

## Referate

(zu No. 12; ausgegeben am 27. Juli 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Thermische Untersuchung einiger Oxybromide**, von Tassily (*Compt. rend.* 122, 812—814; s. auch *diese Berichte* 27, Ref. 624). Die Lösungswärmen mehrerer basischer Erdalkalisalze in den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren wurden bei Zimmertemperatur bestimmt und daraus die Bildungswärmen berechnet.  $\text{CaBr}_2 + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2\text{O (fl.)} = \text{CaBr}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 66.7 \text{ Cal.}$  Für  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind die entsprechenden Werthe 54.35, 32.5, 39.2, 41.2, 26.90 Cal.

Le Blanc.

**Rotationsdispersion flüssiger nicht polymerisirter activer Körper**, von Ph. A. Guye und Ch. Jordan (*Compt. rend.* 122, 883—886). Vermittelt der von Landolt angegebenen Strahlenfilter (*diese Berichte* 27, 2872) und ausserdem vermittelt Natriumlichtes wurden die Drehungsvermögen einer ganzen Reihe von Flüssigkeiten, die nach Ramsay und Shields keine molekulare Polymerisation zeigen (*diese Berichte* 27, Ref. 385), für rothes, grünes, blaues, violettes und Natriumlicht bei Zimmertemperatur untersucht. Die mittleren Wellenlängen der vier ersten Lichtarten waren 665.9, 533.0, 488.5, 448.2. Es ergab sich Folgendes: Sämmtliche Körper haben normale Rotationsdispersion. Jeder Körper zeigt eine eigenartige Rotationsdispersion; ordnet man die Dispersionscoefficienten für Violet nach der Grösse, so zeigen die andern Dispersionscoefficienten nicht dieselbe Reihenfolge. Unter Dispersionscoefficient werden die in den verschiedenen Theilen des Spectrums beobachteten relativen Ablenkungswinkel verstanden, bezogen auf die in Roth unter denselben Umständen erhaltene Ablenkung als Einheit. Ordnet man die gewöhnlichen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  nach der Grösse, so sieht man, dass keine einfache Beziehung zwischen diesen und den Dispersionscoefficienten für Violet vorhanden ist. Als spezifische Rotationsdis-

persion wird die Differenz des specifischen Drehungsvermögens für Violet und für Roth genommen. Diese specifischen Rotationsdispersionen sind zwar nicht proportional den gewöhnlichen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$ , wachsen aber gleichzeitig mit letzteren an; bald sind indessen die Zahlenwerthe für die eine, bald für die andere Eigenschaft grösser. Die specifische Rotationsdispersion ist demnach ebenso eine charakteristische Eigenschaft für eine chemische Verbindung wie das gewöhnliche Drehungsvermögen. Zwischen der Brechbarkeit der verschiedenen Strahlen und der Rotationsdispersion besteht wiederum keine einfache Beziehung: die Werthe für die specifische Rotationsdispersion und die gewöhnliche specifische Dispersion (nach Brühl) stehen in keinem sichtbaren Zusammenhang.

Le Blanc.

**Verbrennungswärme von Cyanderivaten**, von Guinchant (*Compt. rend.* 122, 943—945). Ersetzt eine CN-Gruppe in dem Radical einer Säure ein Wasserstoffatom, so wird die Acidität der Säure erhöht, z. B. Essigsäure und Cyanessigsäure. Tritt der Ersatz in einem Kohlenwasserstoff ein, so zeigt das entstandene Nitril keinen sauren Character: Methan und Cyanmethyl. Es wird die Frage aufgeworfen, ob die Differenz der Verbrennungswärmen der beiden ersten Körper sich unterscheidet von der Differenz der beiden letzten Körper. Die Untersuchung einer ganzen Anzahl von passenden Verbindungen liess keinen Unterschied erkennen; der Mittelwerth war 90 Cal. Um den Vergleich für den gleichen Aggregatzustand bei allen Körpern durchführen zu können, wird die sogenannte Raoult-

van 't Hoff'sche Formel:  $0.60 = \frac{0.02 T^2}{LM}$  benutzt. Hier ist L die specifische Schmelzwärme, T die absolute Temperatur und M das Moleculargewicht des Lösungsmittels (als Dampf). Es ist schon häufig betont worden und soll hier wiederum betont werden, dass diese Formel falsch ist. Richtig ist die Formel von van 't Hoff

