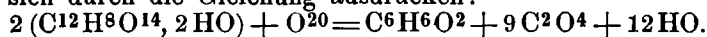


Es hatte einen reinen, ätherischen, durchdringenden Geruch, frei von allem Brenzlichem. St. Gilles empfiehlt das übermangansäure Kali als ein treffliches Mittel, das käufliche Aceton zu reinigen; die Verunreinigungen werden zerstört, das Aceton bleibt unverändert.

Die Zerlegung der Citronensäure durch $Mn^{2+}O^7$ lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Wahrscheinlich bilden sich als Nebenproducte auch Acrolein $C^6H^4O^2$ und Acroleinsäure $C^6H^4O^4$.

Das Maximum des von der Citronensäure bei ihrer Oxydation durch $Mn^{2+}O^7$ nach einander in saurer und alkalischer Lösung aufgenommenen Sauerstoffs beträgt nicht 36 Aeq., welche bei vollständiger Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verschluckt werden müssten, sondern nur 32 Aeq. auf 2 Aeq. Säure.

Schon Robiquet glaubte unter den Zersetzungsproducten der Citronensäure durch Schwefelsäure Aceton gefunden zu haben.

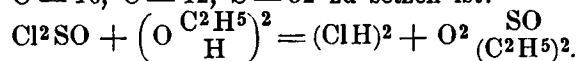
Chlor oder Brom auf Citronensäure wirkend, geben das Tribromaceton $C^6H^3Br^3O^2$ (Cahours), das Pentachloraceton $C^6HCl^5O^2$ (Städeler) und das Hexachloraceton $C^6Cl^6O^2$ (Plantamour; Städeler). (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. sér. Mars et Avril 1859. T. LV. pag. 374 — 399.)

Dr. H. Ludwig.

Die Chloride des Schwefels.

Nachdem L. Carius in einer früheren Abhandlung über die Chloride des Schwefels das Verhalten der nur Cl und S enthaltenden Verbindung gegen organische sauerstoffhaltige Körper festgestellt hatte, giebt er jetzt über das Verhalten des Chlorthionyls gegen Alkohole sicheren Aufschluss.

Lässt man Chlorthionyl $= Cl^2SO$ (d. i. schweflige Säure, OSO , in welcher 1 Vol. O durch 1 Vol. $Cl = 2$ At. Cl vertreten ist) auf vollkommen wasserfreien Alkohol einwirken, so werden Chlorwasserstoffgas und schweflig-saures Aethyl gebildet nach folgender Gleichung, in der $O = 16$, $C = 12$, $S = 32$ zu setzen ist:



Chlorthionyl Alkohol Salzsäure schweflig-saures Aethyl.

In analoger Weise entsteht bei der Einwirkung von Chlorthionyl auf Methylalkohol Chlorwasserstoffgas und

schwefligsaures Methyl, gleichzeitig aber wird noch eine andere Reaction beobachtet, welche ihre Erklärung findet durch die Gleichung:

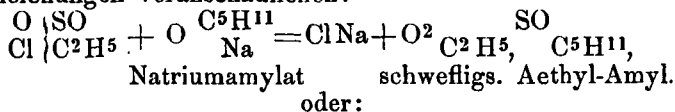


Chlorthio- Methyl- Salzsäure Chlor- Methylschweflige
nyl alkohol methyl Säure.

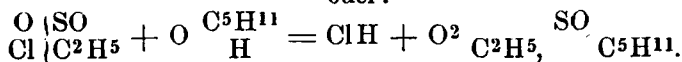
Chlorthionyl und Amylalkohol geben nur Chlorwasserstoffgas und schwefligsaures Amyl.

