

## R e f e r a t e

(zu No. 17; ausgegeben am 26. November 1894).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

**Herstellung der Thonerde aus Thonen**, von J. Heibling (*Compt. rend.* 119, 609—610). Zur Gewinnung einer kiesel- und eisenfreien Thonerde wird Thon mit Ammoniumsulfat ( $3\frac{1}{2}$  Mol. auf 1 Mol. Thonerde) vermischt und auf  $270\text{--}280^\circ$  erhitzt, wobei Ammoniak entweicht und Alaun entsteht; letzterer wird ausgezogen, durch Krystallisation von Eisen befreit und dann im pulvrigen Zustande mit feuchtem, warmem Ammoniak behandelt, wobei körnige Thonerde entsteht, die sich durch Waschen von Kalium- und Ammoniumsulfat leicht befreien lässt.

Gabriel.

**Einwirkung des Sandes und Wassers der Sahara auf hydraulischen Cement und Kalk**, von J. Perret (*Compt. rend.* 119, 654—656). Dem Gypsgehalt ist die zerstörende Wirkung des Sandes und Wassers zuzuschreiben.

Gabriel.

**Elektrolyse geschmolzener Salze**, von C. Vautin (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 13, 448—455). Geschmolzenes Chlornatrium wurde mit einem Strom von 2 Volt. Spannung elektrolysiert und geschmolzenes Blei als Kathode verwendet. Es bildet sich eine Bleinatriumlegirung, deren Natriumgehalt auf 10 — 20 pCt. gesteigert werden kann. Aus derselben kann man einen Theil des Natriums abdestilliren. Behandelt man die geschmolzene Legirung mit Wasserdampf, so erhält man geschmolzenes Natriumhydrat, welches vom Blei abgeschöpft werden kann. Schmilzt man die Legirung unter Natriumhydrat, so wird Natriumoxyd gewonnen. Der Leitungswiderstand des geschmolzenen Salzes soll bedeutend geringer sein als der des gelösten, sodass die Elektrolyse mit weit geringerem Kraftaufwand — Verf. behauptet mit dem fünften Theil des zur Zersetzung des gelösten Salzes erforderlichen — durchgeführt werden kann.

Schertel.

**Ueber das Product der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf metallisches Silber**, von Ch. Jones (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 12, 983—988). Feinpulvriges, durch Ammoniumsulfid aus ammoniakali-

scher Lösung reducirtes Silber wurde mit festem Quecksilberchlorid im Ueberschuss gemischt und mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt. Nach einigen Wochen wurde das weisse Reactionsproduct durch Schlemmen vom unangegriffenen Silber getrennt. Dasselbe hatte die Zusammensetzung eines Doppelsalzes  $\text{Hg Cl}_2 + \text{Ag} = \text{Hg Ag Cl}_2$ . Die Verbindung wird im feuchten Zustande vom Lichte etwas verändert. Durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium wird das Doppelsalz zersetzt nach der Gleichung  $3 \text{Hg Ag Cl}_2 = \text{Hg} + \text{Ag} + 2 \text{Ag Cl} + 2 \text{Hg Cl}_2$ . In ähnlicher Weise wirkt Cyankalium. Durch Ammoniak wird das Doppelsalz geschwärzt, beim Erwärmen mit kaustischem Natron hinterbleiben Silberoxyd und Quecksilberoxydul. — Natriumsulfit löst die Doppelverbindung unter Reduction eines Theiles der Metalle. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:  $4 \text{AgHg Cl}_2 + (7 + x) \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Ag}_2 + \text{Hg} + \text{Ag}_2\text{SO}_3, x \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3 \text{Hg Na}_2(\text{SO}_3)_2 + 8 \text{Na Cl}$ . Die Verbindung von Silbersulfit mit Natriumsulfit scheint nicht nach festen Verhältnissen zusammengesetzt zu sein. Salzsäure scheidet aus dem Doppelsalze die Hälfte des Quecksilbers ab, das metallische Quecksilber wirkt reducirend auf einen Theil des gelösten Chlorsilbers.

Schertel.

**Die Farbe der Salze in Lösung**, von J. H. Kastle (*Americ. Chem. Journ.* 16, 326—340). Der Aufsatz bildet eine Kritik der bisher aufgestellten Theorien. Die Dissociationstheorie ist nicht geeignet zu erklären, warum die Lösungen verschiedener Salze desselben Metalles zwei oder mehrere verschiedene Farben besitzen, noch weshalb die Farbe von Salzlösungen in der Kälte durch Verdünnung heller wird. Ebenso wenig vermag nach Ansicht des Verf. die Hydrattheorie einsichtlich zu machen, dass der blosse Zutritt von Hydratwasser die Eigenschaften einer Verbindung so tief zu verändern vermöge, dass z. B. eine weisse Substanz eine blaue oder rothe Farbe gewinne. Verf. ist der Ansicht, dass die Farbe einer Salzlösung nicht durch die Farbe der Ionen bedingt sei, sondern von der Farbe der Basis oder Säure und dass die Basis oder Säure, welche den färbenden Bestandtheil bildet, Hydrate von verschiedener Farbe besitze. So kennt man z. B. zwei verschieden gefärbte, lösliche, colloidale Modificationen des Eisenoxydes.

