

ist, d. h. etwas mehr Wasser enthält, als der Formel entspricht, eine nur in geringem Grade abweichende Lösungswärme. Ich liess deshalb das Salz in trockener Luft verwittern; zwei Produkte zeigten dann einen Wassergehalt von 6.08 und 5.87 Mol. Wasser; ferner trennte ich frisch erhaltene Krystalle von der Mutterlauge durch Abtropfen derselben und Pressen zwischen Filtrirpapier; diese Krystalle waren demnach schwach feucht und enthielten 7.56 Mol. Wasser. Die Lösungswärme aller drei Proben wurde dann gemessen und mit derjenigen des oben untersuchten Salzes verglichen. Die Lösungswärme war für Salz mit

7.56 Mol.	7.18 Mol.	6.08 Mol.	5.87 Mol. Wasser.
— 7040 C.	— 6850 C.	— 5570 C.	— 5180 C.

Während das normale Salz eine Lösungswärme von — 6850 C. besitzt, wird diese für das verwitterte Salz nur 1280—1670c negativ, während das feuchte Salz eine nur um  $2\frac{1}{2}$  pCt. stärker negative Lösungswärme als das trockene zeigte. Es ist demnach zweifellos, dass das Jodbarium unter normalen Umständen als  $Ba J_2 + 7 H_2 O$  herauskrystallisirt, und dass die Existenz eines krystallisirten Salzes mit geringerem Wassergehalt als problematisch zu betrachten ist.

Kopenhagen, Univ.-Laborat., Juni 1877.

### 350. Karl Heumann: Einwirkung der Haloidalkalien auf Silber-Ultramarin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die mir soeben zugegangene Mittheilung des Hr. Jul. Philipp über „die Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin“ im letzten Heft der „Berichte“, nöthigt mich zu der Bemerkung, dass ich schon seit einiger Zeit unter Anderem mit dem Studium gerade derjenigen Reactionen beschäftigt bin, welche das von mir aufgefundene, rein gelbe Silber-Ultramarin gegen Chlor- Brom- und Jodalkalien zeigt. Specielle Veranlassung zu diesen Versuchen war die bestimmte Erwartung, dass es durch eine theilweise Umsetzung gelingen möchte, die der reinen Ultramarinverbindung wahrscheinlich anhaftenden fremden Stoffe (welche durchaus nicht nur Silbersilicat sein dürften, wie Hr. Philipp annimmt) abzuscheiden, resp. sie auf analytischem Wege von der Gesamtzusammensetzung in Abzug bringen zu können.

Ich benutzte das in früher angegebener Weise gereinigte Silber-Ultramarin, welches mit dem von Hrn. Philipp erwähnten schmutzig gelbgrünen Rohprodukt nicht verwechselt werden darf. Um mir das Recht zu wahren, die von mir eingeschlagene Richtung bezüglich der Reactionen des Silber-Ultramarins mit Ruhe verfolgen zu können, sehe ich mich veranlasst, obwohl sonst kein Freund derartiger Notizen.

X/II/5

jetzt schon mitzuthellen, dass es mir gelungen ist durch jene Reactionen auf trockenem wie auf nassem Weg Ultramarine darzustellen, welche Kalium, Natrium, Lithium etc. an Stelle des Silbers enthalten und eine blaue oder grüne Farbe besitzen.

Die Wirkung der Chloralkalien ist eine verschiedene, je nachdem das Kochen des Silber-Ultramarins mit ihren Lösungen in offenen oder geschlossenen Gefässen ausgeführt wird, oder wenn man die Umsetzung auf trockenem Weg, durch Schmelzen, bewerkstelligt. In allen Fällen tritt Silber aus. Brom- und Jodalkalien reagiren leichter wie die Chloride und liefern Produkte von reinerer Farbe. Beim Kochen in offenen Gefässen hinterbleibt bei Anwendung von NaCl oder KCl zunächst Chlorsilber und anscheinend unverändertes Silber-Ultramarin; beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren oder beim Schmelzen mit trocknen Haloidalkalien entstehen sofort grüne oder blaue Substitutionsprodukte, Chlorthiumlösung wirkt sogar schon in der Kälte auf solche Weise.

Den Verlauf aller dieser Reactionen verfolge ich auch weiterhin Schritt für Schritt durch die Analyse.

Darmstadt, 11. Juli 1877.

Laboratorium des Polytechnikums.

### 351. Peter Claesson: Ueber die Einwirkung von Rhodankalium auf Verbindungen der Monochloressigsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. März 1876 vom Verfasser.)

(Eingegangen am 13. Juli 1877.)

#### I. Ueber Rhodanessigsäure.

Heintz<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chlor-essigäther einen Körper bekommen, den er Sulfoeyanessigäther nannte. Aus diesem Aether konnte er jedoch durch Einwirkung der Alkalien keine Salze der Sulfoeyanessigsäure erhalten. Er fand aber, dass Säuren, namentlich Salzsäure, den Aether leicht lösten. Hierdurch erhielt er eine gut krystallisirte Säure, welche er den Analysen zufolge als Sulfoeyanessigsäure ansah. In der Mutterlauge waren noch zwei andere Säuren. Zugleich zeigte er, dass bei Destillation der Sulfoeyanessigäther in der Retorte ein Körper mit derselben Zusammensetzung wie diese zurückbleibt, der aber fest war. Er nannte diesen Körper Pseudosulfoeyanessigäther.

Wie ich im Folgenden zeigen will, ist Heintz's Sulfoeyanessigsäure identisch mit Volhard's<sup>2)</sup> Senfölessigsäure, und sein Pseudosulfoeyanessigäther eine polymere Form des Sulfoeyanessigäthers.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 136, 22.

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chemie 1874, 6.