergeblich versucht. Das Hydrochinon wird beim Erhitzen mit Eisenoxydsulfat zu einer tintenartigen, mit Aether nicht extrahirbaren Masse zersetzt, durch Salpetersäure bei genügender Kühlung zum Theil zu Chinon, bei längerer Einwirkung zu Oxalsäure oxydirt. Das aus dem Diacetat erhaltene Dinitrohydrochinondiacetat, dessen Schmelzpunkt zu 94° (nach Nietzky 96°), angegeben ist, liefert ein leicht veränderliches Diamidprodukt, dessen weingeistige Lösung mit Eisenchlorid sich kirschroth färbt. Das Dipropionat, $C_6H_4(OC_3H_5O)_2$, durch Erhitzen von Hydrochinon mit Propionsäureanhydrid auf 150° erhalten, krystallisirt in grossen, bei 113° schmelzenden Blättern und giebt bei halbstündigem Stehen seiner Lösung in rauchender Salpetersäure ein Mononitroderivat, $C_6H_3(NO_2)(OC_3H_5O)_2$, welches bei 86° schmelzende, blassgelbe Blätter bildet, mit Natronlauge sich blau, mit Ammoniak sich braun, dann purpur, dann blau färbt. Das Chinhydrone wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Chinon und Hydrochinon, welches in das Diacetat sich verwandelt, zersetzt. Aus der Menge des entstandenen Diacetats schliesst Hesse, dass das Chinhydrone aus gleichen Mol. Chinon und Hydrochinon, und nicht, wie Wichelhaus annimmt, aus 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon bestehe. Auch für das Phenochinon nimmt Hesse die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O$ an und nicht die von Wichelhaus angegebene $C_{18}H_{14}O_4$. Als Beweis gilt hauptsächlich die gefundene Wasserstoffmenge, ferner die aus Chinon (und Phenol) erhaltene Quantität Phenochinon (233—250 Th.), während nach der Gleichung $C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O = C_{18}H_{16}O_4$ 273 Th., nach der Gleichung $2C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O = C_{18}H_{14}O_4 + C_6H_4(OH)_2$ nur 136 Th. entstehen sollten. Natürlich wird auch

für das Methylchinhydron die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2 \cdot 2 C_6H_4OH(OCH_3)$ und nicht $C_{20}H_{18}O_6$ angenommen. Pinner.

Ueber das Fluoranthren, einem neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer v. Rud. Fittig u. Henry Liepmann, zweite Mittheilung, (*Ann. chem.* 200, 1). Eine bequemere Reinigung des aus Pyren und Fluoranthren bestehenden Rohmaterials kann durch fractionirte Destillation bei 60 mm Druck, wobei das Fluoranthren bei $250-251^\circ$, das Pyren bei 260° siedet, ausgeführt werden. Die Dampfdichtebestimmung des Fluoranthrens ergab die für die Formel, $C_{15}H_{10}$, berechnete Zahl. Bei vorsichtiger Oxydation des Kohlenwasserstoffs entsteht, wie schon früher angegeben, neben der Diphenylenketoncarbonsäure in kleiner Menge das Fluoranthrenchinon, $C_{15}H_8O_2$, welches nach Entfernung der Säure durch Sodalösung mit dem noch unangegriffenen Fluoranthren eine, bei 120° schmelzende Verbindung, $C_{15}H_8O_2 \cdot 2C_{15}H_{10}$ bildet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, besser durch Natriumbisulfit zerlegt werden kann. Bei der, übrigens rasch erfolgenden Oxydation, scheint dieses Chinon ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrannt zu werden. Dagegen ist die als zweites Oxydationsprodukt des Fluoranthrens auftretende Diphenylenketoncarbonsäure sehr widerstandsfähig gegen weitere Oxydation, weshalb auch zu ihrer Darstellung das Rohmaterial direct verwendet werden kann. Beim vorsichtigen Erwärmen mit rauchender Salpetersäure liefert die Ketoncarbonsäure ein Mononitroderivat, welches beim Erkalten in hellgelben Nadeln sich abscheidet und durch das Barytsalz gereinigt, bei $245-246^\circ$ schmilzt. Das Bariumsalz, $(C_{14}H_6 \cdot NO_2 \cdot O_3)_2 Ba + 4H_2O$, (lange hellgelbe Nadeln), ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Von der beim Schmelzen der Diphenylenketoncarbonsäure mit Kaliumhydrat erhaltenen Isodiphenensäure, $C_{14}H_{10}O_4$, bildet der Methyläther, $C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$, asymmetrische, bei 69.5° schmelzende Krystalle und der Aethyläther eine dicke, fast farblose Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert die Isodiphenensäure, Isophtalsäure. Durch Reduction der Diphenylenketoncarbonsäure mit Natriumamalgam entsteht eine als Fluorensäure,



