

# Referate.

---

## Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Die spezifische Wärme des Wassers** von A. W. Velten (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XXI, 31). Verfasser hat in Prof. Wüllner's Laboratorium die Frage nach der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur der Entscheidung wesentlich näher gebracht. Seine Versuche sind theils nach der Mischungsmethode, theils mit dem Eis calorimeter angestellt. Sie bestätigen, was nach früheren Beobachtungen bereits sehr wahrscheinlich war, dass die spezifische Wärme des Wassers nicht stetig mit steigender Temperatur wächst. Die Veränderlichkeit scheint aber noch weniger regelmässig zu sein, als man bisher geglaubt hat. Zwischen 0 und 7.31° hat sich (mit dem Eis calorimeter) die grösste mittlere spezifische Wärme ergeben, die überhaupt für ein Temperaturintervall beobachtet wurde; zwischen 7.31 und 10.87° fand sich dieselbe um mehr als 3 pCt. kleiner; sie wächst alsdann (von 5° an nach den Mischungsversuchen), und erreicht in der Nähe von 20° ein Maximum, weiter ein Minimum gegen 40°, und ein zweites Maximum gegen 100°. Horstmann.

**Ueber die spezifische Wärme des Wasserstoffs** von T. Stacewicz (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* XXIII, 33). Verfasser führt verschiedene Berechnungen mit der spezifischen Wärme und der Dichte von Elementen und Verbindungen aus, welche ihn zu dem Schlusse bringen, dass »Magnetismus, Elektrizität, Wärme und Licht nichts anderes als verdünnter Wasserstoff seien«. Horstmann.

**Ueber die Bildungswärme der löslichen Fluoride und das Gesetz der thermischen Constanten der Substitution** von D. Tomasi (*Compt. rend.* XCVIII, 44). Verfasser zeigt, dass die von Guntz (*diese Berichte* XVII, 2) bestimmten Bildungswärmen löslicher Fluoride mit seinem Gesetze (*diese Berichte* XVI, 2355) übereinstimmen. Horstmann.

**Ueber die Bildungswärme der Fluoride** von Berthelot (*Compt. rend.* XCVIII, 61). Verfasser weist in sehr scharfer und schlagender Weise die Ansprüche von Tomasi (vergl. das vorangehende Referat) zurück, indem er nochmals (vergl. *diese Berichte* XV, 2355 und XVI, 1093) zeigt, dass dessen »Gesetz der thermischen Constanten der Substitution« schon vor 30 Jahren von Andrews und Favre und Silbermann ausgesprochen worden sei, soweit es überhaupt den umfassenderen späteren Beobachtungen gegenüber aufrecht erhalten werden kann.

Horstmann.

**Bestimmung der Verbrennungswärme einiger Ketone und zweier Aether der Kohlensäure** von W. Louguinine (*Compt. rend.* XCVIII, 94). Verfasser findet die Verbrennungswärme für je ein Molekulargewicht von:

Diäthylketon . . . . .	$C_5H_{10}O$	736.9 Cal.
Dipropylketon . . . . .	$C_7H_{14}O$	1053.9 »
Diisopropylketon . . . . .	$C_7H_{14}O$	1045.7 »
Methylhexylketon . . . . .	$C_8H_{16}O$	1211.8 »
Dimethylcarbonat . . . . .	$C_3H_6O_3$	339.7 »
Diäthylcarbonat . . . . .	$C_5H_{10}O_3$	642.2 »

im flüssigen Zustande.

Horstmann.

**Ueber die Erscheinungen der Dissociation** von Isambert (*Compt. rend.* XCVIII, 97). Verfasser sucht eine einfache Theorie der Dissociation auf die Ergebnisse der Calorimetrie zu gründen, welche allein von den chemischen Erscheinungen Rechenschaft geben sollen. Er gelangt in dem Falle gasförmiger Zersetzungsprodukte zu denselben Beziehungen, die man schon auf anderen Wegen abgeleitet, und durch Versuche bestätigt hat. Die Entwicklungen sind dem Referenten jedoch aus der vorliegenden kurzen Mittheilung nicht verständlich geworden.

Horstmann.