$E = \frac{0.02 T^2}{L}$ , wo E die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des betreffenden Lösungsmittels bedeutet. Die von Raoult vermuthete Beziehung zwischen den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen verschiedener Lösungsmittel und ihren Moleculargewichten, nach der  $E_s = 0.60 M$  sein sollte, hat sich nicht bestätigt.

Le Blanc.

**Ueber die Destillation der Anfangsglieder der Fettsäurereihe**, von E. Sorel (*Compt. rend.* 122, 946—948; siehe auch *diese Berichte* 26, Ref. 357). Gemische von Wasser mit Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure in wechselnden Verhältnissen werden destillirt und die Destillate analysirt. In einer Tabelle sind die Ergebnisse vereinigt.

Le Blanc.

**Ueber die Zeolithe und den Ersatz des in ihnen enthaltenen Wassers durch andere Stoffe**, von G. Friedel (*Compt. rend.* 122,

948—951 und 1006—1009). Aus dem Verhalten der Zeolithe wird geschlossen, dass das unter gewöhnlichen Umständen in ihnen enthaltene Wasser nicht chemisch gebunden ist; beim Erhitzen treten trotz des Wasserverlustes keine weitgehenden Aenderungen ein. Bringt man den entwässerten Krystall in eine Ammoniakatmosphäre, so absorbiert er begierig Ammoniak und zwar ist, wie es scheint, die aufgenommene Gasmenge proportional der ausgetriebenen Wassermenge, für 4 Mol. Wasser treten 3 Mol. Ammoniak ein, unabhängig von der Natur des Zeoliths. Auch noch andere Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten absorbieren die entwässerten Zeolithe; dazu gehören Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Siliciumfluorid, Siliciumtetrachlorid etc. Auf dies Verhalten ist bei der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Zeolithe Rücksicht zu nehmen.

Le Blanc.

**Absorption von Säure und Alkali durch Platinmohr**, von C. Kellner (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 57, 79—90). Durch Leitfähigkeitsversuche war schon früher nachgewiesen worden, dass platinirte Elektroden merkliche Mengen von Säure und Basis aus den betreffenden Lösungen aufzunehmen im Stande sind: das Leitvermögen nahm mit der Zeit ab. Bei neutralen Salzlösungen konnte Aehnliches nicht beobachtet werden. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich eingehend mit dem Gegenstand; insbesondere sei hervorgehoben, dass bei Anwendung blanker Platinelektroden eine Abnahme der Leitfähigkeit nicht stattfindet, das Platinmohr also bei der Absorption eine hervorragende Rolle spielt.

Le Blanc.

**Die Siedepunkterhöhung von einigen äthyl- und methylalkoholischen Salzlösungen**, von J. Wölfer (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 57, 91—111). Gemessen wurden die durch Auflösen einiger anorganischer Salze in Methyl- und Aethylalkohol bewirkten Siedepunkterhöhungen, unter Verwendung des zweiten von Beckmann erdachten Apparates. Sämmtliche gefundenen Molekulargewichte sind kleiner als die theoretischen, zum Zeichen, dass elektrische Dissociation vorliegt. Im Allgemeinen, jedoch mit Ausnahmen, steigt das Molekulargewicht mit steigender Concentration. Der aus den Siedepunkterhöhungen berechnete Dissociationsgrad stimmt bei den verdünntesten Lösungen ( $\frac{1}{2}$ —2 pCt.) mit dem aus den Leitfähigkeitsbestimmungen bei 18° erhaltenen leidlich überein; bei stärkeren Concentrationen treten erhebliche Abweichungen ein. Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz erwies sich als nicht gültig.