Schertel.

**Ueber die Löslichkeit des Weinstein in Alkohol von verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen**, von J. A. Roelofsen (*Americ. Chem. Journ.* 16, 464). Die Löslichkeit wurde bestimmt in Alkohol von neun verschiedenen Stärken (90—10 pCt.) und in Temperaturen von 0—50° mit Intervallen von 5°. Schertel.

**Die Jodabsorption einiger der selteneren fetten Oele**, von J. A. Roelofsen (*Americ. Chem. Journ.* 16, 467). Die Untersuchung erstreckt sich auf 49 verschiedene Oele.

Schertel.

Ueber die moleculare Asymmetrie und das Drehungsvermögen bei organischen Substanzen [erste Mittheilung], von A. Piutti (*Gazz. chim.* 24, 2, 85—97). Es wird, was übrigens auch schon von anderer Seite gelegentlich geschehen ist, darauf hingewiesen, dass die Theorie von Guye über die Aenderung des Drehungsvermögens mit derjenigen der Asymmetrie im Aufbau der Molekeln häufig in Widerspruch mit der Beobachtung steht, und dies an einigen Abkömmlingen des Asparagins dargethan.

Foerster.

Ueber die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und  $+32^{\circ}$ , von A. Bartoli und E. Stracciati (*Gazz. chim.* 24, 2, 145—152). Die Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme des Wassers wurden nach folgenden drei Verfahren ausgeführt: 1. Man brachte in das Calorimeterwasser verschiedene vorher auf  $100^{\circ}$  erhitzte Metalle, deren wahre specifische Wärme zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  bekannt war, 2. man fügte zu dem Calorimeterwasser eine bestimmte Menge Wasser von  $0^{\circ}$  und von  $100^{\circ}$ , 3. man fügte zu dem Calorimeterwasser, welches wärmer war als die Umgebung, eine bestimmte Menge Wasser von der Temperatur der Umgebung. Hiernach wurden während 9 Jahren über 2000 Versuche mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Die Ergebnisse der Versuche lassen sich am besten durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_t = 1.006630 - 0.000593962 t + 0.000004338650 t^2 \\ + 0.000000425520 t^3 - 0.000000002819 t^4;$$

für diese ist, wenn die Temperaturen in der Scala des Wasserstoffthermometers ausgedrückt werden, die folgende Gleichung zu setzen:

$$C = 1.00688 - 0.000566 t - 0.00000615 t^2 \\ + 0.000001015 t^3 - 0.000000013 t^4.$$

Foerster.

Die specifische Wärme des Wassers bei constantem Volumen, von A. Bartoli und E. Stracciati (*Gazz. chim.* 24, 2, 152—155). Unter Berücksichtigung des Ausdehnungs- und des Compressionscoefficienten des Wassers wurde aus dessen specifischer Wärme bei constantem Druck (vergl. das vorangehende Referat) seine specifische Wärme bei constantem Volumen von  $0-35^{\circ}$  von Grad zu Grad berechnet. Der Quotient aus beiden nimmt mit der Temperatur stetig und langsam zu.

Foerster.

Ueber die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens der zusammengesetzten Aether von der Temperatur, von A. Bartoli (*Gazz. chim.* 24, 2, 156—172). Die auf eine grosse Anzahl von zusammengesetzten Aethern ausgedehnten Versuche haben ergeben, dass zunächst bei diesen in den homologen Reihen die elektrische Leitfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und bei den Siedetemperaturen abnimmt, wenn die Moleculargrösse der Aether zunimmt. Mit

steigender Temperatur nimmt ferner das Leitungsvermögen der Ester zu und zwar verhältnissmässig um so stärker, je complexer die Formeln der Aether sind. Fügt man zu einem Ester 1—20 v. H. von irgend einem Alkohol, so nimmt das Leitvermögen der so entstandenen Lösung mit steigender Temperatur ab, während der Zusatz eines Phenols, eines Ketons, von Anilin, Paraldehyd oder von irgend welcher Säure an dem Umstande nichts ändert, dass das Leitvermögen der Ester mit der Temperatur ansteigt.

Foerster.

