

Verletzung. Die abgebrochenen Enden werden einfach wieder zusammengedreht, ohne dass die Temperaturangabe im Geringsten dadurch beeinflusst würde. Auch die Kohlhung der Platinmetalle durch Kohlenoxydgas hat nichts weiter auf sich, als dass die Drahtenden allmählich weicher und dünner werden. Sollten die Porzellanröhren der Durchbiegung des Eisenrohres in der Hitze nicht folgen können, so hat ihr Bruch nichts zu sagen; auffallender Weise ist ein solcher bei meiner Vorkehrung noch nicht erfolgt, obwohl das Rohr sich bereits wiederholt auf mehr als 15 cm durchgebogen hatte und nachher wieder gewaltsam gerade gestreckt worden war.

Ueber die Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile in den Handels-Olefinen.

Von Dr. A. A. Shukoff.

In No. 13 d. Zeitschr. hat Herr Dr. Paul Neff einen Artikel über die Bestimmung der unverseifbaren Antheile in der technischen Oleinsäure veröffentlicht, zu dem ich Folgendes be-

merken möchte. Die Hauptfehlerquelle bei der Bestimmung des Unverseifbaren liegt im Auftreten von sauren Seifen bei der Extraction. Diese Seifen werden durch die Hydrolyse der zu extrahirenden Seifenlösung gebildet, und da sie in den meisten üblichen Extractionsmitteln (Äther, Petroläther etc.) leicht löslich sind¹⁾, so werden sie auch gewöhnlich mit dem Unverseifbaren zusammen bestimmt; vor einiger Zeit habe ich ausführlich über diesen Gegenstand geschrieben²⁾ und die Mittel angegeben, wie man am einfachsten die Bildung dieser sauren Seifen vermeiden kann; auch hat neuerdings Dr. Holde auf diese Fehlerquelle wiederholt aufmerksam gemacht³⁾. Bei der von Dr. Neff gewählten Arbeitsweise sehe ich grade die Bedingungen zur leichten Bildung von sauren Seifen gegeben, nämlich eine verdünnte alkoholische und nur schwach alkalische Seifenlösung. Die angeführten Beleganalysen zeigen auch regelmässig einen zu hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen; in Wirklichkeit dürfte der Fehler noch grösser sein, da es kaum möglich erscheint, durch eine einmalige Extraction aus einer Seifenlösung die ganze beigefügte Kohlenwasserstoffmenge zu extrahiren.

Chemisches Laboratorium der Fabriken
„A. M. Shukoff“, St. Petersburg.

Referate.

Physikalische Chemie.

A. Rümpler. Vorläufige Mittheilung über eine Methode zur Erzielung von Krystallen aus schwer krystallisirenden Stoffen. (Berichte 83, 3474.)

Um in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Stoffe zum Krystallisiren zu bringen, versetzt Verf. die wässrige Lösung derselben bis zur Trübung mit Alkohol, filtrirt die Trübung ab oder löst sie mit einem Tropfen Wasser wieder auf. Die klare Lösung wird dann in einen Exsiccator gestellt, der an Stelle der Schwefelsäure gebrannten Kalk enthält. Letzterer entzieht der Lösung nur Wasser, nicht Alkohol, der sich demnach in der Flüssigkeit anreichert und die gelöste Substanz zur Abscheidung bringt. Da die Ausscheidung sehr langsam vor sich geht, findet sie in krystallinischer Form statt. Es ist dem Verf. gelungen, auf diese Weise Leimpepton, Eiweisspepton und Arabinsäure krystallisirt zu erhalten. Die Krystalle des Leimpeptons hatten etwa die Grösse und Form der Zuckerkrystalle in mittelfeiner Raffinade, die Arabinsäure wurde in kleinen spiessigen Krystallen erhalten. Merck'sches Eiweisspepton, aus 7,59 Proc. Wasser, 10,76 Proc. Asche, 32,68 Proc. Propepton, 14,63 Proc. Pepton und 34,34 Proc. anderer organischer Substanz bestehend, lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren deutliche Krystalle. *Kf.*

A. Wroblewski. Ueber eine Methode der Krystallisation von Substanzen aus ihren Lösungen ohne Krustenbildung auf der Flüssigkeitsoberfläche. (Z. f. physik. Chem. 36, 84.)

