

Referate

(zu No. 10: ausgegeben am 12. Juni 1893).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Rosafärbung der Calciumchloratflüssigkeit, von E. Wagner (*Chem.-Ztg.* 17, 653). Verf. bestätigt die Beobachtung von Bailey und Jones, dass die Rosafärbung nur durch die Gegenwart einer höheren Oxydationsstufe des Mangans bewirkt wird, auf Grund der spectroscopischen Untersuchung. Die rothe Calciumchloratlauge liefert in etwa 5 cm dicker Schicht das charakteristische Spectrum des Permanganats.

Schotten.

Das Atomgewicht des Bors, von W. Ramsay und E. Aston (*Journ. chem. soc.* 1893, 207—217). S. diese Berichte 26, Ref. 39.

Schotten.

Ueber phosphorhaltige Gesteine thierischen Ursprungs und über eine neue Art von Phosphoriten, von A. Gautier (*Compt. rend.* 116, 928—933). Verf. hat die in der Minerva- oder Muschelgrotte des Departements Hérault vorkommenden, fossilen Knochen und den Erdboden, in dem letztere ruhen, analysirt. Die Analyse der Knochen ergab Wasser, organische Materie (modificirtes Osseïn) (5.241 pCt.), Kieselsäure (Sand), Tricalciumphosphat (75.468 pCt.), Fluor- und Chlorcalcium, Magnesium- und Aluminiumphosphat, Thonerde (nebst Eisen), Calciumcarbonat und -sulfat, Zinkoxyd (0.149 pCt.), sowie Spuren von Bleioxyd und von Nitraten. Der Erdboden enthielt einige Meter unter der Oberfläche: Wasser, stickstoffhaltige Substanz (4.33 pCt.), Sand und eisenschüssigen, phosphorhaltigen Thon (unlöslich in verdünnter Säure) (45.25 pCt.), Gyps (11.31 pCt.), Calciumcarbonat, Calciumphosphat (17.45 pCt.), Aluminiumphosphat, P_2O_5 Al_2O_3 (10.63 pCt.), Fluorcalcium und spurenweise Magnesia. Ueber den Ursprung dieser beiden Phosphorite und den Mechanismus, durch den sich ihre Anhäufung vollzog, soll später berichtet werden.

Gabriel.

Ueber die Fluoride der Erdalkalien, von C. Poulenc (*Compt. rend.* 116, 987—989). Fluorstrontium wird als durchsichtige, undeut-

lich krystallinische Masse von der Dichte 2.44 erhalten, wenn man Flusssäuregas auf Chlorcalcium wirken lässt und dabei die Temperatur schliesslich bis auf 1200° steigert; das Product löst sich nicht in kaltem, kaum in warmem Wasser. Dagegen gewinnt man dasselbe Fluorid in regulären Octaëdern, wenn man den amorphen Körper entweder mit Chloralkalien, oder mit Chlorkalium und Fluorwasserstofffluorkalium erhitzt, oder wenn man Chlorstrontium auf Fluorwasserstofffluorkalium wirken lässt.

Gabriel.

Ueber die Veränderung der Eisenwässer, von G. Tolomei (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 144—146). Die Ergebnisse, zu welchen Riban bezüglich der beim Lagern in verschlossenen Gefässen vor sich gehenden, fast gänzlichen Abscheidung des Eisens aus Eisenwässern gelangt (*diese Berichte* 25, Ref. 693, vergl. auch 714) werden bestätigt. Der Grund für die Oxydation des als Carbonat gelösten Oxyduls zu unlöslichem Oxyd ist das Auftreten der von Winogradsky zuerst beobachteten Eisenbakterien, besonders von *Leptorix ochracea* (*Botan. Zeitg.* 1888). Wenn diese Mikroorganismen fehlen, bleibt der Gehalt der in Flaschen verschlossenen Eisenwässer an gelöstem Oxydul unverändert.