**Umwandlung des Glyoxals in Glycolsäure** von de Forcrand (*Compt. rend.* XCVIII, 295). Verfasser hat Glyoxal  $C_2H_2O_2$  durch verdünnte Natronlauge in Glycolsäure resp. in Natriumglycolat übergeführt und den Wärmewerth dieser Reaktion = 16.89 Cal. gefunden. Daraus berechnet sich für die Aufnahme von Wasser, wenn freie feste Glycolsäure gebildet wird,  $(C_2H_2O_2, H_2O) = 6.05$  Cal. Früher schon wurde auf gleichem Wege die Umwandlung des mit Glyoxal isomeren Glycolids in Glycolsäure calorimetrisch untersucht (*diese Berichte* XVI, 1669). Die Vergleichung der gefundenen Wärmewerthe ergibt, dass die Umwandlung des Glyoxals in Glycolid 4.93 Cal. entwickeln würde.

Horstmann.

**Ueber die Bildungswärme der Quecksilberoxychloride** von G. André (*Compt. rend.* XCVIII, 298). Calorimetrische Versuche über die Bildungswärme einiger Oxychloride des Quecksilbers, die in derselben Weise angestellt sind, wie mit den ähnlichen Verbindungen des Bleis (*diese Berichte* XVII, Ref. 1). Die Ergebnisse sind nicht von besonderem Interesse.

Horstmann.

**Ueber das Antimonfluorür** von Guntz (*Compt. rend.* XCVIII, 300). Die Lösungswärme des Antimonfluorürs wächst mit der Verdünnung und beträgt im Maximum ( $\text{SbF}_3, \text{Aq}$ ) = 2.0 Cal. Die Auflösung in verdünnter Fluorwasserstoffsäure entwickelt kleine Wärmemengen. Fluorwasserstoff scheint darnach in der Lösung auf das Fluorür einzuwirken; doch konnte eine Doppelverbindung nicht isolirt werden. Beim Auflösen von Antimontrioxyd in einem Ueberschuss verdünnter Fluorwasserstoffsäure entwickeln sich 20.2 Cal. für ein  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in der prismatischen Modifikation. Die Lösung enthält das Fluorür, welches daraus bekanntlich krystallisirt erhalten werden kann. In thermischer wie in chemischer Beziehung steht demnach das Antimonfluorür im Gegensatz zu dem Chlorür, welches durch Wasser unter Wärmeentwicklung zersetzt wird. Aus den angeführten Zahlen berechnet sich der Wärmewerth der Umsetzung von gasförmigem Fluorwasserstoff mit Antimontrioxyd ( $\text{Sb}_2\text{O}_3, 6\text{HFl}$ ) = 87.0 Cal., wenn flüssiges Wasser entsteht.

Horstmann.

**Ueber die Transformationswärme des prismatischen Antimontrioxyds in die octaëdrische Modifikation** von Guntz (*Compt. rend.* XCVIII, 303). Die Auflösung des octaëdrischen Antimontrioxyds in einem Ueberschuss verdünnter Fluorwasserstoffsäure entwickelt nur 19.0 Cal. für ein  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , während das gewöhnliche prismatische Oxyd nach der vorangehenden Mittheilung 20.2 Cal. ergeben hatte. Der Unterschied von 1.2 Cal. stellt den Wärmewerth der Umwandlung der prismatischen in die octaëdrische Modifikation dar. Die prismatische Modifikation, welche die beständigere ist, hat kleineren Energieinhalt, wie in anderen ähnlichen Fällen.

Horstmann.

**Ueber Gleichgewicht in Salzlösungen** von W. W. J. Nicol (*Phil. Magaz.* [5] 17, 150—156). In Fortsetzung seiner früher (*diese Berichte* XVI, 952 und 2658) beschriebenen Versuche studirt Verfasser die doppelte Zersetzung zweier Salze an der Volumendifferenz zwischen ihren Lösungen vor und nach dem Vermischen. Die verglichenen Molekularvolumina sind nach der Formel  $(xm + 1800) : \delta$  berechnet, in welcher x die Zahl der Salzmoleküle (m) in Grammen, gelöst in 100  $\text{H}_2\text{O}$  = 1800, und  $\delta$  die Dichte der Lösung bedeutet. So ergiebt sich, um eine der Combinationen herauszugreifen:

[8\*]