Es sind bereits mehrfach Methoden zur Beförderung der Krystallisation schwierig krystallisirender Substanzen, insbesondere der Eiweisskörper, angegeben worden (*vergl. vorstehendes Referat*). Da bei diesen Verfahren die verdunstende Flüssigkeit der Oberfläche der Lösung entzogen wird, so führen sie häufig zur Bildung von Krusten, welche bei der Reinigung der Substanzen sehr hinderlich sind. Um das zu verhindern, hat Verf. eine Vorrichtung construirt, bei der die Verdunstung von der Unterseite erfolgt. Er bringt zu diesem Zweck die betr. Lösung in einen mit einem oberen Wasserverschluss versehenen Cylinder, der an der Unterseite durch Pergament verschlossen ist; dieser Cylinder ist in die Öffnung eines anderen mit Chlorcalcium beschickten Gefässes eingeschliffen. Die mit zunehmender Concentration der Lösung beginnende Krystallisation führt nicht zur Krustenbildung. Bei Verbindungen, welche leicht mit ihrem Lösungsmittel diffundiren, findet neben der Krystallisation im ersten Gefäss auch eine solche auf der äusseren Pergamentfläche statt. Das tritt z. B. beim Ammoniumsulfat und Salmiak reichlich, beim Kupfersulfat dagegen kaum ein. — Von Eiweissstoffen sind so Eieralbumin und das Albumin einer Ascitesflüssigkeit krystallisirt erhalten worden. *Kf.*

¹⁾ Vergl. z. B. die patentirte Herstellung von benzünlöslichen Seifen. D.R.P. 92017.

²⁾ Chem. Revue u. d. Fettin. 1898, No. 2.

³⁾ Chem. Revue u. d. F. 1900, 76.

I. Tanatar. Ueber die Verbrennung der Gase.(Z. f. physik. Chem. **36**, 225.)

Im Anschluss an seine frühere Mittheilung (vgl. diese Zeitschrift 1901, 85) hat Verfasser ein Gemisch von 1,51 Kallgas mit 250 cem Propylen, welches, wie in der früheren Publication erwähnt, nicht explosiv ist, der andauernden Einwirkung elektrischer Funken ausgesetzt, um zu constatiren, ob in diesem Fall bei der eventuell eintretenden Verbrennung nur Propylen oder auch Wasserstoff verbrennt. Der Versuch ergab, dass 28 cem des Gemisches bei $\frac{1}{2}$ stündigem Durchschlagen der Funken ihr Volumen auf 25,15 cem, also um 2,85 cem verringerten, sich dann aber nicht weiter contrahirten. Die im Gemisch enthaltene Sauerstoffmenge reicht aus zur Verbrennung von 2,7 cem Propylen; bei der Verbrennung verschwindet im Sinne der Gleichung: $C_3H_6 + 3O_2 = 3CO + 3H_2O$ das Volumen des letzteren. Aus der gefundenen Zahl folgt demnach, dass thatsächlich im Wesentlichen nur Propylen verbrennt, während der Wasserstoff wenig oder nicht angegriffen wird. — Angezündet brennt das Gasgemisch ruhig mit leuchtender Flamme ab. — Leitet man das Gemisch durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre, so entzündet sich das Gas an der erhitzten Stelle, die Flamme bewegt sich in die Röhre zurück, um in einiger Entfernung von der glühenden Stelle zu verlöschen. Das wiederholt sich fortgesetzt. Auch in diesem Fall entsteht als Verbrennungsproduct nur Kohlenoxyd, nicht Kohlensäure oder Wasser; die Verbrennung des Propylens ist aber nicht ganz vollständig. *Kl.*