Le Blanc.

**Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen**, von E. H. Loomis (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 57, 495—520). Die Methode zur Gefrierpunktsbestimmung ist im Wesentlichen die früher (*diese Berichte* 26, 801) beschriebene, nur die Gefrieröhre hatte den dreifachen Inhalt. Gearbeitet wurde in einem Kellerraum bei einer

Temperatur, die sich nicht mehr als  $2^{\circ}$  vom Nullpunkte entfernte ausserdem wurden eine ganze Menge anderer Vorsichtsmaassregeln angewendet, um eine Fälschung der Resultate zu vermeiden. Die von Nernst und Abegg aufgedeckten wahrscheinlichen Fehlerquellen sind jedoch leider nicht berücksichtigt worden (*diese Berichte* 28, Ref. 412). Untersucht wurden eine Reihe der bekanntesten anorganischen Salze. Es ergab sich, dass die Molekularerniedrigung continuirlich mit der Verdünnung zunimmt, ausgenommen bei  $MgCl_2$  und  $HCl$  in stärkeren Concentrationen, wo die Molekularerniedrigung in  $1/10$  n-Lösung einen Minimalwerth zeigt. Die untersuchten Elektrolyte theilen sich in zwei Gruppen, in solche, die nur in einwerthige Ionen zerfallen, und in solche, die auch oder nur mehrwerthige liefern. Die beiden Gruppen unterscheiden sich durch den Betrag der Molekularerniedrigung und das Verhältniss, nach dem dieser mit der Verdünnung zunimmt. Bemerkenswerth ist, dass die Kurven, die die Molekularerniedrigungen von Salzen darstellen, welche zur gleichen Gruppe gehören, schnell mit zunehmender Verdünnung convergiren, und zwar so, dass man vielleicht annehmen könnte, dass sie bei extremster Verdünnung denselben Gefrierpunkt besitzen. Sodann wird die Beziehung der Resultate zur Dissociationstheorie geprüft, indem die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen (bei  $18^{\circ}$ ) mit den Gefrierpunktsbestimmungen verglichen werden. Im Allgemeinen muss die Uebereinstimmung befriedigend genannt werden, in den verdünnteren Lösungen betragen die Differenzen bis zu 2.5 pCt., in den concentrirtesten (bis  $4/10$  n) sind sie etwas grösser. Die geäusserte Ansicht, dass diese Differenzen nicht in experimentellen Fehlern der Untersuchungsmethoden ihren Grund haben können, kann nicht, entsprechend dem oben Gesagten, als genügend begründet angesehen werden.

Le Blanc.

**Besprechung einiger Einwände, die gegen meine Methode der Bestimmung des Gefrierpunkts verdünnter Lösungen erhoben wurden, von E. H. Loomis (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 57, 521—532). Zurückweisung verschiedener Eiuwände von Jones und Wildermann (*diese Berichte* 28, Ref. 40 und 98).**

Le Blanc.

**Ueber die Stabilität der 6 isomeren Xylylsuccinimide, von A. Miolati und A. Lotti (*Atti Acc. d. Lincei, Rendt.* 1896, I. Sem. 88—96.)** In Verfolg früherer Untersuchungen (*diese Berichte* 27, Ref. 557 und 784; 28, Ref. 600) haben Verff. die 6 isomeren Xylylsuccinimide aus den nach bekannten Verfahren gewonnenen Xylidinen dargestellt und auf ihre Zersetzungsgeschwindigkeit unter dem Einfluss der Natronlauge untersucht. In der folgenden Uebersicht sind die einzelnen Isomeren durch die Stellung ihrer  $CH_3$ -Gruppen zum Stickstoff, der jedesmal an der 1. Stelle gedacht werden soll, und durch ihre Schmelzpunkte gekennzeichnet, und daneben sind

die beobachteten (und constant gefundenen) Werthe für das Product AC ( $A = 9.15$ ) verzeichnet.