	Molekular- Volumen	Summe	V = Beobachtetes Vo- lumen der Mischung
(1) für 5 NaNO <sub>3</sub> .	1955.37 (a)	} 3905.20 (A)	3904.10
5 KCl . . .	1949.84 (b)		
(2) für 5 NaCl . .	1897.64 (c)	} 3903.87 (B)	3903.50
5 KNO <sub>3</sub> . .	2006.23 (d)		

Bei den verschiedenen untersuchten Salzpaaren fand Verfasser V für (1) und (2) stets gleich, in keinem der untersuchten Fälle war  $A = B$ , und niemals, in nicht zu concentrirten Lösungen,  $V > A$  oder  $B$ . Ist  $V < A$  und  $A < B$ , so ist in der Lösung kein Salzgemisch von dem Molekularvolumen B, und wenn  $V < B < A$ , so ist kein Salzgemisch mit dem grösseren Molekularvolumen A vorhanden. Verfasser findet auf diese Weise, dass folgende Salzgemische  $5\text{NaNO}_3 + 5\text{KCl}$ ,  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NaNO}_3$ ,  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$  sich völlig, in starrer Lösung dagegen die folgenden:  $5\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{NaNO}_3$ ,  $5\text{NH}_4\text{Cl} + 5\text{KNO}_3$  unvollständig umsetzen. — Das Resumé ergibt: werden Salzlösungen vermischt, so zeigt sich das Bestreben, das System, welches den kleinsten Raum erfüllt, zu bilden (Zustand des stabilen Gleichgewichts); sind aber die Lösungen concentrirt oder ist aus irgend einer Ursache eines der vier Salze dem Sättigungspunkt nahe, so gilt obiger Satz nicht, sondern es entsteht eine gewisse Menge des schwerst (oder leichtest) löslichen Salzes, so dass alle 4 Salze in Lösung sind.

Gabriel.

**Ueber die Beobachtungen Spring's** von Ed. Jannettaz (*Bull. soc. chim.* 41, 114—117; vergl. *diese Berichte* XVII, 3). Die Frage, ob durch Druck Krystallisation hervorgerufen wird, bleibt unentschieden. Bezüglich der Frage, ob durch Druck Verbindungen gebildet werden können, ergibt sich folgendes: ein Gemisch von möglichst fein pulverisirtem Bismuth, Blei und Zinn zeigte nach der Zusammenpressung keine Andeutung einer Verbindung; eine Mischung von Schwefelblumen mit möglichst feinem Eisen- resp. Zink- resp. Kupfer- resp. Blei- resp. Bismuthpulver in solchen Verhältnissen, dass sich  $\text{FeS}$  resp.  $\text{ZnS}$  resp.  $\text{Cu}_2\text{S}$  resp.  $\text{PbS}$  resp.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bilden konnte, wies nach einer Pressung bei 8000 Atm. nur kleine Mengen (einige Tausendstel) von Sulfiden auf, deren Bildung vielleicht eher der bei der Pressung entwickelten Wärme, deren Menge mehreren Versuchen zufolge beträchtlich ist, zugeschrieben werden muss.

Gabriel.

**Notiz über die Entwicklung der schiefriigen Struktur in comprimierten Substanzen** von Ed. Jannettaz (*Bull. soc. chim.* 41,

117—119; vergl. Jannettaz, Neel und Clermont, *diese Berichte* XVI, 2659).

Gabriel.

**Untersuchungen über die Verbrennung des Diamanten** von C. Friedel (*Bull. soc. chim.* 41, 100—104). Zur Verbrennung diente sehr reines und sehr weisses Material, welches nur äusserst geringe Aschenmenge hinterliess. Bei zwei Verbrennungen im Sauerstoff (die Anordnung der Apparate ist im Original ausführlich beschrieben) ergab sich aus der gebildeten Kohlensäure das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 12.017 und 12.007 auf Sauerstoff = 16 bezogen. Die hinterbliebene Asche bestand aus kleinen, weissen, stellenweis bräunlichen und mit kleinen schwarzen Flecken behafteten Flocken, von denen einzelne vom Magneten angezogen werden; mehrere davon sind durchsichtig und einige der letzteren wirken auf polarisirtes Licht. — Einige der brasilianischen Diamanten zeigen tief grüne Flecken, welche beim Erhitzen (schon beim Siedepunkt des Cadmiums) unter Luftabschluss braun werden; andere zeigen nahe der Oberfläche schwarze Flecken; wenn man letztere blosslegt und der Löthrohrflamme aussetzt, verschwinden sie sofort; sie scheinen aus einer kohligten Masse zu bestehen.