H. Kamps. Wo liegt die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 ? (Stahl und Eisen **20, 988.)**

Die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 , der durch die Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Eisens gekennzeichnet ist, ist bisher in der Nähe von 700° C. angenommen worden, während es neuere Untersuchungen, die von verschiedenen Forschern herrühren, wahrscheinlich machen, dass diese angenommene durch eine bedeutend niedrigere Temperatur ersetzt werden muss. Die nicht nur vom theoretischen Standpunkte, sondern auch für die Technik, besonders für die Herstellung von permanenten Magneten und die Fabrikation von Dynamo- und Transformatorblechen, sehr interessante Frage ist von Osmond in einer jüngst veröffentlichten Abhandlung kritisch beleuchtet worden. In der Einleitung giebt derselbe die Gründe an, weshalb die zur Bestimmung der Lage der kritischen Punkte bei Eisen und Stahl benutzten Abkühlungscurven nicht mit genügender Schärfe die obere und untere Grenze dieser Punkte angeben können.

Die verschiedenen Theile einer Eisenprobe haben nämlich im gleichen Zeitpunkte der Abkühlung nicht die gleiche Temperatur, sodass die Erscheinung einen Verlauf nehmen muss, als wenn die auftretenden Transformationen in einer gewissen Ausdehnung sich nur allmählich entwickelten. Ein anderer Grund, welcher zur Verschiebung der unteren Grenze der Transformationen beiträgt, besteht darin, dass durch das Freiwerden latenter Wärme die Abkühlung des Metalles unterbrochen

oder wenigstens verzögert wird, während die Abkühlung der Umgebung weiter fortschreitet und die so entstehende Temperaturdifferenz die Ursache dafür ist, dass jeder Verzögerung im Verlaufe der Abkühlung eine Beschleunigung derselben folgen muss. Alle Abkühlungscurven müssen die untere Grenze der Transformation zu hoch anzeigen. Dazu kommen noch die Unvollkommenheiten der Untersuchungsmethoden. Das von Roberts-Austen eingeführte photographische Verfahren entbehrt der genügenden Empfindlichkeit.

Es ist daher nicht zu verwundern, wenn sich neuerdings die bisherige Annahme über die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 als irrig erweisen hat. Die Untersuchungen, welche dies aufgeklärt haben, beziehen sich einerseits auf die magnetische Transformation des Eisens, andererseits auf die Härtung von Weichstahl; ausser diesen müssen auch die von Roberts-Austen bei der Abkühlungsmethode eingeführten Verbesserungen erwähnt werden. Diese drei Punkte werden von Osmond in seiner Abhandlung des Näheren betrachtet. Es werden dann die Ergebnisse der Untersuchungen von Curie angegeben und erläutert, nach welchen die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 in die Nähe von 550° C. verlegt werden müsste. Die Untersuchung von Morris führte zur Entdeckung eines Minimums der Permeabilität bei etwa 550° C. bei einem sehr wenig verunreinigten Metall (die Analyse desselben ergab 0,080 Proc. C, 0,003 Proc. S, 0,078 Proc. P und Spuren von Mangan), sodass sich schliessen lässt, dass das Minimum der Permeabilität eine Eigenschaft des Eisens selbst darstellt und nicht lediglich eine Folgeerscheinung der Beimengung fremder Elemente bildet. Nach den Untersuchungen von Morris, welchen von Osmond eine geistvolle Erklärung gegeben wurde, scheint die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 bei etwa 420° C. zu sein.

Ausser magnetischen Untersuchungen kann aber auch noch die Härtung von Weichstahl zur Aufklärung dieser Frage Beiträge liefern. Die niedrigste Härtungstemperatur muss, da die Härtung hauptsächlich in der theilweisen Zurückbehaltung des β -Kohlenstoffs bei gewöhnlicher Temperatur besteht, mit der unteren Grenze des kritischen Punktes A_2 zusammenfallen. Osmond bespricht nun die Untersuchungen von Howe, welcher eine Reihe von Stahlstäben, die 0,21 Proc. C und 1,19 Proc. Mangan enthielten, auf die gleiche Temperatur oberhalb des höchsten kritischen Punktes erhitzte und dieselben dann in eiskaltem Salzwasser von allmählich abnehmender Temperatur ablöschte und nun für jeden Stab Festigkeit, Verlängerung, Querschnittsverminderung, Härte gegen Ritzen, Härtungskohle und die Mikrostruktur bestimmte. Arnold hat die Versuche Howe's mit einem Stahl von bestimmter Zusammensetzung wiederholt.