bezeichnete Säure, die undeutliche, bei $245-246^\circ$ schmelzende Krystalle bildet, ohne Zersetzung sublimirt und deren Bariumsalz, $(C_{14}H_9O_2)_2 Ba + 3H_2O$, silberglänzende Schuppen, deren Calciumsalz, $(C_{14}H_9O_2)_2 Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, zarte Nadeln bildet, die beide in Wasser schwer löslich sind. Der Aethyläther, $C_{14}H_9O_2 \cdot C_2H_5$, durch Sättigen der weingeistigen Säurelösung mit Salzsäuregas dargestellt, scheidet sich auf Zusatz von Wasser als Oel ab, welches beim Waschen

mit verdünnter Sodalösung erstarrt und aus Weingeist in bei 53.5° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei der Destillation mit Kalk geht die Fluorensäure in Fluoren über, durch Chromsäuremischung wird sie wahrscheinlich völlig verbrannt, dagegen durch Kaliumpermanganat beim gelinden Erwärmen in Diphenylenketoncarbonsäure übergeführt.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber das Vorkommen von Produkten der Darmfäulniss bei Neugeborenen v. H. Senator (*Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 1). Der Harn von Neugeborenen enthält, bevor dieselben Nahrung aufgenommen haben, kein Indican, dagegen wurden Aetherschwefelsäuren stets gefunden und zwar auf 100 cm Harn von 0,548—4,824 Milligramm Schwefelsäure (SO₃). In 5 Fällen wurden bei der Destillation mit Salzsäure 3 Mal Spuren von Phenol erhalten. Das Meconium enthielt in keinem Falle flüchtige, aromatische Fäulnissprodukte; dagegen fanden sich im Fruchtwasser geringe Mengen von Aetherschwefelsäuren. Da das Meconium eigentliche Fäulnissprodukte nicht enthält, müssen nach Verfasser die im Harn der Neugeborenen auftretenden Aetherschwefelsäuren aus dem Blute der Mutter stammen. Preusse.

Ueber Ammoniak-Ausscheidung v. C. Gaeltgens (*Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 36). Verfasser wiederholt frühere von ihm, Frey, Kurtz, Walter angestellte Versuche über den Einfluss der mit der Nahrung aufgenommenen Säuren auf die Alkalienscheidung im Harn, unter Berücksichtigung der unter diesen Verhältnissen gesteigerten Ammoniakausfuhr und der gepaarten Schwefelsäuren des Harns. — Aus einer ersten Versuchsreihe am Hunde ergab sich, dass bei gewöhnlicher Fleischfütterung nach Eingabe von 16 gr Schwefelsäure (innerhalb 3 Tagen), die Menge der fixen Alkalien im Harn um 6 pCt., die des Ammoniaks um 150 pCt. stieg. Der Harn des Thieres enthielt während des Versuchs niemals freie Schwefelsäure. — In einer zweiten Versuchsreihe erhielt das Thier eine an Alkalien arme Nahrung und am 9. Tage 7 gr Schwefelsäure. Bei dieser Versuchsanordnung fand eine erhebliche Mehrausscheidung von fixen Alkalien (Zunahme 64 pCt.), statt. Die Ammoniakausscheidung, welche schon vor dem Tage der Säurefütterung eine sehr beträchtliche war, erfuhr eine weitere Steigerung um 63 pCt. In diesem zweiten Versuche reichte die Menge der Alkalien im Harn nicht mehr aus, um mit den gleichzeitig ausgeschiedenen Säuren Salze zu bilden. Die Frage, ob die Steigerung der Ammoniakausscheidung nach der Säurezufuhr auf Kosten der Harnstoffbildung erfolgte, liess sich nicht bestimmt entscheiden, da