2.6 (Schmp. 187°)	. . . .	AC = 0.1571
2.3 (Schmp. 105°)	. . . .	» 0.8147
2.4 (Schmp. 118°)	. . . .	» 0.8653
2.5 (Schmp. 120°)	. . . .	» 0.8757
3.5 (Schmp. 168°)	. . . .	» 1.045
3.4 (Schmp. 150°)	. . . .	» 1.270

Man bemerkt sehr deutlich den schon früher (*diese Berichte* 28, Ref. 600) hervorgehobenen Einfluss, den die Orthostellungen auf die Festigung der Molekel gegen die Wirkung des Alkalis ausüben.

Foerster.

Ueber die hydrolytische Zersetzung von Ferrinitrat und Ferrisulfat. Ueber die aus der hydrolytischen Spaltung ermittelten Affinitätscoefficienten von Säuren, von U. Antony und G. Gigli (*Gazz. Chim.* 26, 1, 293—311; *Atti Acc. d. Lincei, Rend.* 1896, I. Sem. 197—199). Ebenso wie Eiseuchlorid (*diese Berichte* 28, Ref. 971) werden auch ganz neutrale Lösungen von Ferrinitrat und Ferrisulfat bei immer wachsender Verdünnung mit der Zeit immer weiter und schliesslich vollkommen dissociirt, was man daran erkennt, dass Kochsalz in ihnen Eisenhydrat abscheidet, und dass schliesslich gelbes Blutlaugensalz keine Blaufärbung mehr veranlasst. Concentrirte Ferrinitratlösungen, welche Fe und  $\text{NO}_3$  genau im Verhältniss 1:3 enthalten, geben beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Salpetersäure ab; verdünnt man die Lösungen allmählich immer weiter, so zeigen sich diejenigen, welche 1 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  in mehr als 1000 g Wasser enthalten, zunächst farblos. Dieses Verhalten weicht von dem anderer verdünnter Eisenlösungen ab, welche stets deutlich gefärbt bleiben. Verff. denken sich, dass in diesem Falle Salze einer Pyro- bzw. Orthosalpetersäure bei zunehmender Verdünnung entstehen und keine eigentlich basischen Eisensalze. Das Eisenorthonitrat  $\text{H}_2\text{FeNO}_5$  zerfällt weiter in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{H}_5\text{NO}_5$ , wobei dann auch, der Beobachtung entsprechend, wieder eine Gellfärbung der Lösung bemerkbar wird. Gegenüber Ferrocyankali soll das erwähnte Eisenorthonitrat sich der Gleichung  $3\text{FeH}_2\text{NO}_5 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{FeKFe}(\text{CN})_6 + 3\text{KNO}_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3$  umsetzen, also ganz so, als wenn das basische Salz  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  vorläge; als Grund hierfür wird angenommen, dass Kalium stets nur ein Metanitrat zu bilden vermag. Während hierdurch die Eisennitratlösungen noch manche Fragen stellen, verhalten sie sich im Uebrigen ganz wie die Eisenchloridlösungen bei zunehmender Verdünnung. Zum Unterschiede von beiden geben ganz neutrale Eisensulfatlösungen, welche bei mässiger Verdünnung noch ganz klar sind, bei weiterem Wasserzusatz allmählich Veranlassung zur Bildung von Niederschlägen, anfangs von stark