Nach Osmond ist die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 für Eisensorten verschiedener Zusammensetzung bei sehr verschiedenen und jedenfalls bedeutend tieferen Temperaturen als dies bisher angenommen wurde, sodass man statt von einem kritischen Punkte A_2 richtiger von einer kritischen Zone A_2 spricht. Von praktischem Interesse sind die Ergebnisse für die Fabrikation von Dynamoblechen; nur in dem Temperaturintervalle

von etwa 350—750° kann das Ausglühen der Dynamobleche auf deren magnetische Güte von Einfluss sein. Nach dem Verfasser stimmt diese Folgerung mit den praktischen Erfahrungen nicht überein, und giebt derselbe auch an, inwiefern seine Ansichten von denen Osmond's abweichen.

Dz.

Anorganische Chemie.

K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauss. Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioactive Substanzen. (Berichte 34, 407.)

Die von den Verf. mitgetheilte Thatsache (vgl. diese Zeitschr. 1901, 228), dass die Radioactivität ihrer Bleipräparate nach längerer Zeit erlischt, aber durch Belichten mit Kathodenstrahlen wieder hervorgerufen werden kann, beweist, dass der in diesen Präparaten enthaltene active Bestandtheil weder Radium bez. Actinium noch Polonium sein kann, da die ersteren, nach Verf., ihre Activität nicht verlieren, während Polonium, sobald es seine Energie verloren hat, durch Kathodenstrahlen nicht wieder activirt werden kann. — Lässt man Kathodenstrahlen auf Quecksilbersulfat, Thalliosulfat, Zirkonsulfat, gewöhnliches Bleisulfat, Thorsulfat und Thoroxyd wirken, so erhält man zwar Fluorescenz, aber die Substanzen erregen auch nach längerer Belichtung die photographische Platte nicht. Baryumsulfat, Baryum-Niobat, -Titanat und -Wolframat, Gadoliniumoxyd, die aus Samarskit abgeschiedenen seltenen Erden und die aus Uranpfecherz erhaltenen Poloniumpräparate, welche ihre Wirksamkeit verloren haben, lassen sich überhaupt nicht activiren. Dagegen erhalten die aus Uranpfecherz, Bröggerit, Cleveit, Samarskit, Uranglimmer und Euxenit hergestellten inactiv gewordenen Bleipräparate nach Belichten mit Kathodenstrahlen (wobei sie blau fluoresciren) ihre Wirksamkeit gegenüber der photographischen Platte wieder. Die von ihnen ausgehenden Strahlen gehen durch ein Aluminiumblech von 1 mm Dicke und durch Glas unverändert hindurch, nicht aber durch Gelatine. Die erwähnten Eigenschaften, wie die Entstehung durch Belichtung mit Kathodenstrahlen zeigen, dass die Strahlen der activen Bleipräparate den Röntgenstrahlen verwandt sind.

Sehr bemerkenswerth ist, dass das aus Euxenit erhaltene Bleipräparat direct inactiv ist, aber nach der Einwirkung der Kathodenstrahlen activ wurde. — Übrigens gelang die Gewinnung der activen Präparate nur bei Verarbeitung der Mineralien selbst, nicht aber mit den aus der Technik bezogenen Sodauszugsrückständen der Pechblende, trotzdem dieselben Blei enthielten.

Kl.

A. Coehn. Ueber Ammoniumamalgam. (Z. f. anorgan. Chem. 25, 430.)

Die Berzelius'sche Annahme, dass die in den Ammoniaksalzen vorhandene Gruppe NH_4 ein dem Kalium und Natrium entsprechendes zusammengesetztes Metall darstelle, ist wiederholt experimentell geprüft worden. Le Blanc untersuchte die Frage auf physikalisch-chemischem Wege, indem er Ammoniumverbindungen unter Anwendung von Quecksilberkathoden elektrolysirte und die entstehende Polarisation mit derjenigen verglich, welche er erhielt, wenn er (statt des Am-

