

dampfen, sondern dieselbe in der Chlorkaliumfabrikation verwenden, angemessen erscheinen. Auch das Verfahren von Dupré und Hake R.-P. 8021; Kainit mit Kalk zu mengen, hierdurch das schwefelsaure Magnesium zu fällen und schwefelsaures Kali aus der erhaltenen Lauge durch Verdampfung zu gewinnen, mag ökonomisch verwerthbar sein. Nach Ansicht des Verfassers aber liegt in der Combination verschiedener der genannten Verfahren die Lösung der Aufgabe und würde sich vor Allem empfehlen eine Combination des obengenannten Verfahrens von Dr. Borsche oder des zuerst genannten von Dupré und Hake 6053 mit denjenigen von Dr. Bernhardt oder R. Grüneberg. Ein Erfolg würde aber nur ein solches Verfahren zu nennen sein, welches schwefelsaures Kalium aus Stassfurter Salzen um ein wesentliches billiger herstellen lässt, als dies durch Zerlegen des Chlorkaliums mittelst Schwefelsäure in Sulfatöfen unter Mitberechnung der hierbei gewonnenen Salzsäure zu erreichen ist¹⁾.

Es ist möglich, dass die Stassfurter Industriellen zu diesem Ziel gelangen, wenn denselben stets, wie es augenblicklich bereits der Fall ist, das Kalium in der schwefelsauren Verbindung des Kainit billiger geliefert wird, als in der Chlorverbindung des Carnallits²⁾.

Die Mittel, eine Sulfatindustrie in Stassfurt entstehen zu lassen, werden demnach heute lediglich in den Händen der vereinigten Rohsalzschächte liegen, und würde zu wünschen sein, dass diese dasjenige durchführen, was, allgemein aufgefasst, der deutschen chemischen Industrie am meisten frommt.

221. Edmund O. v. Lippmann: Ueber das Vorkommen von Malonsäure in den Inkrustationen der Verdampfapparate.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass sich in den Inkrustationen der Verdampfapparate die Kalksalze verschiedener organischer Säuren vorfinden, und habe von diesen die Aconitsäure und Tricarballoxyäure isolirt, deren mehrfaches Vorkommen kurz darauf auch von Herrn Weyr bestätigt wurde. Ich habe nun die Untersuchung solcher Niederschläge fortgesetzt, und es ist mir gelungen, aus den-

¹⁾ Cfr. A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehntes. Braunschweig, im März 1875, 405.

²⁾ Heute kosten 16 pCt. Chlorkalium im Carnallit ungefähr eben so viel wie 20 pCt. Chlorkalium, berechnet aus den 24 pCt. schwefelsaurem Kalium des Kainits, so dass allen Erntes Versuche gemacht werden, das werthvollere schwefelsaure Kalium des Kainits in Chlorkalium umzuwandeln. Die Patentanmeldung H. Böke 4955 hat bereits diese Reaktion zum Gegenstande.

selben noch mehrere organische Säuren darzustellen; es eignen sich zu solchen Versuchen vorzüglich die Inkrustationen, die sich zu Anfang und Ende der Kampagne, bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben bilden. Durch befreundete Hand bin ich wiederholt in Besitz grösserer Mengen solcher Kalksalze gekommen, welche aus böhmischen Fabriken stammten, wo sie sich zu Beginn der Rübenarbeit so massenhaft ausschieden, dass nach einer Woche die Verdampfkörper mit einer, bis einen halben Centimeter dicken Kruste bedeckt waren, die sich sehr fest, von strahligem Bruch, und deutlich krystallinischem Gefüge erwies.