Foerster.

Beziehungen zwischen der Lothar Meyer'schen und der Mendelejeff'schen Periode, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 137—143). Mendelejeff wies, wie bekannt, darauf hin, dass in einer grossen Periode der Elemente, z. B. von K bis Br, die maximale Zahl der Sauerstoffäquivalente, mit denen die Elemente sich verbinden können, zweimal in der gleichen Weise vom Minimum zum Maximum ansteige, und entsprechend die auf Sauerstoff bezogenen Aequivalentgewichte der Elemente zweimal regelmässig vom Maximum zum Minimum herabsinken. Lothar Meyer zeigt ferner, dass in einer grossen Periode die specifischen Gewichte der Elemente von einem Minimum zu einem in der Mitte der Periode liegenden Maximum ansteigen, um alsdann zum Minimum zurückzukehren. Verf. hat nun gefunden, dass, wenn man in den kleinen Perioden solche Elemente in Betracht zieht, welche von den in der Mitte stehenden vierwerthigen gleich weit entfernt sind, zwischen den Verhältnissen der specifischen Gewichte dieser Elemente und den Verhältnissen der ihren sauerstoffreichsten Verbindungen entsprechenden Aequivalentzahlen eine Proportionalität besteht, und zwar ist dieselbe in der ersten Hälfte der Perioden eine umgekehrte, in der zweiten eine direkte.

Foerster.

Ueber die Anordnung der specifischen Gewichte der einfachen Körper im periodischen System der chemischen Elemente, von U. Alvisi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1893, I. Sem. 191—196). Verf. berechnet, dass, wenn man in der zweiten kleinen Periode des natürlichen Systems der Elemente (Natrium bis Chlor) die specifischen

Gewichte der zu beiden Seiten vom Silicium stehenden Elemente addirt, die erhaltenen Summen einander gleich sind. In den grossen Perioden ist die Summe der specifischen Gewichte von K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co gleich derjenigen von Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br; und ebenso betragen die specifischen Gewichte von Rb, Sr, Yb, Zr, Nb, Mo, Ekamangan, Ru, Rh zusammen ebensoviel wie die von Pd, Ag, Ca, In, Sn, Sb, Te, I. Die Trennung in der achten Gruppe zwischen Co und Ni bezw. zwischen Rh und Pd ergibt sich als eine natürliche, insofern das Nickel dem Kupfer ähnlicher ist als dem Kobalt, welches dem Eisen und Chrom näher steht, und zwischen Palladium und Silber grössere Aehnlichkeit herrscht als zwischen Palladium und Rhodium. Der Verf. gelangt zu der Ansicht, dass die Function der achten Gruppe im natürlichen System darin besteht, die weniger dichte Materie im ersten Theil der grossen Perioden der dichteren im zweiten Theile derselben gegenüber ins Gleichgewicht zu setzen.

Foerster.

Kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen, von A. Ghira (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndt.* 1893, I. Sem 187—191; *Gazz. Chim.* 23, 1, 341—347). Die Acetate von Anilin, Pyridin, Diäthylanilin, Nicotin, Chinolin, Diisoamylamin, Diisobutylamin, Propylamin und Allylamin wurden in benzolischer und in wässriger Lösung hinsichtlich der von ihnen hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen untersucht. In wässriger Lösung verhalten sie sich alle gleich und zwar so, als wenn sie darin vollkommen in Essigsäure und freie Base gespalten wären; in benzolischer Lösung hingegen treten grosse Verschiedenheiten bei den Basen auf. Nicotin verhält sich etwa normal und auch Anilin giebt in concentrirter Lösung noch die für Benzol normale moleculare Gefrierpunktserniedrigung. In verdünnter, benzolischer Lösung aber erscheinen Anilin und Diäthylanilin als vollkommen gespalten, Pyridin und Chinolin stehen in der Mitte, Diisoamylamin und Diisobutylamin geben Gefrierpunktserniedrigungen, aus denen eine kleinere als die normale Moleculardepression berechnet wird. Vergl. auch *diese Berichte* 23, Ref. 381; 26, Ref. 193 und 323.