durch die gefütterte Säure auch die Resorption der stickstoffhaltigen Nahrungsbestandtheile vermindert werde.

Preusse.

Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse, insbesondere zu derjenigen des Blutes v. C. v. Noorden (*Zeitschr. phys. Chem.* 4, 9). Unter Abänderung des Verfahrens zur Herstellung der Normalflüssigkeit werden die Versuche Hüfners, zur Feststellung des Absorptionsverhältnisses für Oxyhämoglobin wiederholt. Hierbei werden, für Hundeblood wenigstens, etwas geringere Werthe als durch Hüfner gefunden. Dagegen ergeben sich übereinstimmend mit den Resultaten von Hüfner, für das im Blute gelöste und das durch Krystallisation aus Blut gewonnene und wiedergelöste Oxyhämoglobin die gleichen Zahlenwerthe. In Betreff der Einzelheiten der Versuchsergebnisse muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Preusse.

Ueber die Fettbildung bei den niederen Pilzen v. C. v. Nägeli und O. Loew (*Journ. pr. Chem.* N. F. 21, 97). Die Frage, ob die Fette im pflanzlichen Organismus aus Albuminaten oder aus Kohlenhydraten sich bilden, diente zum Gegenstand einer Untersuchung an niederen Pilzen. Es ist Thatsache, dass in Pilzzellen, die in der Jugend bloß plasmatischen, aus Albumin bestehenden Inhalt besitzen, mit zunehmender Fettbildung sich das Plasma vermindert, besonders bei Schimmelpilzen ist dies beobachtet. Spaltpilze gedeihen sehr gut in einer Lösung von Eiweiss oder von Peptonen aus Eiweiss bei Gegenwart von gewissen Mineralstoffen. Statt Eiweiss als Nährstoff kann indess auch Zucker mit Ammoniak, ebenso weinsaures Ammoniak, oder statt Zucker Mannit, Glycerin, statt Weinsäure Essigsäure benutzt werden. In allen diesen Fällen findet eine reichliche Fettbildung statt. Nach dem Ergebniss der Versuche scheint die chemische Beschaffenheit der Nährlösung für die Fettbildung in den Pilzen bedeutungslos zu sein, da aus ganz ungleichen Nährstoffen gleiche Mengen von Fett, aus gleichen Nährstoffen unter ungleichen Verhältnissen ungleiche Mengen von Fett erzeugt wurden. Es ergibt sich, dass physiologische Momente bei der Fettbildung die Hauptrolle spielen. Ueber das physiologische Verhältniss des Fettbildungsprocesses zur Gesamtnahrung lassen sich zwei Regeln aufstellen: 1) es wird verhältnissmässig um so mehr Fett gebildet, je lebhafter das Wachstum vor sich geht, also bei n facher Gesamtzunahme der Trockensubstanz zeigt in gleicher Zeit und unter gleichen Umständen die Vermehrung der Fettmenge mehr als den n fachen Betrag; 2) unter gleichen Umständen wird um so mehr Fett gebildet, je lebhafter die Respiration (Oxydation durch freien Sauerstoff), vor sich geht. So wachsen die Schimmelpilze nur bei Zutritt von freiem Sauerstoff und sind fettreich, die Bierhefe dagegen entwickelt sich bei mangelhaftem Sauerstoffzutritt, und ist fettarm.

Döbner.

Analytische Chemie.