Gabriel.

**Ueber die Entwicklung der perlmutterartigen Krystalle des Schwefels** von D. Gernez (*Compt. rend.* 98, 144). Verfasser, welcher vor Kurzem eine dritte Krystallform des Schwefels (sehr dünne, lange, perlmutterglänzende Blättchen) kennen gelehrt hat, gibt in der vorliegenden Abhandlung die Schnelligkeit an, mit welcher der Schwefel in prismatischer oder octaëdrischer Form aus klar geschmolzener Flüssigkeit und aus einer solchen, in welcher zum Theil diese Stäbchen bereits sich abgeschieden haben, krystallisirt.

Pinner.

**Bestimmung des Aequivalentgewichts des Chroms mittelst dessen Sulfats** von H. Baubigny (*Compt. rend.* 98, 146). In früher beschriebener Weise hat Verfasser jetzt das Aequivalentgewicht des Chroms bestimmt und gleich 20.081 ( $S = 16$ ) gefunden.

Pinner.

**Die Verflüssigung des Wasserstoffs** ist Hrn. Wroblewski (*Compt. rend.* 98, 149) durch Abkühlen auf die Kochtemperatur des Sauerstoffs und plötzliche Druckverminderung geglückt.

Pinner.

**Neue Schwefelsalze, welche sich vom Phosphortrisulfid herleiten** von G. Lemoine (*Compt. rend.* 98, 45). Durch Verdunstenlassen einer Lösung von Phosphortrisulfid in überschüssiger Natronlauge hat Verfasser verschiedene Krystallansätze erhalten, von denen der eine  $\text{Na}_2\text{HPO}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ , der andere  $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sein soll. Beim Verdunsten einer Lösung in Schwefel-

ammonium wurde ein Salz erhalten, das  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt sein und beim Umkrystallisiren in ein schwefelärmeres Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_2\text{S} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  übergehen soll.

Pinner.

**Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff** von B. Kosmann (*Chem. Ztg.* 8, 138). Einen arsenfreien Schwefelwasserstoff erhält man auf folgende Weise: Wenn man in Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum, welches in Wasser suspendirt ist, Schwefelwasserstoff einleitet, so gelingt es, sämtliches Calcium- oder Baryumsulfid in Lösung zu bringen. Man kann sich hierzu des Grünkalkes der Leuchtgasfabriken bedienen und ist Schwefelwasserstoff das einzige Reagens, durch welches das im Grünkalk enthaltene Schwefelcalcium gelöst wird. In die rein abdecantirte oder filtrirte Lauge wird Kohlensäure geleitet, durch welche die obigen Sulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden. So lange die Lauge noch einen Gehalt an unzersetztem Sulfid besitzt, erscheint sie gelblich gefärbt und ist daher sehr gut der Zeitpunkt wahrzunehmen, wann man mit der Zuleitung von Kohlensäure aufzuhören hat. Etwa sich bildender Arsenwasserstoff wird als Schwefelarsen abgeschieden, da die Lauge nicht alkalisch genug wirkt, um gleich den Schwefelalkalien Arsenulfid zu lösen. Sollten wirklich geringe Arsenmengen gelöst sein, so werden diese jedenfalls durch die Kohlensäure als Sulfid gleichfalls unter Schwefelwasserstoffentwicklung abgeschieden.

Proskauer.