Foerster.

Ueber den osmotischen Druck, von A. Naccari (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndt.* 1893, I. Sem. 237—239). Der Verf. weist auf einen Versuch hin, welcher zeigen kann, dass der osmotische Druck sich nicht durchaus analog dem Gasdruck verhält. Da Einzelheiten über erhaltene Versuchsergebnisse nicht angegeben werden, sei auf das Original verwiesen.

Foerster.

Das Phenantren als Lösungsmittel bei den Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode, von F. Garelli und A. Ferratini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndt.* 1893, I. Sem. 275—282). Das Phenantren eignet sich zu Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode sehr gut; die im Handel

[27*]

bisher vorkommenden Präparate des Kohlenwasserstoffs sind für den gedachten Zweck jedoch noch zu unrein. Sie werden gereinigt, indem man zunächst aus Toluol (vergl. Wense, *diese Berichte* 19, 761), dann wiederholt aus 96 procentigem Spiritus krystallisirt, dann mit wenig Bichromat und Eisessig oxydirt, mit Thierkohle behandelt und schliesslich mehrfach aus absolutem Alkohol krystallisirt. Das so gereinigte Phenantren schmilzt bei 96.25°. Die moleculare Gefrierpunktserniedrigung, welche in Phenantren gelöste Substanzen hervorrufen, beträgt etwa 120; sie wurde für Naphtalin, Diphenylamin, Thymol, Stilben, *m*-Dinitrobenzol und *n*-Methylcarbazol bestimmt, und zeigte im Allgemeinen bei abnehmender Concentration eine kleine Zunahme. Löst man Substanzen, welche ihrer Constitution nach dem Phenantren verwandt sind, wie Carbazol oder Anthracen, in diesem auf, so ergibt sich statt einer Erniedrigung eine Erhöhung des Gefrierpunktes. Es erklärt sich dies wieder durch Bildung einer festen Lösung, deren Vorhandensein auch hier nach der schon früher von den Verfassern angewandten Methode (*diese Ber.* 25, Ref. 937; 26, Ref. 51) erwiesen wurde. Die sich ausscheidende feste Lösung enthält im Verhältniss mehr von der gelösten Substanz als die ursprüngliche flüssige Lösung. Es zeigt sich somit, dass mit zunehmendem Moleculargewicht die Neigung der Kohlenwasserstoffe steigt, mit ihnen ähnlich constituirten stickstoffhaltigen Verbindungen feste Lösungen zu geben. Im Uebrigen besitzt das Phenantren das Verhalten anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe. So giebt Benzoëssäure, in ihm gelöst, zu niedrige Gefrierpunktserniedrigung, ohne dass dies auf die Bildung einer festen Lösung zurückgeführt werden darf. Foerster.

Organische Chemie.

Ueber die Thionylamine, von A. Michaelis, (*Lieb. Ann.* 274, 173—266). 1. *Einleitung* (S. 173—186). Verf. theilt seine Untersuchungen über Thionylamine (vergl. *diese Berichte* 23, 3480, 24, 745—757) nunmehr ausführlich mit. Die wesentlichsten allgemeinen Ergebnisse sind: 1. die primären aliphatischen Amine setzen sich in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid (Darstellung s. i. Orig. S. 184) glatt nach der Gleichung $\text{SOCl}_2 + 3 \text{RNH}_2 = \text{RN} \cdot \text{SO} + 2 \text{RNH}_2 \text{HCl}$ um; diese Thionylamine entstehen ferner aus Thionylanilin und aliphatischen Aminen. 2. Benzylamin giebt mit SOCl_2 kein Thionylamin, sondern Benzaldehyd, salzsaures Benzylamin und eine noch un-