basischem Sulfat, dann von Eisenhydrat. Trotzdem liess sich auch hier der Fortschritt der Hydrolyse ganz gut verfolgen; in allen Fällen erfolgt erst die Bildung immer basischerer Salze und erst zuletzt entsteht nur Eisenhydrat. Die ungefähren Verdünnungen, bei denen dieser Punkt eintritt, sind, bezogen auf 1 g Fe: Beim Chlorid  $648 \cdot 10^4$  g, beim Nitrat  $643 \cdot 10^4$  g, beim Sulfat  $398 \cdot 10^4$  g Wasser. Man sieht, dass zur Trennung sämtlicher Cl- bzw.  $\text{NO}_3$ -Ionen von Eisen die gleiche Menge Wasser nothwendig ist, entsprechend der gleichen Avidität von Salzsäure und Salpetersäure. Die Schwefelsäure ist erheblich schwächer als diese, und daher ist das Sulfat leichter vollkommen hydrolytisch spaltbar. Dass die Schwefelsäure hier schwächer erscheint, als nach anderen Affinitätsbestimmungen, liegt daran, dass das Eisenhydrat bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht colloidal bleibt, sondern ausfällt, wodurch die Hydrolyse eher vollständig wird.

Foerster.

Ueber die festen Lösungen des Phenols in Benzol, von F. Garelli (*Atti Acc. d. Lincei, Rend.* 1896, I. Sem. 204 bis 212). Das von den Gesetzen der Gefrierpunkterniedrigung von Lösungen abweichende Verhalten benzolischer Lösungen von Phenol hat Verf. früher (*diese Berichte* 27, Ref. 857) dadurch erklärt, dass statt reinen Benzols sich beim Gefrieren dieser Lösungen feste Lösungen von Phenol in Benzol abscheiden. Diese Auffassung fand durch die vorliegende Untersuchung ihre volle Bestätigung, indem nach einem in ähnlichen Fällen wiederholt angewandten Verfahren (*diese Berichte* 24, Ref. 884) ein dritter, seiner Menge nach leicht bestimmbarer Körper, hier das Benzil, der anfänglichen Lösung in bekannter Menge zugesetzt wurde, um die den ausgeschiedenen Krystallen anhängende Menge Mutterlauge zu finden. Es zeigte sich, dass diese ersteren stets erheblich reicher an Phenol waren, als nach der Menge eingeschlossener Mutterlauge zu erwarten war, dass also stets feste Lösungen von Phenol in Benzol entstanden waren. Merkwürdigerweise nahm aber deren Phenolgehalt in dem Maasse ab, als der Phenolgehalt der ursprünglichen Lösung anstieg, eine mit dem Vertheilungsgesetz schwer vereinbare Thatsache. Verf. hält es nicht für unwahrscheinlich, dass dieser Umstand darin seine Erklärung findet, dass die Temperaturen, bei denen die Vertheilung erfolgte, verhältnissmässig sehr verschieden waren, um so tiefer, je concentrirter die Lösungen waren. In der That wurde auch, als der Gefrierpunkt einer verdünnteren Phenollösung durch Zumischung von Benzil stark erniedrigt wurde, der dieser Temperatur und nicht der der ursprünglichen Concentration der Lösung entsprechende Phenolgehalt in Krystallen gefunden.

Foerster.

Studien über Vanadium und Vanadiumcarbid, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 1297—1302). Durch Erhitzen eines Gemenges von Vanadinsäureanhydrid mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen er-

hält man stark kohlenstoffhaltiges Vanadium. Erhitzt man Vanadinsäure im Kohlentiegel in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Strom von 1000 A. und 60 V. nur zwei Minuten lang, so erhält man geschmolzenes Vanadin, das nur ungefähr 5 pCt. Kohlenstoff enthält. Dasselbe ist weiss, von glänzendem, metallischem Bruch, nicht oxydirbar an der Luft und besitzt das spec. Gewicht 5.8 bei + 20°. Bei längerem Erhitzen der Vanadinsäure im elektrischen Ofen unter den oben bezeichneten Bedingungen erhält man ein krystallinisches Vanadiumcarbid, dem die Formel  $C Va$  zukommt. Es besitzt das spec. Gewicht 5.36, wirkt nicht auf Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und ist Säuren gegenüber beständiger als das Vanadium. Vanadium legirt sich bei der Hitze des elektrischen Ofens mit Eisen, Kupfer und Aluminium, aber nicht mit Silber. Seinen Eigenschaften nach steht das Vanadin den Metalloiden näher als den Metallen; sein Carbid ähnelt den Carbiden des Titans und des Zirkons, die die analoge Zusammensetzung besitzen.

