zelne derselben müssen nur desshalb verdoppelt werden, weil sie Krystallwasser $= H_4^3 O_2^2$ enthalten.

Meinerseits bin ich, was ich natürlich nur nach und nach entwickeln kann, zu der bemerkenswerthen und folgenreichen Thatsache gelangt, die ich, um Datum zu nehmen, schon hier aussprechen muss:

Die Salze haben die einfachste Volumconstitution. Ihre Volummoleküle sind fast immer einatomig, nur selten, und wie es scheint, höchstens zweiatomig, letzteres z. B. beim Eisenspath, Kalkspath und Natriumsalpeter.

Karlsruhe, 12. November 1878.

Correspondenzen.

 A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 194, 1) veröffentlicht Hr. Reinh. Hoffmann eine interessante Abhandlung über Ultramarin. Hr. Hoffmann nimmt an, dass das sogenannte weisse Ultramarin eine Verbindung von Natriumalumiumsilicat ist, in welchem ein Theil des Sauerstoffsd urch Schwefel ersetzt ist, und geht bei der Entwickelung der Formeln von einem dem Kaolin entsprechenden Silicat aus:

 $\begin{array}{c} \text{Silicat:} \ \ H_4 \, \text{Al}_2 \, \text{Si}_2 \, \text{O}_9 \ \ \text{oder} \ \ H_2 \, \text{Al}_2 \, \text{Si}_2 \, \text{O}_8 + H_2 \, \text{O} \\ \text{weisses Ultramarin:} \ \ \text{Na}_4 \, \text{Al}_2 \, \text{Si}_2 \, \text{O}_8 \, \text{S} \ \ \text{oder} \ \ \text{Na}_2 \, \text{Al}_2 \, \text{Si}_2 \, \text{O}_8 + \text{Na}_2 \, \text{S}. \end{array}$

Der Uebergang des weissen Ultramarins in blaues findet in ähnlicher Weise statt, wie der des Na₂S in ein Polysulfuret:

$$\frac{4\left(\mathrm{Na_2\,Al_2\,Si_2\,O_8}+\mathrm{Na_2S}\right)}{\mathrm{Na_{16}\,Al_8\,Si_8\,O_{32}\,S_4}}-\mathrm{Na_{6}} = \frac{4\,\mathrm{Na_2\,Al_2\,Si_2\,O_8}+\mathrm{Na_2\,S_4}}{\mathrm{Na_{10}\,Al_8\,Si_8\,O_{32}\,S_4}},$$
 so dass der Uebergang bei Ausschluss aller nebenher laufenden Zersetzungen nur auf einem Austritt von Natrium beruhe. Obige Formel gilt für die kieselarmen Ultramarine. Die kieselreichen leiten sich von einem Silicat $\mathrm{H_6\,Al_2\,Si_3\,O_{12}}$ ab:

weisses Ultramarin: $Na_6Al_2Si_3O_{10}S_2 = Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S$.

Dieses weisse Ultramarin ist bis jetzt unbekanut. Der Uebergang des weissen Ultramarins in blaues beruht ebenfalls schliesslich in einer Entziehung von Natrium:

$$\frac{2\left(\text{Na}_{2} \, \text{Al}_{2} \, \text{Si}_{3} \, \text{O}_{10} + 2 \, \text{Na}_{2} \, \text{S}\right)}{\text{Na}_{12} \, \text{Al}_{4} \, \text{Si}_{6} \, \text{O}_{20} \, \text{S}_{4}} - \, \text{Na}_{6} \, = \, \frac{2 \, \text{Na}_{2} \, \text{Al}_{2} \, \text{Si}_{3} \, \text{O}_{10} + \text{Na}_{2} \, \text{S}_{4}}{\text{Na}_{6} \, \text{Al}_{4} \, \text{Si}_{6} \, \text{O}_{20} \, \text{S}_{4}}$$
weisses Ultramarin

blaues Ultramarin

Daran schliessen sich nun noch das rothe und das gelbe Ultramarin an. Das rothe würde entstehen, indem aus 5 Mol. des blauen 2 Na austreten:

$$5(2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + \text{Na}_2\text{S}_4) - \text{Na}_2 = 2(5\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + 2\text{Na}_2\text{S}_4)$$
blaues Ultramarin
rothes Ultramarin

