

Annähernd schätzen lässt sich die Zusammensetzung eines Gemisches der beiden Säuren auch aus dem Schmelzpunkt, sofern dieser über 48° liegt; bei tieferen Temperaturen, welche an sich ein zweideutiges Resultat geben, könnte man die Frage, ob dieselben auf dem absteigenden oder aufsteigenden Ast der Curve liegen, durch Zusatz einer kleinen Menge Phenylelessigsäure entscheiden; wird dadurch der Schmelzpunkt erhöht, so enthält das Gemisch mehr, wird er erniedrigt, so enthält es weniger als 35 pCt. Phenylelessigsäure.

54. G. v. Knorre: Ueber die Wolframate von Baryum, Strontium und Calcium.

(Eingegangen am 2. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Wolframatn mit dem Verhältniss von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 (Laurent's Parawolframate) sind nur die Kalium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniums Salze und einige Doppelsalze näher untersucht, während die Kenntniss der meisten übrigen hierher gehörigen Salze sehr mangelhaft ist.

Ich habe mich zunächst mit dem Studium der Baryum-, Strontium- und Calciumsalze befasst.

Lotz¹⁾ beschreibt zwar schon ein Baryumsalz $3\text{BaO}, 7\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ und ein Strontiums Salz $3\text{SrO}, 7\text{WO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, da aber Scheibler²⁾ angiebt, dass man durch Fällen eines Erd- oder Metallsalzes mit Natriumparawolframat keine homogenen Körper erhält, so schien mir eine Wiederholung der Versuche wünschenswerth. —

Mischt man eine erwärmte Lösung von Natriumparawolframat ($\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{aq}$ resp. $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 28\text{aq}$) mit den erwärmten Lösungen der Chloride (oder Nitrate) von Baryum, Strontium oder Calcium und zwar in einem solchen Verhältniss, dass auf 7 Mol. WO_3 mehr als 3 Mol. BaO , SrO oder CaO kommen³⁾, so erhält man weisse Niederschläge, welche sich unter dem Mikroskop als homogen erweisen und welche die Zusammensetzung $3\text{RO}, 7\text{WO}_3 + x\text{aq}$ (resp. $5\text{RO}, 12\text{WO}_3 + x\text{aq}$) besitzen. Ist aber bei der Fällung Natriumparawolframat im Ueberschusse zugegen, so erhält man keine homogenen Körper.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 60.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 83, 295.

³⁾ Es ist zweckmässig, die Lösung des Wolframats in die Lösung der Erdmetallsalze einzutragen.

1. Baryumsalz, $Ba_3W_7O_{24} + 16H_2O$.

Fällt man eine Lösung des Natriumparawolframats mit überschüssigem Chlorbaryum, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher bei längerem Erwärmen körnig-krystallinisch wird und welcher durch mehrmaliges Dekantiren mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Der lufttrockene Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $Ba_3W_7O_{24} + 16aq$, ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und schmilzt bei Rothgluth. Das geschmolzene Salz bildet ein Conglomerat von graublau gefärbten Krystallblättchen.

Analysen:

Berechnet für $Ba_3W_7O_{24} + 16H_2O$	Gefunden								
	I.				II.				
Ba O	19.36	19.55	—	—	—	19.38	19.55	—	pCt.
W O ₃	68.49	—	—	—	—	—	—	68.77	»
H ₂ O	12.15	—	12.26	12.15	12.12	—	—	—	»
	100.00.								

Durch Trocknen bei 100° verliert das Salz 8.80 pCt. Wasser; nach dem Trocknen über Schwefelsäure besitzt es die Zusammensetzung $Ba_3W_7O_{24} + 8H_2O$ und ist demnach identisch mit der schon von Lotz beschriebenen Verbindung.

2. Strontiumsals, $Sr_3W_7O_{24} + 16H_2O$.

Das Strontiumsals verhält sich dem Baryumsals ganz analog, ist aber schwerer schmelzbar; es ist unschmelzbar bei Rothgluth und bildet nach dem Glühen ein gelbgrün gefärbtes Pulver. Zur Darstellung des Salzes fügt man die erwärmte Lösung des Natriumparawolframats zu der gleichfalls erwärmten Lösung des Strontiumnitrats oder -chlorids, giesst sofort nach dem Absetzen des Niederschlages die über demselben stehende noch heisse Flüssigkeit¹⁾ ab und wäscht mehrmals durch Dekantiren mit heissem Wasser aus. Der lufttrockene Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $Sr_3W_7O_{24} + 16aq$.

Analysen:

Berechnet für $Sr_3W_7O_{24} + 16H_2O$	Gefunden								
	I.				II.				
Sr O	14.03	14.26	14.23	14.20	—	—	—	13.82	pCt.
W O ₃	73.02	73.45	73.34	—	—	—	—	—	»
H ₂ O	12.95	—	—	13.33	13.27	12.91	—	—	»
	100.00.								

¹⁾ Aus derselben scheidet sich nach längerem Stehen eine durchsichtige, zähflüssige, knetbare Masse aus, welche an der Luft zum durchscheinenden Glase eintrocknet und aus unreinem metawolframsaurem Strontium zu bestehen scheint.

Das Präparat I. war aus Strontiumnitrat, das Präparat II. aus Strontiumchlorid hergestellt. Durch Trocknen bei 100° verlor das Salz I. 8.53 pCt. Wasser, durch Glühen 13.27 pCt.; über 100° entweichen also 4.74 pCt. Lotz giebt den Glühverlust seines bei 100° getrockneten, noch 0.63 pCt. Ammoniak enthaltenden Salzes zu 4.76 pCt. an; er hat also offenbar dieselbe Verbindung unter Händen gehabt.

3. Calciumsalz, $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wird den vorigen Verbindungen ganz analog dargestellt, es ist aber viel löslicher als die letzteren, so dass sich ein Theil desselben aus der vom sofort entstehenden Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit nach einiger Zeit in schön krystallinischer Form abscheidet. Das Salz ist in der Rothgluth unschmelzbar und besitzt nach dem Glühen eine gelbe Farbe. Im lufttrockenen Zustande besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$.

Analysen:

Berechnet für $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$	I.		Gefunden			pCt.
	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Ca O	7.94	8.20	7.99	8.05	—	—
W O ₃	76.75	—	76.74	—	—	—
H ₂ O	15.31	15.41	—	15.51	15.34	15.47
	100.00.					

Bei 100° getrocknet verlor das Salz I. 8.03 pCt. Wasser. Zuweilen erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 19\text{H}_2\text{O}$ (anscheinend, wenn die Fällung bei niedriger Temperatur stattgefunden und wenn ein grosser Ueberschuss von Chlorcalcium zugegen ist).

Charlottenburg, anorgan. Laboratorium d. techn. Hochschule.

55. C. Willgerodt: Ueber Thiobenzoësäure- α -dinitrophenyläther und die gewöhnlichen Aether des α -Dinitrophenylmercaptans. (Eingegangen am 3. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Thiobenzoësäure- α -dinitrophenyläther,



Diese Verbindung wird dadurch in ziemlich beträchtlichen Mengen sehr bequem gewonnen, dass man α -Dinitrochlorbenzol mit Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfid umsetzt und in die gelbe alkoholische Lösung des entstehenden Kaliummercaptides die berechnete Menge Benzoylchlorid eingiesst. Die Umsetzung erfolgt momentan, indem die