Ueber Anwendung des elektrischen Stromes in der analytischen Chemie von C. Luckow (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 1). Im Anschluss an frühere Aufsätze über Elektrometallanalyse (*Dingler's polytechn. Journ.* Bd. 177 u. 178) wird die Wirkung des elektrischen Stromes auf Metallsalzlösungen untersucht. Die Verwendung desselben zur Analyse bietet manche Vortheile. Bei Ausfällungen werden keine neuen Körper in die Lösungen eingeführt, man vermeidet in vielen Fällen das Trocknen, Filtriren, Glühen und kann den elektrischen Strom ohne Beaufsichtigung z. B. die Nacht durch arbeiten lassen. Als Stromentwickler empfiehlt sich eine Thermosäule oder eine Meidinger'sche Batterie. Eine erprobte Form derselben, sowie die Apparate, welche zu den Untersuchungen dienten, sind genauer beschrieben. Die Wirkung des Stromes kann sich ändern mit der Stärke desselben, oder mit der Concentration und Temperatur der Lösungen, auch ist die Zersetzung in getrennten Zellen häufig verschieden von der in einfachen Zellen, da in letzteren die Zersetzungsprodukte sich mischen, wodurch secundäre Reactionen eintreten können.

In sauren Lösungen hat der elektrische Strom hauptsächlich eine reducirende, in alkalischen eine oxydirende Wirkung. Er verwandelt chromsaures Kali in schwefelsaurer Lösung in Chromoxyd, während in Kalilauge gelöstes Chromoxyd allmählig in Chromsäure übergeht. Analog werden viele andere Verbindungen zersetzt. Aus den Wasserstoffverbindungen der Halogene und aus Schwefelwasserstoff wird der Wasserstoff am negativen, die elektronegativen Bestandtheile am positiven Pol abgeschieden. Cyan wird dabei zu Kohlensäure und Stickstoff zersetzt, aus den Lösungen des Ferro- und Ferricyans wird Berlinerblau ausgeschieden.

In den Halogensalzen entstehen neben freiem Halogen auch die Salze ihrer Sauerstoffsäuren, in alkalischen Lösungen nur die letzteren. Näher untersucht sind noch Salpetersäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure und die alkalischen Schwefelmetalle.

Die elektropositiven Bestandtheile der Salze scheiden sich im Allgemeinen am negativen Pole ab. Die Schwermetalle, d. h. die Metalle der Arsen-, Kupfer- und Eisengruppe in regulinischer Form, doch ist die Art der Lösung von Einfluss und muss deshalb auf das Original verwiesen werden. Mangan und Uran bilden Ausnahmen, insofern ersteres meist als Superoxydhydrat, letzteres nur aus ganz neutralen Lösungen spurweise als Metall fällt. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Leichtmetalle. Diese scheiden sich, wenn beide Pole getrennt sind, als Oxydhydrate am negativen Pol ab und zwar

Chromoxyd-, Thonerde-, Kalk und Magnesiahydrat in fester Form, Baryt, Strontian, Kali und Natron in Lösung. Aus den schwachsauren oder neutralen Lösungen der Salze der alkalischen Erden mit organischen Säuren scheiden sich beim Hindurchgehen des elektrischen Stromes die kohlen-sauren Salze ab. In den Lösungen der Ammoniak-salze wird am negativen Pole Ammoniak entwickelt. w. will.