**Ueber die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern** von G. Lunge und P. Naef (*Chem. Industrie* 1884, 5—19). Diese Arbeit wurde durch Versuche im Grossen an einem Kammersysteme in der Fabrik der HHrn. Gebr. Schnorf zu Uetikon (3 Kammern mit Glover- und Gay-Lussachthurm) sowie in den British Alkali Works zu Widnes durchgeführt. Durch die angestellten Versuche wurde zunächst bestätigt, dass in einem normal arbeitendem Kammersysteme das aktive Oxyd des Stickstoffes die salpetrige Säure sei. Untersalpetersäure entsteht nur bei sehr grossem Ueberschusse von Salpetergasen und nur sekundär und im hinteren Theile des Systems, weil dort die reducirende Wirkung der schwefligen Säure so gut wie fehlt. Aus diesem Grunde ermangelt auch die Kammeratmosphäre der Schwefelsäure, welche, wie durch Winkler's und Lunge's Arbeiten bereits bekannt, die Oxydation des Stickstoffes über  $\text{N}_2\text{O}_3$  hinaus verhindert. Der Sauerstoffgehalt der Kammergase hat keinen Einfluss auf die Bildung von Untersalpetersäure in den Kammern. Die Nitrose aus dem Gay-Lussachthurme enthält nur salpetrige Säure, auch dann nur, wenn die eintretenden und die austretenden Gase Untersalpetersäure mit sich führen. — Die Fabrik zu Uetikon arbeitete mit 2—3 pCt. Salpeterverlust auf 100 Theile Schwefel. Die Versuche der Verfasser ergaben,

dass 46—70 pCt. dieses Verlustes auf mangelhafte Absorption im Gay-Lussachthurme zurückzuführen sei, dass aber Reduktion zu Stickoxydul nicht unter die Ursachen des Verlustes zu rechnen sei. — Die eintretenden Gase steigen nicht, wie man wegen der hohen Temperatur, mit welcher sie aus dem Gloverthurme kommen, erwarten könnte, erst in die Höhe, um dann durch Abkühlung langsam zu sinken, sondern mischen sich mit den in der Kammer vorhandenen sehr schnell schon im vordersten Theile. Deshalb ist auch die Oxydation der schwefligen Säure sehr lebhaft bis in die Mitte der ersten Kammer, von da ab tritt Verlangsamung ein. Die Zusammensetzung der Gase über den Vertikalquerschnitt der ersten Kammer ist sehr gleichförmig gefunden worden; die Mitte enthält etwas mehr schweflige Säure und Sauerstoff. Schertel.

**Die Halogenverbindungen des Selens** von Franklin P. Evans und William Ramsay (*Chem. Soc.* 1884, 62—71). Selenmonochlorid, durch Behandeln von überschüssigem Selen mit Chlor dargestellt, beginnt bei 143° zu siedeln und erfährt unter steigender Temperatur theilweise Zersetzung in Selentetrachlorid, welches aus dem Destillate krystallisirt, und freies Selen. Die beiden Chloride werden durch Schwefelkohlenstoff getrennt, welcher das Monochlorid löst. Die Bestimmung der Dampfdichte des Monochlorids bei 200—250° ergab den normalen Werth 114.59 — für das etwas Schwefelkohlenstoff haltende Präparat war 110.8 berechnet worden. Sonach ist anzunehmen, dass sich das Selenmonochlorid bei der bezeichneten Temperatur in  $\text{Se}_2 + \text{Cl}_2$  spalte. Das Selentetrachlorid hat bei Temperaturen unter 200° normale Dampfdichte; bei erhöhter Temperatur zersetzt es sich rasch in Selen und Chlor, so dass bereits bei 288° die Hälfte der Moleküle dissociirt zu sein scheint. Ein Selendichlorid konnte von den Verfassern nicht erhalten werden. — Wird Selenmonochlorid mit einer Lösung von 3 Molekülen Brom in Schwefelkohlenstoff behandelt, so scheiden sich orangefarbige Krystalle der Verbindung  $\text{SeClBr}_3$  aus, welche allmählich eine dunkle Purpurfarbe annimmt und bereits bei 200° völlig dissociirt ist. Durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Selenbromürs in Schwefelkohlenstoff wird ein gelbbrauner, krystallischer Niederschlag,  $\text{SeBrCl}_3$ , erhalten, welcher beim Erhitzen Bromdämpfe und ein Sublimat von Selentetrachlorid liefert. Diese Verbindung hat bei 179° noch normale Dampfdichte, bei 280° jedoch erscheint sie in ihre Elemente aufgelöst. Schertel.