Das gelbe Ultramarin endlich würde sich bilden, indem ein Schwefelatom austritt und dafür vier Sauerstoffatome eintreten; seine Formel würde demnach sein:

$$(2Na_2Al_2Si_3O_{10} + Na_2S_4) - S + 4O = 2Na_2Al_2Si_3O_{10} + Na_2S_3O_4$$

blaues Ultramarin

oder $\operatorname{Na}_{6}\operatorname{Al}_{4}\operatorname{Si}_{6}\operatorname{O}_{24}\operatorname{S}_{3}$.

Hr. H. Long hat die Versuche von M. Hermann, welcher gefunden hatte, dass durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf Bromoform stets Kohlenoxyd und Aethylen im Verhältniss von 3:1 entstehen, wiederholt, und die Angaben von Hermann selbst bei Anwendung wechselnder Mengen von Kalilauge vollkommen bestätigt gefunden.

Hr. Th. Salzer macht weitere Mittheilungen über Unterphosphorsäure und deren Salze. Die Unterphosphorsäure entsteht bekanntlich neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors. Die Bildung der Unterphosphorsäure wird sehr gefördert, wenn man eine grössere Menge Phosphor in demselben Raume der Einwirkung der Luft bei Gegenwart von Wasser aussetzt.

Das neutrale Natriumsalz Na $_4$ P $_2$ O $_6$ + 10H $_2$ O bildet schöne, monosymmetrische Krystalle; es ist erst in 50 Th. kaltem Wasser löslich. Das tertiäre Salz Na $_3$ HP $_2$ O $_6$ + 9H $_2$ O entsteht beim theilweisen Neutralisiren der Säure mit Soda und bildet monosymmetrische, tafelförmige Krystalle.

Das saure Kaliumsalz $K_2 H_2 P_2 O_6 + H_2 O$ bildet rhombische Krystalle, die in 2 Th. Wasser, nicht in Weingeist löslich sind.

Das neutrale Kaliumsalz konnte nicht frei von Carbonat erhalten werden. In einer Auflösung von Lithiumcarbonat erzeugt die Unterphosphorsäure einen krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser sehr schwer, leicht in überschüssiger Unterphosphorsäure löslich ist.

Das neutrale Ammoniumsalz (NH₄)₄P₂O₆ + H₂O bildet leicht verwitternde Krystalle, die in 30 Th. Wasser sich lösen und an der Luft Ammoniak verlieren. Bei anhaltendem Kochen seiner wässerigen Lösung verwandelt es sich, indem die Lösung allmählig saure Reaction annimmt, in das secundäre Salz (NH₄)₂H₂P₂O₆, welches in dem sauren Kaliumsalz isomorphen Nadeln krystallisirt.

Das neutrale Barytsalz Ba₂ P₂ O₆ wird aus dem Natriumsalz durch Fällen mit Chlorbarium erhalten. Es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Essigsäure und geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in phosphorsauren Baryt über. Durch Auflösen dieses Salzes in Unterphosphorsäure und Verdunstenlassen der Lösung

erhält man das saure Salz Ba $H_2P_2O_6 + 2H_2O$ in monosymmetrischen Krystallen, die in etwa 1000 Th. kaltem Wasser sich lösen. Beim Erhitzen trübt sich die Lösung durch Abscheidung des neutralen Salzes. Es wird erst bei 140^0 wasserfrei. Das neutrale Calciumsalz $Ca_2P_2O_6 + 2H_2O$ ist ein gelatinöser Niederschlag, der schnell körnig und dicht, jedoch nicht krystallinisch wird. Es wird erst bei 200^0 , wobei schon theilweise Oxydation eintritt, wasserfrei. Das saure Calciumsalz konnte nicht in fester Form erhalten werden.

Hr. Fr. Mohr macht Vorschläge über den Stoff zu Urmaassen. Er empfiehlt als Meterstab den schwarzen Marmor, der 110 cm lang, 20 cm breit und hoch sein sollte, um durch sein Gewicht gegen Zerbrechen und zu rasche Ausdehnung geschützt zu sein. Als Stoff für Präcisionsgewichte empfiehlt er Glas.