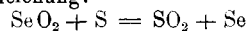
moniumamalgams) Alkali amalgam sich bilden liess, und mit der, welche bei blosser Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftrat. Seine Versuche schienen für die metallische Natur des Ammoniums zu sprechen. Mit Rücksicht auf die von Le Blanc selbst später beobachtete Thatsache, dass sich besonders bei Gasbeladungen, bei Polarisationsmessungen, bei verschiedenen Entwicklungsdrücken verschiedene Werthe erhalten lassen, war es notwendig, die Le Blanc'schen Untersuchungen durch Messung des kathodischen Zersetzungspunktes von Ammoniumsalzen und den Vergleich der bei Anwendung von Quecksilberkathoden eintretenden Depolarisationserscheinungen mit den durch Alkalisalze hervorgebrachten zu ergänzen. Auch bei diesen Versuchen zeigt das Ammonium völlige Analogie mit den Alkalimetallen.

Nun hat Landolt 1868 Ammoniumamalgam auf Metallsalzlösungen einwirken lassen, in der Voraussetzung, dass hierbei wie bei der Einwirkung von Alkali amalgamen durch Reduction aus den Salzen die betreffenden Metalle abgeschieden werden würden, wenn das Ammonium ein dem Kalium etc. entsprechendes zusammengesetztes Metall wäre. Der Versuch ergab aber ein völlig negatives Resultat. Auch ein vom Verf. angestellter Versuch, durch Kurzschliessen der Combination Ammoniumamalgam (frisch bereitet), Kupfersulfat, Platin, eine Kupferabscheidung auf dem Platin hervorzubringen, ergab zunächst ein negatives Resultat, auch zeigte ein eingeschaltetes Galvanometer nur momentan einen schwachen Strom an (Kalium- und Natriumamalgam gab dagegen eine deutliche Kupferabscheidung). Beide Versuche sprachen gegen die metallische Natur des Ammoniums. Das Argument wurde aber hinfällig, als bei Abänderung der Bedingungen die Versuche positive Resultate lieferten. Stellt man nämlich das Ammoniumamalgam bei Temperaturen unter 0° her und trägt es in eine gleichfalls kalt gehaltene Kupfersulfatlösung ein, so erkennt man schon mit blossem Auge die Entstehung von Kupferamalgam, ebenso erhält man eine deutliche Kupferabscheidung, wenn man das kaltgehaltene Ammoniumamalgam als Anode in die oben genannte Kette einschaltet. An Stelle des Kupfersulfats lässt sich hier mit gleichem Erfolg (Metallabscheidung) auch Cadmium- und Zinksulfat verwenden. Damit dürfte die metallische Natur des Ammoniums definitiv erwiesen sein.

Kl.

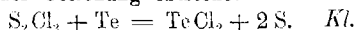
F. Krafft und O. Steiner. Ueber Verdrängungen in der Schwefel-Selen-Tellur-Gruppe. (Berichte 34, 560.)

Wird Diphenylselenid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder Diphenyltellurid mit Schwefel erhitzt, so verdrängt der letztere Selen bez. Tellur unter Bildung von Phenylsulfid. In analoger Weise wird Selen durch Schwefel ersetzt, wenn selenige Säure und Schwefel im Einschmelzrohr erhitzt werden. Es entsteht im Sinne der Gleichung:



Schwefeldioxyd und Selen. Selenensäure und Schwefel setzen sich in ähnlicher Weise um. Als Reactionsproduct erhält man hier Selen, selenige Säure und Schwefelsäure. Daraus folgt, dass die Affinität des Schwefels zum Sauerstoff grösser ist als die

des Sells, d. h. die Affinität zum Sauerstoff nimmt hier mit steigendem Atomgewicht ab, während sie bekanntlich in der Gruppe der Halogene mit wachsendem Atomgewicht zunimmt. Dagegen zeigen die Elemente der Schwefelgruppe den Halogenen selbst gegenüber das umgekehrte Verhalten, da z. B. SCl_4 ausserordentlich leicht dissociirt, während SeCl_4 sich erst bei 218° zersetzt und TeCl_4 noch bis 450° beständig ist. Daher kann man in seinen Halogenverbindungen den Schwefel leicht durch Selen bez. Tellur verdrängen. So bildet sich aus Schwefelchlorür und Selen Selenchlorür, mit Tellur Tellurchlorür, welches glatt im Sinne der Gleichung entsteht:



F. Krafft und R. Neumann. Ueber Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe. (Berichte 34, 565.)

Ganz ähnliche Verhältnisse wie in der Schwefel-Selen-Tellurgruppe sind in der Phosphorgruppe gefunden worden. In den Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons mit Sauerstoff, Schwefel oder Halogenen, in welchen die ersteren den positiven Bestandtheil darstellen, nimmt die Affinität zum Sauerstoff u. s. w. mit steigendem Atomgewicht zu, sodass Antimon das Arsen, letzteres den Phosphor verdrängt. Das umgekehrte Verhältniss findet sich bei den organischen Verbindungen der Elemente, wie Triphenyl-phosphin, -arsin und -stibin, in denen Phosphor, Arsen und Antimon den negativen Bestandtheil bilden. Hier verdrängt das Element mit niedrigerem Atomgewicht das höhere, also der Phosphor das Arsen, letzteres das Antimon.

Die Umsetzungen sind unter passenden Bedingungen ganz oder nahezu quantitativ. Phosphortrioxyd reagirt mit Arsen und Antimon beim Erhitzen (in Einschmelzröhren) auf 290° , Arsentrioxyd und Antimon wurde auf 360° erhitzt. Die Sulfide reagiren bei Temperaturen von 240 bis 325° . Phosphortrichlorid und Arsen reagirten zunächst selbst bei 320° nicht, wohl aber fast quantitativ schon bei 200° , nachdem als Lösungsmittel des Arsens fertiges Arsentrichlorid zugegeben war. Kl.

A. Stock und O. Poppenberg. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid. (Berichte 34, 399.)

Borchlorid und Schwefelwasserstoff reagiren nur sehr schwer miteinander. Dagegen findet die Einwirkung des Letzteren auf Borbromid schon in der Kälte statt. Ein einheitliches Product erhält man, wenn Schwefelwasserstoff anhaltend durch die benzolische oder besser Schwefelkohlenstofflösung des Bromids geleitet wird. Die Lösung hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum lange weisse Krystalle der Sulfoverbindung $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$. Letztere ist wenig beständig, riecht schon an der Luft stark nach Schwefelwasserstoff und wird durch Wasser heftig unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Eine weniger weitgehende Zersetzung in Bortrisulfid und Schwefelwasserstoff erleidet die Verbindung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, schneller im Vacuum, rasch beim Erhitzen, und zwar auch

in benzolischer Lösung, welche oberhalb 60° Grad das in Benzol lösliche Trisulfid abzuscheiden beginnt. Reactionsfähigere organische Substanzen, wie Alkohol und Äther, verbinden sich mit dem neuen Körper. Zur Analyse wurde die Substanz durch Kalilauge zersetzt und in aliquoten Theilen die Borsäure mit Barytlösung unter Mannitzusatz titirt, der Schwefelwasserstoff mit ammoniakalischem Silbernitrat gefällt und durch Wägung des reducirten Metalles bestimmt. Kl.

F. Weinland und P. Lehmann. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat und Alkalien auf Arsenpentasulfid. (Z. anorgan. Chem. 26, 322.)

Arsenpentasulfid ward, wie auch Mc. Cay gefunden hat (vgl. diese Zeitschr. 1901, 227) nicht im Sinne der Berzelius'schen Annahme zu einem Gemenge von Arseniat und Sulfarseniat gelöst, sondern es entsteht neben Sulfarseniat Mono-, Di-, vielleicht auch Trisulfoxyarseniat. — Eine Lösung von Arsenpentasulfid in kalter Kalilauge liefert nach der Umwandlung der Producte in Natriumsalze mit Hülfe von Natriumperechlorat Resultate, welche den Lösungsvorgang durch die Gleichung $4 \text{As}_2\text{S}_5 + 24 \text{KHO} = 3 \text{AsS}_3\text{K}_3 + 3 \text{AsS}_2\text{O}_2\text{K}_3 + 2 \text{AsSO}_3\text{K}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$

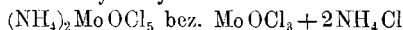
ausdrücken, wobei es jedoch nicht ausgeschlossen ist, dass diese Salze theilweis durch secundäre Processe entstehen.