**Untersuchungen über die zusammengesetzten unorganischen Säuren** von Wolcott Gibbs (*Americ. Chem. J.* 5, 391—412; siehe diese Berichte, XVI, 3061). Werden Lösungen von vanadiomolybdänsauren Salzen mit Alkaliphosphaten bei Gegenwart einer Säure erhitzt, oder wird Vanadinsäure mit der Lösung eines phosphomolybdänsauren

Alkalis in der Wärme digerirt, so entstehen phosphovanadiomolybdänsäure Salze, welche meist gut krystallisiren und in der Färbung zwischen Orange und tiefem Granat, oder Rubinroth schwanken. Die Analyse der Salze geschieht durch Fällung mit Mercuronitrat und Glühen des Niederschlages mit Natriumwolframat (siehe diese Berichte XV, 353). Vor Bestimmung der Phosphorsäure muss die Vanadinsäure als Ammoniummetavanadat abgeschieden werden. Durch Kochen der Lösung von  $10\text{MoO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} + 6\text{aq}$  mit Ammoniummetavanadat und einem geringen Ueberschuss von Salzsäure bildet sich ein tief orangerother krystallinischer Niederschlag von  $48\text{MoO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{O} + 30\text{aq}$ . — Das phosphomolybdänsäure Ammoniak löst sich beim Kochen mit Ammoniummetavanadat langsam zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher sich prächtige rubinrothe Krystalle  $14\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8(\text{NH}_4)_2\text{O} + 50\text{aq}$  in reichlicher Menge ausscheiden. Verfasser nimmt für dieses Salz und für manche andere die Möglichkeit an, dass die Vanadinsäure — als  $(\text{V}_2\text{O}_2) \cdot \text{O}_3$  — gegenüber der Phosphorsäure dieselbe Rolle wie die Molybdänsäure behauptete, und dass es somit dem Typus der bereits bekannten phosphomolybdänsäuren Salze  $22\text{MO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{P}_2\text{O}$  angehöre. — Phosphovanadiowolframate sind von mehr oder weniger tiefer Orange-farbe und den vorher beschriebenen Verbindungen nach Darstellung und Eigenschaften vielfach ähnlich. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in denselben ist es zweckmässig, die Vanadinsäure zuvor durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zu reduciren, zur Trockniss zu dampfen und mit Zusatz von etwas Weinsäure und Salzsäure wieder aufzunehmen. Wird das in Wasser unlösliche weisse phosphowolframsäure Ammonium ( $24\text{WO}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5$ ) in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Ammoniummetavanadat versetzt und der kochenden Lösung ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure zugegeben, so entsteht ein citronengelber krystallinischer Niederschlag, der mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat gewaschen wird und nach der Analyse die Zusammensetzung  $60\text{WO}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10(\text{NH}_4)_2\text{O} + 60\text{aq}$  besitzt und vermuthlich ein Doppelsalz darstellt. Eine kochende Lösung von Ammoniummetavanadat löst das weisse phosphowolframsäure Ammoniak mit orangerother Farbe; aus der Lösung, scheiden sich nach einigen Tagen octaëdrische granatrothe Krystalle von der Zusammensetzung  $16\text{WO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O} + 37\text{aq}$ . Wird phosphowolframsaurer Baryt ( $20\text{WO}_3 : 1\text{P}_2\text{O}_5$ ) mit Vanadinsäurehydrat gekocht, so entsteht eine schön orangerothe Lösung, aus welcher sich bei der Abkühlung morgenrothe Krystalle von der Zusammensetzung  $60\text{WO}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{BaO} + 144\text{aq}$  — vermuthlich ein Doppelsalz  $3(12\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 2(12\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 132\text{aq}$  — abscheiden. Natriumphosphowolframat ( $24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$



$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) löst sich beim Kochen mit Ammoniummetavanadat zu einer orangerothern Flüssigkeit, welche mit überschüssiger Lösung von Bromkalium einen reichlichen Niederschlag tief orangerother Krystalle von  $18\text{W O}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{K}_2\text{O} + 23\text{ aq}$  liefert. Dieses Salz wird von heissem Wasser unter Zersetzung gelöst; aus der Lösung scheidet sich in gelbbraunen Krystallen das Salz  $7\text{W O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} + 11\text{ aq}$  aus.