Hr. W. Heintz hat durch Kochen von Vanillin mit saurem oxalsauren Diacetonamin das oxalsaure Vanillodiacetonamin

$$C_{30} H_{40} N_2 O_{10} = C_2 H_2 O_4 \cdot 2 C_{14} H_{19} NO_3$$

dargestellt. Es ist in Wasser sehr schwer, noch weniger in Weingeist und Aether löslich. Beim Erhitzen schmilzt es unter Bräunung. Die freie Base, mittelst Natriumcarbonat aus dem Oxalat dargestellt, ist eine intensiv gelbe, amorphe Masse. Das Sulfat, aus dem Oxalat mittelst Calciumsulfat dargestellt, krystallisirt in kleinen, zarten Blättchen und ist ziemlich leicht in kochendem Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Das Chlorhydrat wurde als weisses Pulver erhalten. Das Platinsalz ist ein braunrother, klebriger Niederschlag. Das Nitrat bildet kleine, farblose Krystalle.

Hr. Ph. Schreiner beschreibt eine von ihm im thierischen Organismus aufgefundene, neue Base, die wegen der fast völligen Unlöslichkeit ihres Phosphats in kaltem Wasser zuweilen als solches in Krystallen sich abscheidet und namentlich bei Leukämie an verschiedenen Stellen des Organismus häufig beobachtet, aber theils als Tyrosin, theils als eiweissartige Substanz, theils als Mucin angesprochen worden war. Hr. Schreiner hat die Base mit Hilfe von Phosphorwolframsäure aus Milz, Leber, Blut, Lunge von Rindern und leukämischen Menschen isolirt. Die freie Base krystallisirt in wawellitähnlichen Formen, ist leicht zerfliesslich und zieht mit Begierde Kohlensäure an. Ihr Chlorhydrat, dem nach der Analyse die empirische Zusammensetzung C2H5N.HCl zukommt, bildet büschelförmig vereinigte Prismen, die sehr leicht in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Das Platinsalz bildet grosse, prismatische Krystalle. Das Golddoppelsalz ist sehr leicht zersetzlich. Das Phosphat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit und seine Krystallisationsfähigkeit aus.

Hr. E. v. Sommaruga beschreibt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin ausführlich (vergl. Ber. XI, 1082), endlich Hr. C. Zulkowsky seine Untersuchungen über das Corallin (vergl. Ber. XI, 391 und 1426).

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Heft 4) be schreibt Hr. W. Hempel eine Methode, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig in der Elementaranalyse zu bestimmen. Die Methode beruht darauf, dass man im luftleeren Raum die Verbrennung ausführt und Hr. Hempel benutzt zum Evacuiren des Apparates die in chemischen Kreisen wenig bekannte, sehr zweckmässige Quecksilberluftpumpe von Töpler, die er eingehend beschreibt. Eine so ausgeführte Verbrennung soll nicht mehr Zeit erfordern, als eine gewöhnliche volumetrische Stickstoff bestimmung, und es ist diese Methode von besonderem Werth für die Analyse explosiver Verbindungen.