Täuber.

Ueber eine neue Herstellungsweise von Legirungen, von H. Moissan (*Compt. rend.* 122, 1302—1303). Die Methode basirt auf der grossen Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff. Man bringt auf geschmolzenes Aluminium ein Gemisch von Metalloxyd und Aluminiumspähnen. Ein Theil des Aluminiums verbrennt dann an der Oberfläche des Bades, wobei eine solche Wärmeentwicklung stattfindet, dass die widerstandsfähigsten Oxyde reducirt werden. Das entstehende Metall legirt sich dabei mit dem Aluminium. Auf diese Weise sind Legirungen von Aluminium mit Nickel, Molybdän, Wolfram, Uran und Titan erhalten worden; es ist sogar gelungen, eine Wolframlegirung mit 75 pCt. Wolfram herzustellen. Mit Hülfe der Aluminiumlegirungen ist es nun möglich, auch andere Legirungen, die bisher nicht erhalten worden sind, darzustellen, z. B. Kupfer-Chromlegirung. Man trägt zu diesem Zwecke in geschmolzenes Kupfer Aluminiumchromlegirung ein und erhält dabei eine Kupfer-Chrom-Aluminiumlegirung. In diese geschmolzene Legirung bringt man dann Kupferoxyd, durch welches das Aluminium verbrannt wird. Die entstandene Thonerde scheidet sich dann an der Oberfläche ab. Das Verfahren dürfte gestatten, Wolfram und Titan mit Stahl zu legiren.

Täuber.

Ueber eine neue Art, den Malachit künstlich herzustellen, von A. de Schulten (*Compt. rend.* 122, 1352—1354). Verf. hat früher (*diese Berichte* 23, Ref. 169) die Darstellung krystallisirten Malachits in der Weise erreicht, dass er eine wässrige Lösung von Kupfercarbonat in Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade erhitze. Diese Methode bietet keine Erklärung für die Entstehung des Malachits in der Natur. Eine solche Erklärung kann man dagegen in der folgenden neuen, vom Verf. aufgefundenen Darstellungsweise des Malachits

erblicken: In dem nahe dem Boden einer Flasche befindlichen Tubus wird ein einseitig geschlossenes Röhrchen mittels eines Stückes Kautschuckschlauch derart befestigt, dass das offene Ende in die Flasche hineinragt und das Röhrchen mit dem geschlossenen Ende ein wenig nach unten geneigt ist. Die Flasche wird dann mit einer Lösung von Kupfercarbonat in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gefüllt und das Röhrchen an einem einzigen Punkte 10 Tage lang mit einer sehr kleinen Gasflamme erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich das Kupfercarbonat grösstentheils in Form kleiner Malachitkrystalle in der Röhre angeschieden.

Täuber.

