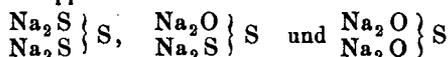


läufig spricht nur das gegen diese Annahme, dass bei dem Grünmachen von Blau so gar kein Na_2S aufgenommen wird.

Von Interesse wäre es nun, zu untersuchen, ob man nicht die hypothetischen Gruppen



auch als isolirbare Substanzen darstellen können wird. Der Verfasser wird fortfahren, zu ihrer Erlangung Versuche anzustellen, doch stellt er aus praktischen Gründen die Aufsuchung derselben frei. Ebenso giebt er die Untersuchung der Metallultramarine nach seiner Methode frei¹⁾.

Dagegen behält sich der Verfasser vollständig die Untersuchung der kieselreichen blauen, violetten und rothen Ultramarine auf dem von ihm angebahnten Wege vor. Er wird auch hier in der bisherigen Weise vorgehen, wenn er bei den Ultramarinfabrikanten ein ebenso offenes Entgegenkommen findet.

Iserlohn, 19. August 1878.

Nach der im 1. und 2. Juliheft von Dinger's Polyt. Journ. veröffentlichten Arbeit von Knapp und Ebell über Ultramarin haben dieselben schon vor 3 Jahren gefunden, dass grünes Ultramarin durch SO_3 oder durch Schmelzen mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ blau gemacht werden kann. Ich habe vollständig unabhängig davon dieselbe Reaction im Mai und Juni d. J. gefunden und verfolgt, während mir die Publikation von Knapp und Ebell erst gestern bekannt geworden ist. Der Theil II meiner Arbeit mag daher als ein Beitrag zu der Knapp und Ebell'schen Reaction betrachtet werden.

A. L.

Pasewalk, 11. September 1878.

512. R. Fassbender: Ueber Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen und das Verhalten von Gyps in einigen gesättigten Salzlösungen.

(Eingegangen am 25. September.)

Im Jahrgang 1876 dieser Berichte (S. 1360) habe ich eine Analyse mitgetheilt, aus welcher ich auf die Existenz eines Salzes $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ geschlossen habe. Ein solches Salz existirt nicht. Der auf früher beschriebene Weise durch Eintragen von festem Kaliumsulfat in eine mit Gyps und Chlorkalium gesättigte Lösung erhaltene Niederschlag erwies sich bei weiteren Untersuchungen als ein Gemenge von Calcium-Kaliumsulfat mit wechselnden Mengen

¹⁾ Man betrachte einmal das Unger-Philipp-Heumann'sche Silberultramarin in der Art des Verfassers.

von Chlorkalium. Ich gebe hier die Analyse eines Salzgemenges, das, in grösserer Menge bei 16° erhalten, in geschlossener Flasche mit der Lösung bis zu 30° erwärmt und bei dieser Temperatur abfiltrirt wurde.

Glühverlust	5.36 pCt.
Ca	10.19 -
K	27.04 -
SO ₄	54.15 -
Cl	3.83 -

Es ist Calcium-Kaliumsulfat mit 8 pCt. beigemengtem Chlorkalium. Unter denselben Umständen werden die nach dem Typus des Calcium-Kaliumsulfats zusammengesetzten Salze nicht zersetzt. Da möglicher Weise das supponirte Calcium-Kaliumsulfat-Kaliumchlorid bei dieser Behandlung hätte zersetzt werden können, so wurde eine grössere Menge des betreffenden Salzes mit kalt gesättigter Chlorkaliumlösung, welche zugleich mit Gyps gesättigt war, in geschlossener Flasche behandelt, die Temperatur des Ganzen auf etwa 3° gebracht und nach längerem Stehen bei dieser Temperatur filtrirt. Auch hier resultirte ein Salz mit einem Chlorkaliumgehalt von 7—8 pCt. Unter diesen Umständen ist sicherlich nicht an eine Zersetzung des Salzes $\text{Ca SO}_4, \text{K}_2 \text{SO}_4, 2 \text{KCl} + \text{H}_2 \text{O}$ zu denken.