Das Aufarbeiten dieser Niederschläge erfordert sehr viel Sorgfalt und Geduld. Sie sind zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser vollständig von anhaftendem Rübensaft zu befreien, und dann so lange mit kleinen Mengen reiner, verdünnter Zuckerlösung zu behandeln, bis die Farbstoffe in Lösung gegangen sind, und die Kalkverbindungen weiss, oder nur schwach grau gefärbt, zurückbleiben; es ist hiermit stets ein Verlust an Material verbunden, der sich aber nicht umgehen lässt, weil es kein besseres Mittel zur Entfernung der fremden Substanzen giebt. Man hat nun nochmals ganz rein auszuwaschen, gut zu trocknen, und fein zu pulvern; ein Theil des Pulvers wird in Wasser suspendirt, und der Kalkgehalt desselben bestimmt; dann wird der ganze Rest gleichfalls mit Wasser aufgeschlemmt, und durch die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Da jeder Ueberschuss dieser letzteren bei den späteren Operationen sehr störend ist, muss die Kalkbestimmung so genau als möglich gemacht und die Zersetzung mit grosser Vorsicht geleitet werden. Man erhält so eine Lösung der freien Säuren, welche man mit Alkohol versetzt, nach längerem Stehen vom gebildeten schwefelsauren Kalk abfiltrirt, eindampft und nach dem Abkühlen mit Aether ausschüttelt. In der Regel gelingt dies ohne Weiteres, manchmal jedoch kommt es vor, dass die ätherische Schicht nicht zur Trennung zu bringen ist und man eine Art Emulsion erhält, aus der sich auch nach mehrtägigem Stehen nichts abscheidet; in diesem Falle kann man die wässrige Lösung der Säuren, nachdem man sich überzeugt hat, dass dieselbe vollkommen neutral reagirt, sofort ganz zur Trockne eindampfen, und dann den Rückstand mit Aether ausziehen. Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Lösung wird auf flachen Schalen verdunstet; es scheiden sich hierbei am Rande schmierige, harzartige Substanzen aus, und eben solche bleiben auch im letzten Rest der Lösung zurück, welchen man daher nicht ganz eintrocknen lässt, sondern rechtzeitig aus der Schale entfernt. Die krystallisirten Säuren reinigt man am besten durch Behandeln mit kleinen Mengen Aether, welche zur völligen Lösung unzureichend sind. Eine genaue Trennung der gesammten gereinigten Säuren von einander ist nicht durchführbar;

annähernd lässt sie sich durch fraktionirte Krystallisation, durch Darstellung der Kalksalze und durch fraktionirtes Verdunsten der ätherischen Lösungen bewerkstelligen. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass diese Operationen stets mehrmals wiederholt werden müssen und unvermeidlicher Weise mit so bedeutenden Verlusten verknüpft sind, dass ausreichende Mengen Substanz nur erhalten werden können, wenn man gleich von Anfang an mit grossen Massen Rohmaterial arbeitet. Häufig aber wird man selbst dann Zeit und Mühe vergeblich angewendet haben, und macht der einzuschlagende Weg, sowie die Unsicherheit, überhaupt fassbare Produkte vorzufinden, diese Untersuchungen zu einer wahren Geduldprobe.

Auf die geschilderte Weise ist es mir gelungen, mehrere krystallisirte, in Aether lösliche Säuren zu isoliren, von welchen ich heute zunächst eine beschreibe, die bei einer der Darstellungen in grösserer Menge erhalten wurde. Sie bildet rhombische, blätterige Tafeln von ziemlicher Grösse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 134° C. schmelzen; die Analyse ergab 34.55 C, 4.01 H, 61.44 O, was der Formel $C_3H_4O_4$ entspricht, für die sich 34.61 C, 3.84 H, 61.55 O berechnet. Es ist dies die Formel der Malonsäure, mit deren Eigenschaften die oben angeführten sämmtlich übereinstimmen; den Schmelzpunkt derselben fand Dessaignes bei 140° , Heintzel bei 132° . Zur sicheren Feststellung der Identität wurde noch das Barytsalz der Säure dargestellt, welches die sehr charakteristischen Eigenschaften des malonsauren Baryums besass: glänzende, ziemlich dicke, sich verfilzende Prismen, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Das Salz enthält lufttrocken zwei Moleküle Krystallwasser, deren eines aber schon bei 100° C. entweicht; die Analyse ergab 12.89 C, 2.23 H, 50.03 Ba, 34.75 O, während die Formel $C_3H_2BaO_4 + 2H_2O$ verlangt: 13.09 C, 2.18 H, 49.82 Ba, 34.91 O. Auch das Kalksalz wurde bereitet; es krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich und entspricht der Formel $4C_3H_2CaO_4 + 7H_2O$.

Die Malonsäure ist bisher nur künstlich dargestellt worden, und ist ihr Vorkommen in der Natur hier zum ersten Male erwiesen.

222. C. Th. Thompson: Ueber die Nitrirung von Benzoylcyanid und seiner Derivate.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Anbetracht der Wichtigkeit der Amidoderivate der Phenylglyoxylsäure schien die Untersuchung von Interesse zu sein, ob es möglich wäre, durch direkte Nitrirung der Phenylglyoxylsäure das