Ueber Volumenänderungen von Flüssigkeitsgemischen in Beziehung zum kryoskopischen Verhalten, von E. Paternò und C. Montemartini (*Gazz. chim.* 24, 2, 179—190). Wenn Flüssigkeiten aus Molecularcomplexen bestehen, und diese beim Lösungsvorgange in kleinere Complexe oder einzelne Molekeln gespalten werden, so findet eine Entfernung der Molekeln von einander statt, und es wird sehr wahrscheinlich das specifische Gewicht der Lösungen solcher Flüssigkeiten geringer gefunden werden, als es sich aus demjenigen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes berechnen lässt. Zu den Flüssigkeiten, für welche auf die verschiedenste Weise wahrscheinlich gemacht ist, dass sie aus grösseren Molecularcomplexen bestehen, gehören die Alkohole. Das kryoskopische Verhalten derselben aber in benzolischer Lösung zeigt, dass hierin diese Complexe zerfallen und zwar umso mehr, je verdünnter die Lösung ist. Daher wird bei der Lösung von Alkoholen in Benzol eine Volumenvermehrung zu beobachten sein. Diese Voraussicht hat sich dann auch für die benzolischen Lösungen von Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Caprylalkohol, sowie auch für diejenige der Essigsäure, deren Molecularcomplexe sich in Benzol ebenfalls verkleinern, als richtig erwiesen; die Differenzen zwischen berechneter und gefundener Dichte sind freilich sehr klein und erreichen nicht mehr als höchstens 1—2 Einheiten in der dritten Decimale. Eine Ausnahme bilden der Benzylalkohol und der Diäthyläther des Glycerins, dessen benzolische Lösung dichter gefunden wurde, als die Rechnung verlangt, sodass die der Untersuchung zu Grunde gelegte Erwägung jedenfalls keine ganz allgemeine Bedeutung hat. Diese vorläufigen Bestimmungen sollen der Anfang von Versuchsreihen sein, welche von den Verff. auf breiter Grundlage beabsichtigt sind und wichtige Ergebnisse zu liefern versprechen.

Foerster.

Ueber die Beständigkeit der am Stickstoff substituirtten Succinimide, von A. Miolati und E. Longo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendic.* 1894, I. Sem. 597—605). In Verfolg der kürzlich von Miolati veröffentlichten Untersuchung über die Beständigkeit verschiedener Imide (*diese Berichte* 27, Ref. 557) haben Verff. nach dem dort benutzten Verfahren die Beständigkeit der am Stickstoff substi-

tuirten Succinimide bestimmt und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt:

<i>n</i> -Propylsuccinimid . . . . .	AC = 0.055.
Aethylsuccinimid . . . . .	0.085.
Methyl- » . . . . .	0.217.
Benzyl- » . . . . .	0.276.
Allyl- » . . . . .	0.282.
<i>p</i> -Tolyl- » . . . . .	1.12.
Phenyl- » . . . . .	2.27.

Es tritt hier wieder der auch in anderen Fällen beobachtete Einfluss der Phenylgruppe in der Seitenkette hervor, die Ringbildung zu erschweren bezw. die Aufspaltung der Ringe zu begünstigen. Ferner ist zu bemerken, wenn man die früher ermittelten Werthe mit den obigen vergleicht, wie stark die Beständigkeit des Succinimids dadurch vermindert wird, dass die Methylgruppe an den Stickstoff tritt, während dieselbe am Kohlenstoff, also im Brenzweinsäureimid, eine Vermehrung der Beständigkeit herbeiführt.

Foerster.

## Organische Chemie.

Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins. 18. Ueber das Auftreten polymorpher Modificationen bei Hydroxylaminderivaten, von W. Lossen (*Lieb. Ann.* 281, 169—305). Verf. hat wiederholt hervorgehoben, dass manche Hydroxylamin-derivate in mehreren Modificationen auftreten, deren Verschiedenheit bislang nicht befriedigend als Strukturverschiedenheit gedeutet werden konnte (vgl. u. A. *diese Berichte* 22, Ref. 587 und 25, 433). Die vorliegende umfangreiche Mittheilung, welche eine Fortsetzung der früheren bildet und im Wesentlichen den Dissertationen von Schülern des Verf. (P. Griebisch, R. Jacobson, H. Klabund, P. Neumann, C. Rahnenführer, M. Störmer, A. Uecker und P. Wiskirchen, Königsberg 1884—1892) entnommen ist, zeigt, welche Klassen amidartiger Hydroxylamin-derivate in polymorphen Modificationen auftreten, und in welchen Klassen letztere nicht beobachtet werden konnten. Die Mittheilung gliedert sich in folgende 10 Capitel.

I. *Monohydroxamsäuren*: Keine derselben ist in mehreren Modificationen erhalten worden. Es wurden untersucht: Benzhydroxamsäure, deren Ammoniumsalz  $C_7H_5NO_2 \cdot NH_4 + C_7H_7NO_2$  bei  $146^\circ$  schmilzt; *m*- resp. *p*-Tolhydroxamsäure, beide rhombisch, Schmp.