Lässt man Natronlauge auf ein Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und Schwefel (2 At.) einwirken, so entstehen dieselben Producte, als Hauptproduct aber das Disulfoxyarseniat. Ebenso erhält man Sulfoxyarseniate bei der Einwirkung von Natriumsulfid auf arsenige Säure. — Alkoholische Natronlauge löst Arsentrisulfid unter Bildung von Disulfoxyarseniat, Monosulfoxyarseniat und Arseniat. Sulfarseniat entsteht in diesem Fall nicht. Sulfarseniat wird durch eine mit Seignettesalz versetzte Brechweinsteinlösung gefällt, während die Sulfoxyalze in Lösung bleiben. Das Präcipitat bildet im feuchten Zustande einen orangerothern, getrocknet einen dunkelrothen Körper. Nach Verf. entspricht es annähernd der Formel Sb_2S_4 , ist frei von Alkalien, enthält aber geringe Mengen Arsen. Die Umsetzung zwischen dem Brechweinstein und dem Sulfarseniat würde demnach unter Oxydation des Antimons erfolgen, dem eine Reduction des Arsens entspricht, welches im Filtrat thatsächlich in Form von arseniger Säure gefunden wurde. — Die Verbindung Sb_2S_4 ist übrigens ungemain zersetzlich, denn schon nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol entzieht ihr Schwefelkohlenstoff ein Atom Schwefel (*demnach scheint doch wohl ein Gemenge von Antimontrisulfid und Schwefel vorzuliegen. Ref.*).

Die bisherige Annahme, dass Säuren aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in Laugen alles Arsen als Pentasulfid wieder fällen, ist nicht richtig, denn die Sulfoxyarseniate werden von Säuren in der Kälte nur theilweise, beim Kochen aber unter Entstehung von arseniger Säure zersetzt. Kl.

P. Klason. Ueber ein neues Oxyd des Molybdäns: Molybdänsemipentoxyd. (Berichte 34, 148.)

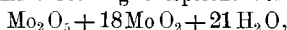
Löst man molybdänsaures Ammonium in rauchender Salzsäure, destillirt die mit 1 Mol. Ammoniumjodid und etwas Salmiak versetzte Lösung, bis keine Joddämpfe mehr übergehen, und sättigt den Rückstand mit gasförmiger Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit grüne Octaeder von Ammoniummolybdänylechlorid



ab. Die luftbeständige Verbindung ist in wässriger Lösung vollkommen hydrolysiert, sodass man ihren Chlorgehalt sowohl maassanalytisch wie gewichtsanalytisch direct bestimmen kann. Zersetzt man die wässrige Lösung mit der berechneten Menge Ammoniak oder essigsaurem Natrium, so fällt Molybdänylhydrat $\text{MoO}(\text{OH})_3$ als dem Eisenoxydhydrat ähnlicher Niederschlag aus, der in kaustischen Alkalien unlöslich ist, sich aber in Carbonaten leichter löst und rasch oxydirt wird. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom geht es in das entsprechende Anhydrid Mo_2O_5 , Molybdänsemipentoxyd über. Das Oxyd bildet ein violett-schwarzes Pulver, welches in Schwefel- und Salzsäure löslich ist. Das von Blomstrand durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Molybdänbioxyd und Kohle erhaltene Oxychlorid kann durch Zusatz von Salmiak und Einleiten von Salzsäure in Ammoniummolybdänylechlorid verwandelt werden, entspricht demnach nicht der von Blomstrand aufgestellten Formel $2\text{Mo}_3\text{Cl}_{16} + \text{Mo}_3\text{O}_8$, auch nicht der ihm von Pülbach ertheilten Formel MoOCl_4 , sondern dem Ausdruck MoOCl_3 . *Kl.*