Als »Vanadiovanadicomolybdänsäure Salze« beschreibt Verfasser Verbindungen, welche neben Vanadinsäure noch Vanadinoxid enthalten und durch Kochen der Lösung der beiden Oxyde mit sauren molybdänsauren Salzen oder durch theilweise Reduktion der Vanadiomolybdate entstehen. Wird Ammoniumdivanadat in offenem Platingefäss erhitzt und der Rückstand mit überschüssigem saurem molybdänsaurem Ammon zum Sieden erhitzt, so erhält man aus der grünlichen Lösung beim Eindampfen ein blassgelbgrünes krystallisches Salz von der Zusammensetzung  $28\text{Mo O}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{VO}_2 \cdot 11(\text{NH}_4)\text{O} + 48\text{ aq}$ . Aus der Mutterlauge dieses Salzes fällt Chlorbaryum einen blassgelben krystallischen Niederschlag:  $30\text{M O}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V O}_2 \cdot 14\text{Ba O} + 48\text{ aq}$ .

Durch Kochen einer käuflichen Vanadinsäure mit saurem wolframsaurem Natron (12 : 5), beziehentlich saurem wolframsaurem Ammoniak wurden die Salze  $12\text{W O}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V O}_2 \cdot 6\text{Na}_2\text{O} + 43\text{ aq}$  und  $12\text{W O}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V O}_2 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{O} + 12\text{ aq}$  erhalten. Die Lösung des ersteren Salzes besitzt eine tief orangerothe Farbe mit grünlichem Reflexe im auffallenden Lichte; aus der orangegelben Lösung des Ammoniumsalzes erhielt man durch Abdampfen zweierlei Krystalle, von welchen die heller gefärbten die oben erwähnte Zusammensetzung hatten. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes scharlachrothe Krystalle von  $12\text{W O}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V O}_2 \cdot 6\text{Ag}_2\text{O} + 8\text{ aq}$ .

Eine weitere Klasse zusammengesetzter Wolframsäuren, welche ausser Vanadinsäure und Vanadiumdioxid auch Phosphorsäure enthält und vermuthlich Doppelsalze darstellt, wird gewonnen durch Kochen der vorerwähnten Verbindungen mit Alkaliphosphaten oder Phosphorsäure, oder Phosphovanadaten mit wolframsauren Alkalien bei Gegenwart einer Säure und eines Reduktionsmittels. Die Salze sind theils grün, theils orangeroth und werden durch Bromwasser in Phosphovanadiowolframate verwandelt. Wird der Glührückstand von Ammoniumvanadat in kleinen Antheilen einer kochenden Lösung von phosphorwolframsaurem Baryt ( $20\text{W O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Ba O}$ ) zugesetzt, so entsteht eine grüne Lösung, welche nach dem Einengen tief grüne, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht lösliche Krystalle ausscheidet, welcher die Zusammensetzung  $60\text{W O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V O}_2 \cdot 18\text{Ba O} + 150\text{ aq}$  eigen ist.

**Ueber eine neue Bereitungsmethode des übermangansauren Baryums** von G. Rousseau und B. Bruneau (*Compt. rend.* 98, 229). Eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat wird unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung mit doppelt so viel concentrirter Kieselfluorwasserstoffsäure, als der Berechnung entspricht, versetzt. Nach mehrstündigem Absitzenlassen wird decantirt und der Niederschlag auf einem Asbestfilter ausgewaschen. Die klare Lösung wird ganz allmählich unter Umrühren mit einer Milch von Baryumhydrat (durch Baryumcarbonat tritt Zersetzung zu Braunstein ein) neutralisirt, die Flüssigkeit wieder decantirt und zur Krystallisation eingedampft. Das Baryumpermanganat bildet fast schwarze orthorhombische Octaeder mit violettem Reflex.

Pinner.

**Ueber ein chlorhaltiges Silicat des Mangans** von Al. Gorgeu (*Compt. rend.* 98, 107). Erhitzt man  $\frac{3}{4}$  Stunden lang ein Gemenge vor Chlormangan und gefällter Kieselsäure in einem Strom feuchten Wasserstoffs zur Kirschgluth, so erhält man neben unverändertem Chlorür und Mangansilicat ein durch Wasser sehr leicht zersetzbares Chlorosilicat ( $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MnCl}_2$ ) in rosafarbenen Blättchen, die dem regulären System angehören, aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und braun werden und für sich stark erhitzt unter Salzsäureentwicklung zum Theil in Superoxyd sich verwandeln. Brom- und Jodmangan verhalten sich wie Chlormangan und geben, wenn auch weniger leicht, entsprechende brom-, bez. jodhaltige Silicate des Mangans.