- Hr. V. Wartha giebt eine vorläufige Mittheilung über eine eingehende Analyse des Zsadanyer Meteoriten. Hr. Wartha hat die Thatsache, dass Gase in demselben nicht enthalten seien, in der Weise ermittelt, dass er ein Stück in einer luftleer gemachten Röhre, durch die er den elektrischen Funken schlagen lassen konnte, um das dadurch erzeugte Gasspectrum zu beobachten, sehr stark erhitzte. Nur ein schwaches Wasserstoffgasspectrum war zu bemerken. Das Aeussere des Steins änderte sich nicht und es konnte daber auch der in dem Stein an Eisen gebundene Schwesel nicht als Schweselkies, sondern nur als Troilit (FeS) vorhanden sein, was ausserdem noch durch Kaliumbisulfat, welches Schweselwasserstoffentwickelung veranlasste, bestätigt wurde.
- Hr. J. M. Eder hat die Methode von A. Wagner zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser (Glühen des Rückstandes mit Soda und Chromoxyd und Berechnung der Salpetersäure aus der Menge der entstandenen Chromsäure) bei Gegenwart organischer Substanzen auf ihre Genauigkeit geprüft. Die organischen Substanzen wurden natürlich mit Kaliumpermanganat zerstört. Er hat gefunden, dass man nach dieser Methode nahezu dieselben Resultate erhält, wie nach der Methode von Tiemann (Ber. XI, 920). Dagegen dürfte sie keine verlässlichen Zahlen liefern bei der Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche sehr reich an organischen Substanzen sind, wie bei Pflanzenextracten etc., da es bei denselben kaum gelingt, die organischen Substanzen so vollständig zu zerstören, dass der Trockenrückstand nicht mehr das entstandene Natriumehromat zu Chromoxyd reducirte.
- Hr. Fr. Weyl giebt einige ergänzende Notizen zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers mittelst Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung.
- Hr. Bornträger theilt eine bequeme Methode zur Einäscherung von Mehl mit, welche darin besteht, dass man das Mehl mit der

gleichen Menge Ammoniumnitrat vermischt und die Masse anzündet. In 15 — 20 Minuten soll das Mehl völlig weiss gebrannt sein. Ein Aschenverlust tritt bei vorsichtigem Operiren nicht ein.

532. H. Schiff, aus Turin, 4. November 1878.

In einigen Bemerkungen über Cymol und über Cuminsäurederivate macht E. Paternò (Gazz. chim.) auf früher gemeinschaftlich mit Spica ausgeführte Arbeiten aufmerksam und stellt Belege zusammen dafür, dass die Cuminverbindungen als Isopropylderivate aufzufassen seien. Die Identität sämmtlicher bis jetzt bekannter Cymole sei noch nicht hinlänglich erwiesen, und namentlich für Cymol aus Kümmelöl, aus Cuminalkohol und aus Terpentinöl seien die Derivate noch vergleichend zu studiren. — Im Natriumcymolsulfat hat Paternò constant nur $3\,H_2\,O$ gefunden. Das von Jacobsen beschriebene Salz mit $5\,H_2\,O$ sei nicht völlig trocken gewesen.

L. Cresti (Gazz. chim.) beschreibt einen Thermoregulator für Luftbäder, welcher, auf bekannten Principien beruhend, sich in der Form von anderen derartigen Apparaten unterscheidet. Ein grösserer, gläserner Hohlkörper, welcher in das Luftbad eingeschoben wird, dient als empfindliches Luftthermometer und regulirt ausserhalb des Luftbades eine Vorrichtung für Gaszufluss, welche ähnlich der bekannten Bunsen'schen construirt ist. Eine gut ausgeführte Zeichnung ist beigegeben.

E. Paternò und G. Mazzara (Gazz. chim.) haben das Benzylkresol

$$C_{6}H_{3}$$
 $\left\{ egin{array}{c} CH_{2} & . & . & . & . \\ CH_{3} & . & . & . \\ OH & . & . \end{array} \right.$

erhalten, indem sie gleiche Theile von Parakresol und Benzylchlorür, in Gegenwart von Zinkspähnen, aufeinander einwirken liessen. Bei Atmosphärendruck destillirt, zersetzt es sich, aber bei 40mm Druck geht es bei 240° über und stellt dann ein gelbliches Oel dar, welches auch bei — 20° nicht erstarrt. Es hat schwachen Phenolgeruch und ist kaum in Wasser löslich. — Das Acetylderivat, mittelst Chloracetyl bereitet, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 40mm Druck bei 245° siedet. Das Benzylkresol führt, bei 135—140° mit Natrium und Kohlensäure behandelt, zu einer Benzylkresotinsäure

$$\mathbf{C_6\,H_2} \left\{ \begin{matrix} \mathbf{CH_2\,.\,C_6\,H_5} \\ \mathbf{CH_3} \\ \mathbf{O\,H^3} \\ \mathbf{C\,O\,.\,O\,H} \end{matrix} \right.,$$

welche in kleinen, bei 164-1660 schmelzenden Nadeln krystallisirt. Zugleich scheint etwas Kresotinsäure zu entstehen.