Bestimmung des Kohlengehaltes in Eisen und Stahl von C. S. Justum (*Chem News* 41, 17). Ein Apparat wird beschrieben und abgebildet, mittels dessen die Auflösung des Eisens, ohne vorherige Zerkleinerung unter Anwendung des elektrischen Stromes (nach Weyl) bequem vorgenommen werden kann. Der in abfiltrirbarer Form ausgeschiedene Kohlenstoff wird in bekannter Weise oxydirt und als Kohlensäure gewogen. w. will.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Schwefelkiese von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 53). Von den Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Schwefelkiesen erweisen sich diejenigen, nach welchen das Mineral mit Königswasser, chlorsaurem Kali und Salzsäure oder rauchender Salpetersäure aufgeschlossen wird, als nicht fehlerfrei. Der aus einer sauren, eisenchloridhaltigen Lösung gefällte schwefelsaure Baryt ist stets eisenhaltig, andererseits bleibt immer etwas schwefelsaurer Baryt in der freien Salzsäure gelöst, zumal wenn man sofort filtrirt, und wird diese Löslichkeit durch die Anwesenheit von Eisenchlorid noch vermehrt. Beide Fehler compensiren sich zum Theil, doch sind hiernach die genannten Methoden nicht als genaue zu bezeichnen. Dagegen gibt die Methode der Aufschliessung mit kohlen-saurem Natron und salpetersaurem Alkali (*Zeitschr. anal. Chem.* 16, 339—340) nach wiederholter Prüfung genaue Resultate. w. will.

Zur Aufschliessung arsen- und antimonhaltiger Verbindungen von E. Donath (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 23). Bei Aufschliessung von arsen- und antimonhaltigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron und Schwefel erhält man bei dem nachfolgenden Zersetzen mit Salzsäure eine sehr reichliche, für den weiteren Gang der Analyse lästige Schwefelabscheidung. Man vermeidet dies durch Aufschliessung mittelst des von A. Froehde (*Pogg. Annal.* 119, 317) zu ähnlichen Zwecken vorgeschlagenen unterschweflig-sauren Natrons, das vorher durch vorsichtiges Schmelzen vollständig entwässert und fein gepulvert werden muss. w. will.

Ergänzung der Dietrich'schen Tabelle zur Berechnung des Stickstoffs für Orte mit niedrigem Barometerstand v. E. Trachsler (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 48).

Ueber die Varrentrapp-Will'sche Methode der Stickstoffbestimmung v. A. Prehn und R. Hornberger (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 91). Mit Rücksicht auf die einfache und rasche Ausführbarkeit der Methode wurde sie einer eingehenden Prüfung unterzogen und dieselben

Resultate erhalten, zu welchen schon Makris (*Zeitsch. anal. Chem.* 16—249), gekommen war. Es wird nämlich empfohlen, bei einigermassen stickstoffreichen resp. kohle- und wasserstoffarmen Substanzen die Verbrennung unter Zuckerzusatz auszuführen (0,5—0,6 gr), und die Operation so einzurichten, dass man zur Austreibung der letzten Mengen von Ammoniak noch etwa $\frac{2}{3}$ der Zuckermenge übrig habe. Im Anschluss an diese Mittheilungen hat U. Kreussler die Methoden der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp-Will und Dumas einer vergleichenden Kritik unterworfen. Er kommt zu der Ueberzeugung, dass es ebenso schwierig sei, nach Dumas' Methode hinlänglich niedrige, wie nach der Varrentrapp-Will'schen hinlänglich hohe Resultate zu erlangen. Er hält beide Methoden für noch vervollkommnungsbedürftig und auch vervollkommnungsfähig und glaubt, dass letzterer Methode bei Berücksichtigung der Erfahrungen von Makris, Frenn und Hornberger auch für die Analyse der Proteinstoffe eine allgemeinere Zulässigkeit als bisher zugestanden werden könne. w. will.

Ueber eine neue Methode der Werthbestimmung des Zinkstaub's v. V. Drewsen (*Zeitsch. anal. Chem.* 19, 50). Der abgewogene Zinkstaub, wird in ein abgemessenes Volum einer Lösung von chromsaurem Kali, deren Gehalt man kennt, eingebracht und etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Aller Wasserstoff wird oxydirt und die rückständige Chromsäure durch eine Eisenvitriollösung von bekanntem Wirkungswerth titirt. Als Indicator dient eine Lösung von Ferridcyankalium. Die Methode ist nur für die Analyse von Zinkstaub anwendbar, nicht, wenn das Zink in weniger fein vertheilter Form vorhanden ist, weil dann Wasserstoff entweicht. w. will.