Bemerkenswerth bei dem Chlorkalium ist die Hartnäckigkeit, mit welcher dasselbe von dem Calcium-Kaliumsulfat zurückgehalten wird; es stimmt in dieser Beziehung mit dem Kaliumnitrat (vergl. meine oben citirten früheren Mittheilungen) und wahrscheinlich allen Kalisalzen überein. Die Beobachtung von Struve, dass durch die Einwirkung von Chlorkalium auf Gyps Calcium-Kaliumsulfat entsteht, wird durch meine Versuche bestätigt.

Ausser dem von mir früher (Diese Berichte IX, 1360) erwähnten Doppelsalze $\text{Ca SO}_4, (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + \text{aq}$ existirt noch ein Salz $\text{Ca SO}_4, (\text{K}, \text{NH}_4) \text{SO}_4 + \text{aq}$. Dieses Salz bildet sich unter verschiedenen Umständen. Man sättigt eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfat (gesättigte Lösung mit dem halben bis gleichen Volum Wasser verdünnt) mit Gyps und trägt Kaliumsulfat in einigem Ueberschuss ein. Man operirt zweckmässig mit erwärmten Lösungen, beim Erkalten scheidet sich das Salz ab. Eine Analyse desselben ergab:

Ca	13.03 pCt.
K	11.46 -
NH ₄	6.54 -
SO ₄	62.09 -

Das Salz enthält nahezu äquivalente Mengen von Kalium und Ammonium, die obige Formel verlangt 12.7 pCt. Kalium und 5.8 pCt. Ammonium. Dasselbe Salz entsteht ferner durch Digestion des Salzes $\text{Ca SO}_4, \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{aq}$ mit concentrirter Lösung von Ammonium-

sulfat; endlich durch Digestion von Gyps mit Lösungen von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat (von letzterem ist ein grosser Ueberschuss zu nehmen). Auf das letztere Verhalten möchte sich ein Verfahren gründen lassen, um aus unreinen Materialien Produkte von ziemlich constantem Ammoniak- und Kaligehalte im Grossen zu bereiten.

Die den obigen Salzen analogen Natriumsalze scheinen nicht zu existiren; wenigstens sind alle meine Bemühungen, dieselben zu erhalten, gescheitert, obwohl die Versuche auf die mannigfaltigste Weise variirt wurden.

In der That werden die oben erwähnten Doppelsalze durch gesättigte Lösungen von Natriumsulfat unter Abscheidung von krystallisiertem Gyps zersetzt, wie sich leicht unter dem Mikroskop verfolgen lässt. Eben so verhalten sich gesättigte Lösungen von Chlornatrium, Chlorammonium, Ammoniumnitrat und Natriumnitrat. Um eine Lösung von Gyps zu verhüten, wurden bei diesen Versuchen die mit Gyps gesättigten Lösungen dieser Salze benutzt. Bei der Abscheidung durch Chlornatriumlösung wurden die charakteristischen Zwillingkrystalle des Gypses beobachtet.

Wird in einer mit Gyps gesättigten Salzlösung durch Eintragen und Lösen eines andern Salzes (Calciumsulfat und Magnesiumsulfat eignen sich am besten) die Löslichkeit des Calciumsulfats verringert, so wird bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur stets Gyps gefällt; niemals wurde unter diesen Umständen bei meinen Versuchen eine Fällung von Anhydrit wahrgenommen. Anders verhalten sich kochende Salzlösungen, aus welchen unter diesen Umständen Anhydrit gefällt wird. Am leichtesten und schönsten gelingt dieser Versuch mit einer mit Kochsalz und Gyps gesättigten Lösung und mit Magnesiumsulfat. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Gyps erhalten, aus der kochenden Lösung fällt Anhydrit, beide in deutlichen, mikroskopischen Krystallen, welche unter dem Mikroskop sehr leicht zu unterscheiden sind. Der so erhaltene, mit etwas Chlornatrium verunreinigte Anhydrit ergab, nachdem derselbe zwischen Filtrirpapier wiederholt stark ausgepresst war, einen Glühverlust von $\frac{1}{2}$ pCt.

513. Th. Friederici: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Metanitroparatrichloracetylolid und Metanitroparavalerylolid.

[Auszug aus des Verf. Inaug-Dissert. Göttingen.]

(Eingegangen am 7. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da Metanitroparaacetylolid nach Versuchen Hobreckers¹⁾ bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine Anhydrobase von der Zusammensetzung

¹⁾ Diese Berichte V, 920.