Auf diese Weise stellte Carius die Aether der schwefligen Säure dar. Um nun weiter die Doppeläther derselben Säure zu bilden, benutzte er einen Körper, den Gerhardt und Chancel durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf äthylschwefligsaures Salz erhalten und mit dem Namen „*Chlorure éthyl-sulfureux*“ = $\begin{array}{c} \text{O} \text{ SO} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \text{ C}^2\text{H}_5 \end{array}$

bezeichnet hatten. Bringt man diesen Körper mit Methylalkohol oder mit Amylalkohol zusammen und erhitzt, so entstehen zwar die Doppeläther, es treten aber gleichzeitig wegen der freiwerdenden Chlorwasserstoffsäure mehrere Nebenproducte auf. Doch gelingt die Darstellung der Doppeläther leicht, wenn man statt der Alkohole Natriummethylat und Natriumamylat anwendet, oder auch mit den Alkoholen selbst, wenn man die Reaction nicht in verschlossenen Röhren vor sich gehen lässt, sondern *Chlorure éthyl-sulfureux* und Alkohol in unverschlossenen Gefässen mehrere Stunden täglich bis zum Kochen erwärmt. In letzterem Falle dauert dann der Versuch sechs bis acht Tage und der Apparat muss so beschaffen sein, dass die entweichenden Dämpfe condensirt werden und in das Gefäss zurückfließen. Die Entstehungsweise der Doppeläther lassen sich durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

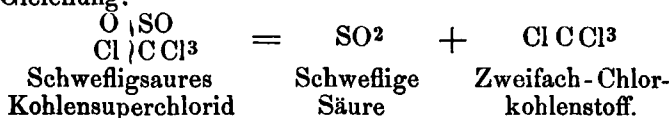


oder:



Ein anderer Weg, zur Darstellung der Doppeläther der schwefligen Säure mittelst eines Körpers, der durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff gebildet und von Kolbe schwefligsaures Kohlensuperchlorid genannt wird, führte zu keinem sicheren Resultate. Beim Erhitzen dieses Körpers mit wasserfreiem Aethylalkohol

nämlich werden Producte erhalten, die grösstentheils durch Zersetzung des Körpers für sich und ohne Theilnahme der Elemente des Alkohols entstanden sind nach der Gleichung:



Die Existenz der schwefligsauren Aether unterstützt wesentlich die Annahme des Radicals SO in der schwefligen Säure, welches dann in dieser Gruppe genau dieselbe Rolle übernimmt, wie das Radical SO in der Kohlensäuregruppe und das Radical SO² in der Gruppe der Schwefelsäure, und welches ebenso wie die beiden letzteren Radicale zweiatomig, d. h. 2 Atomen Wasserstoff äquivalent ist. Hiernach würde die rationelle Schreib-

weise der schwefligen Säure O,SO sein. (*Ann. der Chem. u. Pharm.* XXXV. 93—113.) G.

Der Saponit oder Seifenstein von Plombières

besitzt nach Nicklès folgende Zusammensetzung:

18,45	Procent	Thonerde
40,61	"	Kieselerde
37,00	"	Wasser
3,53	"	schwefelsauren Kalk (darin 1,40 Kalk)
0,41	"	Talkerde, Eisenoxyd, Kali, Chloride, Verlust.
100,00		

Nach Abzug der unwesentlichen Beimengungen ist die Formel desselben $\text{Al}^2\text{O}^3, 3 \text{SiO}^3 + 12 \text{HO}$.

Bei 100° C getrocknet, verliert das Mineral 22 Proc. Wasser; beim Glühen das übrige. Der Saponit ist bald weiss, bald blau marmorirt, wie Marseiller Seife; er lässt sich mit dem Fingernagel schaben, fühlt sich seifenartig an und vertheilt sich im Wasser.

Er ist unlöslich in kalter concentrirter Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Mineral in der Hitze, Kieselerde wird abgeschieden, die Basen gehen in Lösung über.

Der Saponit findet sich gewöhnlich im *Detritus* von phorphyrartigem Granit und ist dann mit einem bräunlichen Pulver bedeckt. Oft enthält er Flussspathkrystalle eingeschlossen. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Ser. Mai 1859. Tom. LVI. pag. 46—50). Dr. H. Ludwig.