P. Klason. Ueber Molybdänblau. (Berichte 34, 158.)

Das in dem vorstehenden Referat erwähnte Ammoniummolybdänylechlorid ist zwar in trockenem Zustande vollkommen luftbeständig, wird aber in wässriger Lösung leicht durch den Luftsauerstoff oxydirt. Von den Oxydationsproducten ist ein wasserlösliches und ein unlösliches Molybdänblau isolirt worden; letzteres bildete sich, als die wässrige Lösung des Chlorids den ganzen Sommer über der Luft ausgesetzt wurde; ersteres wurde bei kürzerer Einwirkung erhalten. Aus der wässrigen Lösung kann dasselbe durch Salmiak gefällt werden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



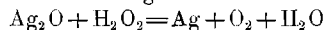
das unlösliche Molybdänblau besitzt die Zusammensetzung



ist also seiner Constitution nach ein vollständiges Analogon der Phosphormolybdänsäure, welche nach den Untersuchungen von Hundeshagen auf 1 Mol. P_2O_5 24 Mol. MoO_3 enthält. — Auf synthetischem Wege lässt sich der Gehalt des Molybdänblaus an Molybdänsemipentoxyd nachweisen, indem man wässrige Lösungen von Ammoniummolybdänylechlorid und von molybdänsaurem Ammonium mischt, wobei starke Niederschläge von Molybdänblau erhalten werden. *Kl.*

A. Baeyer und V. Villiger. Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd. (Berichte 34, 749.)

Lässt man Silberoxyd auf Wasserstoffsperoxyd einwirken, so entwickelt sich Sauerstoff. Nach Thénard ist hierbei die Quantität des entwickelten Sauerstoffs grösser, als wenn Wasserstoffsperoxyd durch einen Katalysator zersetzt wird, und entspricht unter günstigen Bedingungen der nach der Gleichung:



entwickelten Menge. Die Thénard'sche Angabe ist von Berthelot angezweifelt worden, welcher behauptete, dass Wasserstoffsperoxyd mit Silberoxyd nicht mehr Sauerstoff entwickelte als mit beliebigen Katalysatoren (Platinschwamm, moleculares Silber). Das Silberoxyd selbst soll sich in ein Gemenge von Metall und Silbersesquioxyd Ag_4O_3 verwandeln, welches letzteres bei der Behandlung mit Säuren den überschüssigen Sauerstoff abgibt.

Verf. haben diese Angaben nachgeprüft und die Thénard'schen Angaben bestätigt gefunden. Die irrthümlichen Angaben Berthelot's erklären sich dadurch, dass der bei der Reaction entstandene Sauerstoff theilweise in übersättigter Lösung gehalten wird. Auch die Annahme des Silbersesquioxydes ist unrichtig; die auf Zugabe von Schwefelsäure von Berthelot beobachtete Sauerstoffentwicklung beruhte lediglich auf der Ausscheidung des Gases aus der übersättigten Lösung und wurde nicht beobachtet, wenn das Gas vor der Zugabe von Säure durch kräftiges Bewegen ausgetrieben war. *Kl.*

Patentbericht.

Klasse 6: Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe.

Neuerung an Destillir- und Rectificirapparaten. (No. 117 746. Vom 15. October 1899 ab. Victor Slavicek in Wien.)

Die vorliegende Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass Böden schräg von einer Seite des Apparates zur anderen reichen und mit dem nach unten abgebogenen Rande der tiefer liegenden Seite in einer Rinne des nächst unteren Bodens derart tauchen, dass das seitliche Entweichen der entwickelten Dämpfe verhindert wird, welche durch

in den Böden angebrachte Öffnungen mit erhöhten Rändern im Apparate aufsteigen. Infolge dieser Anordnung rinnt die Flüssigkeit in gleicher Menge und Höhe (Dicke) über die ganze Länge und Breite der Böden nach unten und kann sich nicht anhäufen, wodurch ein reineres Destillat erreicht, sowie weniger Dampf verbraucht wird. Die durch Dämpfe erwärmte Flüssigkeit (Maische, Lutter u. dergl.) gelangt durch ein Rohr *a* (Fig. 2) in die Rinne *b* des obersten Bodens *c* der durch ein Schlangenrohr *d* erhitzten Destillircolonne *e*. Sobald die Rinne *b* gefüllt ist, rinnt die Flüssigkeit über den schräg angeordneten Boden *c* in gleicher