**Ueber die Zirkon-Wolframverbindungen**, von L. A. Hallopeau, (*Compt. rend.* 122, 1419—1422). Frisch gefälltes Zirkonhydroxyd wird von einer kochenden Lösung des parawolframsauren Kaliums  $12 \text{ WoO}_3$ ,  $5 \text{ K}_2\text{O}$ ,  $11 \text{ H}_2\text{O}$  aufgenommen. Aus der filtrirten Lösung erhält man beim Eindunsten im Vacuum Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel  $10 \text{ WoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $4 \text{ K}_2\text{O} + 15 \text{ H}_2\text{O}$  entspricht. In den Mutterlauge findet sich noch ein Salz von der Formel  $10 \text{ WoO}_3$ ,  $2 \text{ ZrO}_2$ ,  $4 \text{ K}_2\text{O} + 20 \text{ H}_2\text{O}$ ; dasselbe bildet sehr kleine Prismen, die energisch auf das polarisirte Licht wirken. Wendet man an Stelle des parawolframsauren Kaliums das entsprechende Ammoniumsalm an, so erhält man das Salz  $10 \text{ WoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $3 (\text{NH}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} + 13 \text{ H}_2\text{O}$ , dessen Krystalle gleichfalls stark auf das polarisirte Licht wirken. Die Krystalle verwittern sehr rasch an der Luft und werden selbst in der Mutterlauge nach einiger Zeit trübe.

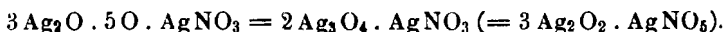
Täuber.

**Künstliche Herstellung eines Chlorcarbonats des Natriums und Magnesiums und eines Doppelcarbonats der beiden Metalle. Künstliche Herstellung des Darapskits und des Hydrargillits**, von A. de Schulten (*Compt. rend.* 122, 1427—1429). Durch achtstündiges Erhitzen einer Lösung von 20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 150 g  $\text{NaCl}$  und 15 g Magnesiumchlorid in 550 ccm Wasser in einer geschlossenen Flasche auf dem Wasserbad erhält man ein Salz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  in Form regulärer Octaëder vom spec. Gew. 2.377. Dieselben scheinen mit dem Northupit identisch zu sein. Erhitzt man eine Lösung von 100 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 20 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{ aq}$  in 450 ccm Wasser in derselben Weise wie oben, so erhält man rhomboëdrische Krystalle der Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ . Lässt man eine heisse Lösung von 250 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ aq}$  und 400 g  $\text{NaNO}_3$  in 500 ccm Wasser erkalten, so erhält man Krystalle des in Chili gefundenen Darapskits,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Bringt man Thonerdehydrat dadurch langsam zur Abscheidung, dass man die ammoniakalische Lösung lange Zeit in einer Flasche gelinde erwärmt, oder durch Einleiten von Kohlendioxyd in die erwärmte alkalische Lösung, so erhält man Krystalle von den Eigenschaften der Hydrargillits.

Täuber.



Ueber ein Peroxynitrat des Silbers, von E. Mulder und J. Heringa (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 1—51). Im Silbervoltmeter bildet sich an der Anode eine kleine Menge einer schwarzen Verbindung. Diese Beobachtung gab Verff. Veranlassung, die schwarze krystallinische Verbindung eingehend zu studiren, welche sich unter gewissen Bedingungen bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Silbernitrat bildet und von Ritter im Jahre 1804 entdeckt worden ist. Da die Angaben verschiedener Forscher bezüglich der Zusammensetzung dieser Verbindung vielfach von einander abweichen, wurden die Versuche mit derselben von Verff. wieder aufgenommen in der Annahme, dass diese Differenzen vielleicht eine Folge der verschieden concentrirten Lösungen gewesen seien. Verff. änderten deshalb die Concentration der Lösungen in mannigfachster Weise ab. Vor der Hand theilen sie die Resultate mit stark concentrirten Lösungen mit und verweisen bezüglich der Ergebnisse ihrer Versuche mit weniger concentrirten Lösungen auf eine spätere Mittheilung. Die Lösungen wurden theils neutralisirt (mit Silbercarbonat), theils in nicht neutralisirtem Zustand verwandt. Die Analysen der schwarzen krystallinischen Substanz wurden mit besonderer Sorgfalt ausgeführt und sei diesbezüglich auf das Original verwiesen. Zur Controle der Analysenresultate wurde nach verschiedenen Methoden gearbeitet; so wurde der Stickstoff nach 2, das Silber nach 4 verschiedenen Methoden bestimmt, das Wasser wurde direct, der entweichende Sauerstoff indirect ermittelt. Gleichzeitig wurde das an der Kathode abgeschiedene Silber bestimmt, welches für die Zusammensetzung der schwarzen Verbindung von bestimmter Bedeutung ist, da man annehmen muss, dass bezüglich der Mengenverhältnisse beider ein constantes Verhältniss besteht. Aus den Ergebnissen der Analysen der stark concentrirten Lösungen leitet sich für die schwarze krystallinische Verbindung die Formel ab:



Bei constantem Strom, Temperatur, Zeit u. s. w. scheint ein Maximum der Concentration zu existiren, mit welchem ein Gewichtminimum der entstandenen schwarzen Verbindung zusammenfällt. Das unter diesen Bedingungen gebildete Product scheint gleichzeitig bezüglich der Geschwindigkeit seiner freiwilligen Zersetzung ein Minimum aufzuweisen, was einem Beständigkeitsmaximum entspräche. Die freiwillige Zersetzung scheint von der Menge und den Beziehungen nebensächlicher Verunreinigungen (wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) abzuhängen. Dieselbe ist im Allgemeinen sehr begrenzt und kann vielleicht vollständig beseitigt werden. Ihre Geschwindigkeit ist bei  $50^\circ \text{C}$ . sehr gering, bei  $90$ — $100^\circ$  dagegen beträchtlich.

Lenze.

**Refractometrische Untersuchungen**, von J. F. Eykman (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 15, 42–60; Fortsetzung von *diese Berichte* 29, Ref. 73). In seiner früheren Abhandlung (loc. cit.) hat Verf. gezeigt, dass sich für die Berechnung der Molekularrefraction organischer Körper bei verschiedenen Temperaturen besser die Formel  $\frac{n^2-1}{n+0.4} \cdot VM$  eignet, als die Formeln  $n-1$  oder  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ . An einer Reihe von Kohlenwasserstoffen  $C_{17}H_{36}$ ,  $H_{18}H_{38}$  . . . . .  $C_{23}H_{48}$ , welche von Krafft dargestellt und sorgfältig gereinigt waren, sucht nun Verf. zu ermitteln, ob sich in homologen Reihen ein constanter Werth für die Zunahme der aus obiger Formel berechneten Molekularrefraction bei einem Ansteigen um  $CH_2$  ergibt. Es wurden die Brechungsindices und Dichten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, aus den Beobachtungen nach des Verf. Formel die Molekularrefractionen berechnet und letztere mit denjenigen verglichen, welche sich für obige Kohlenwasserstoffe berechnen lassen aus den für die Kohlenwasserstoffe  $C_6H_{14}$ ,  $C_{32}H_{66}$  und  $C_{20}H_{42}$  früher erhaltenen Molekularrefractionen (indem man den Werth des Zuwachses für ein  $CH_2$  ermittelt). Die gefundenen und errechneten Werthe stimmten gut überein. In der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist demnach von  $C_6H_{14}$  bis  $C_{32}H_{66}$  der Werth für ein hinzutretendes  $CH_2$  constant. Es sind (im flüssigen Zustand) für den Zuwachs um ein  $CH_2$  die Werthe von

$$\beta = 10.431, \quad \alpha = 10.260, \quad A = 10.052, \quad \beta - \alpha = 0.171.$$

Lenze.

---

## Organische Chemie.

**Ueber Azimidverbindungen**, von Th. Zincke [4. Mitthlg.]; **Ueber Azimidouramidobenzoëssäuren und Azimidobenzoëssäuren**, von Th. Zincke und Br. Helmert (*Lieb. Ann.* 291, 313–342). Nach Griess (*diese Berichte* 15, 1880) sind die Azimide allgemein als symmetrische Verbindungen aufzufassen, weil aus den beiden Amidouramidobenzoëssäuren