Ueber das Verhalten von Fruchtsäften verschiedenen Alters gegen Reagentien v. F. v. Lepel (*Zeitschr. anal. Chem.* 9, 24—44). w. will.

Nachweis der Salicylsäure in Wein und Fruchtsäften von L. Weigert (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 45). Der Wein wird mit etwa dem zehnten Theil Amylalkohol ausgeschüttelt, dieser abgegossen, mit dem halben Volum Alkohol versetzt und hierin die Salicylsäure mit Eisenchlorid nachgewiesen. Der Gerbsäure-Gehalt der Weine stört die Reaction nicht, da nur eine Spur derselben vom Amylalkohol aufgenommen wird. w. will.

Zusammensetzung verschiedener Kindernahrungsmittel von N. Gerber (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 46). In zwei Tabellen sind eine Anzahl Analysen von condensirter Milch und Kindermehlen zusammengestellt. w. will.

Ueber eine Methode der Erkennung und Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom v. E. Donath. (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 19). Eine Lösung von Chromsäure zersetzt Jodkalium sofort, während Bromide und Chloride der Alkalimetalle bei gewöhn-

licher Temperatur unzersetzt bleiben. Die Bestimmung des Jods ist jedoch wegen Einwirkung der Chromsäure auf das unterschwefligsaure Natron erst nach dem Abdestilliren möglich. Aus genauen Versuchen hat sich nun ergeben, dass Chloride durch Chromsäure beim Kochen nicht zersetzt werden, aus den Bromiden beim Erhitzen bis zum Sieden, nur minimale Spuren von Brom ausgeschieden werden, die Zersetzung derselben aber bei zunehmender Concentration der kochenden Lösung allmählich wächst. Es eignet sich deshalb die Methode der Destillation mit Chromsäure zur scharfen Bestimmung des Jods neben Chlor und bei Einhaltung gewisser Bedingungen, wie entsprechende Verdünnung der Chromsäurelösung und sofortige Unterbrechung der Destillation nach dem Uebergange des Jods, zu einer weniger scharfen Trennung des Jods vom Brom. w. will.

Vorkommen von Jod in Curacao Guano v. H. Steffens (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 50). Bei Aufschliessungsversuchen mit dem Guano wurde die Entwicklung beträchtlicher Mengen von Joddämpfen wahrgenommen. Eine quantitative Bestimmung wurde noch nicht ausgeführt. w. will.

119. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Ernest Gaston Bong in Paris. Verfahren und Apparat zur Reduction von Alkali- und Erdsulfaten. (Engl. P. 845 v. 6. März 1879.) Die Sulfate werden durch Schwefelwasserstoff reducirt. Dieses Gas wird durch Zersetzung der als Reducionsprodukte entstandenen Sulfide mittelst Kohlensäure erhalten. Da die Menge Schwefelwasserstoff zur Reduction nicht ausreicht, so werden mit demselben noch Generatorgase angewendet. Aus diesen entsteht dabei Kohlensäure, welche einen Theil der Sulfide im Entstehungsmoment in Carbonate umwandelt. Befindet sich genügend Kohlensäure und etwas Dampf in dem Gasgemisch, so bilden sich die Carbonate vollständig. Die bei der Reduction entstehende schweflige Säure ist frei von Luft. Durch Vermehrung des Reducionsmittels entsteht Schwefel.

Die Sulfate werden zunächst vorgewärmt. Durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und der übrigen reducirenden Gase wird dann genügend Wärme erzeugt, um die Umwandlung auszuführen. Schwefelsaure Thonerde giebt unter diesen Umständen Thonerde. Werden die alkalischen und Erdsulfate zusammengemischt, so wird die Schmelzung der Alkalisulfide vermieden. Die Operationen werden in einem System von Kammern ausgeführt, das in zwei Reihen angeordnet ist. Zwischen denselben befindet sich der Raum für die Reducionsgase, von welchen mit Ventilglocken versehene Abzweigungen in den oberen