Pinner.

**Beiträge zur Kenntniss des Molybdäns und Wolframs** von Otto Freiherrn v. d. Pfordten (*Ann.* 222, 137—165) sind vom Verfasser in kurzen Notizen (*diese Berichte* XV, 1925, 2975; XVI, 508) der Gesellschaft bereits mitgetheilt worden.

Pinner.

**Ueber die Darstellung von reinem schwefelsauren Chromoxyd** von H. Baubigny (*Compt. rend.* 98, 100). Zur Darstellung von reinem Chromoxydsulfat  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  bedient sich Verfasser des Kaliumbichromats. Dasselbe wird mit Schwefelwasserstoff reducirt, wobei Kaliumsulfat, Kaliumthiosulfat und Kaliumpolysulfid, welche in Lösung bleiben, und Chromoxydhydrat und Schwefel entstehen. Das gut ausgewaschene Hydrat wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt und jedesmal gut ausgewaschen.

Pinner.

**Ueber Eisenoxydäthylat und colloïdales Eisenoxydhydrat** von Ed. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 105). Setzt man eine absolut alkoholische Lösung von Eisenchlorid zu der äquivalenten Menge

Natriumäthylatlösung, so fällt Chlornatrium nieder und es entsteht eine chlorfreie tief rothbraune Flüssigkeit, welche alles Eisen als Ferriäthylat enthält. Die Lösung kann ohne Veränderung im Wasserbad eingedampft werden und es bleibt eine schwarze teigige Masse, die in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Petroleum löslich ist, aber nicht ohne Zersetzung zu Eisenoxydhydrat von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit werden kann. Die alkoholische Lösung wird nicht durch Ammoniak gefällt, Kohlensäure bringt sofort einen ockerbraunen Niederschlag hervor. Schwefelwasserstoff erzeugt sofort Eisensulfür. Mit wenig Wasser versetzt giebt die Lösung sogleich, mit vielem Wasser erst nach einiger Zeit eine Coagulation von Eisenoxydhydrat. Durch Erhitzen wird die Coagulation der mit Wasser versetzten Lösung sehr beschleunigt. Ueberhaupt verhält sich die wässrige Lösung wie dialysirtes Eisenoxydhydrat. Das Coagulum selbst hält anfangs die ganze Flüssigkeitsmasse aufgesogen, zieht sich aber nach und nach in der Kälte, schneller in der Hitze zusammen und presst einen Theil des eingeschlossenen Wassers als farbloses Serum aus. Verfasser macht auf die Aehnlichkeit mineralischer und organischer Colloïdsubstanzen in Bezug auf die Coagulationsercheinungen aufmerksam.

Pinner.

**Ueber die Erden des Gadolinitz von Ytterby** von Carl Auer v. Welsbach (*Monatsh. für Chem.* 5, 1—15). In der vorliegenden zweiten Mittheilung über diesen Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XVI, 2497) bespricht Verfasser ausführlich eine von ihm aufgefundene Methode, das Spectrum der Yttererden zu erzeugen. Die im Auszug nicht wiederzugebende Methode beruht auf der Benutzung des Extrastroms, um möglichst glänzende Funkenspectra auf dunklem Grund zu erhalten.

Pinner.

## Organische Chemie.

**Ueber fraktionirte Destillation im Wasserdampfströme als eine neue Methode zur Untersuchung der Gemengtheile des Erdöls** von F. Rasinski (*Journ. pr. Chem.* 29, 39—42). Die Destillation erfolgt nach dem von Mendelejew (*diese Berichte* XVI, 1225) angegebenen Prinzip.

Schotten.

**Weinsteinsaure Antimonosalze** von Warder (*Scient. Proc. Ohio Mechanics Inst.* 2, 120). Verfasser bemerkt zu einer Abhandlung von F. W. Clarke und Charles Seth Evans über weinsteinsaure Antimonosalze (*diese Berichte* XVI, 2379), dass die früher (*Americ.*