

Diergart belehrt uns im „Messing“ und namentlich in der „Pseudargyrofrage vom chemisch-metallurgischen Standpunkte“ über seine Forschungsergebnisse. Daß zur Herstellung von Bronze Zinn oder Zinnerze nötig sind, „beruht auf einem Irrtum, als in zahlreichen antiken Bronzen des Orients Arsen und anderes die Stelle des Zinns vertritt und dieses nicht einmal in Spuren vorhanden ist“. (Also braucht man einen Unterschied zwischen einem infolge der primitiven Gewinnungsweise unreinen, arsenhaltigen Rohkupfer und einer Kupfer-Zinnmischung in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen nicht mehr zu machen! Zur Erhöhung der Konfusion ein sicher ausgezeichnete Vorschlag!) Nach Diergart ist das heutige Verfahren der Zinkgewinnung die „destillatio per descensum“. (Dieses älteste europäische und unrationellste Zinkgewinnungsverfahren benutzt jedoch seit 50—70 Jahren überhaupt Niemand mehr!) Weiter: „Infolge der spezifischen Gewichtsverhältnisse von (geschmolzenem) Eisen und Zink würde das Zink zu oberst bleiben, während das Abtropfende das Eisen sein würde.“ (Demnach hat Diergart entdeckt, daß die Alten flüssiges Eisen herzustellen verstanden! Außerdem

schwimmt Zink mit seinem Siedepunkt von ca. 929° auf dem viel heißeren (bei ca. 1100—1200°) geschmolzenen Eisen! Wunderbar!) Bei der Verschmelzung von Zink- und Eisenerzen behauptet Diergart: „Metallisches Zink kann dabei nicht entstehen.“ (Benutzt eine einzige Zinkhütte eisenfreie Zinkerze? Woher stammt das Zink im Mauerwerk der Hochöfen?) Für Diergart ist es „metallurgisch denkbar, daß Zinkerze bei einer nicht zu hohen Temperatur schmelzen (Galmei, Schwefelzink und Zinkoxyd schmelzen überhaupt nicht!) und die durch Kohle reduzierten Zinktropfen unter günstigsten Umständen sich nicht verflüchtigen. (Die Reduktionstemperatur übersteigt aber bekanntlich praktisch den Siedepunkt des Zinkmetalls!), sondern mit dem (also bei heller Rotglut bis Weißglut!) noch nicht geschmolzenen Eisen in Berührung bleiben. Unter dieser Bedingung nimmt das Zink leicht 3—4 Proz. Eisen auf und könnte — abtropfen. Die Legierung wird „Hartzink“ genannt. (Jetzt weiß man endlich, wie Hartzink gewonnen wird!)

Das sind einige Proben von Diergarts „chemisch-metallurgischen“ Kenntnissen!

Darmstadt, Febr. 1903.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien vom 5., 12. und 19. Februar 1903.**

Sitzung vom 5. Februar. Hofrat Prof. Dr. Alexander Bauer übersendet eine vom Prof. Ferdinand Breinl im chemischen Laboratorium der Staatsgewerbeschule in Reichenberg ausgeführte Arbeit: Über das Verhalten der tierischen Fasern und der tierischen Haut zu Säuren (Beiträge zur Theorie der Färberei und Gerberei).

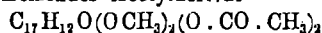
Hofrat Prof. Dr. Ernst Ludwig übersendet eine von Prof. Dr. Julius Mauthner in Gemeinschaft mit Prof. Dr. W. Suida in Wien ausgeführte Arbeit: Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins (V. Abhandlung). Die Verf. beschreiben in der genannten Abhandlung von den Säuren, welche bei der Oxydation des Cholesterins entstehen, namentlich jene, die in Form ihrer Kalksalze isoliert wurden. 1. Eine Säure  $C_{19}H_{16}O_8$  resultierte bei der Oxydation mit Salpetersäure neben der homologen Säure  $C_{13}H_{18}O_8$ . Die Säure  $C_{19}H_{16}O_8$  geht beim Erhitzen auf 100° unter Abspaltung der Elemente des Wassers in die Verbindung  $C_{24}H_{30}O_{15}$  über. 2. Unter den bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Produkten konnte desgleichen die Säure  $C_{13}H_{18}O_8$  nachgewiesen werden. 3. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Hitze wurde die Säure  $C_{14}H_{20}O_9$  erhalten. Dieselbe ist als Hydroxylderivat einer den beiden früher erwähnten Säuren  $C_{12}H_{16}O_8$  und  $C_{13}H_{18}O_8$  homologen Verbindung zu betrachten. Die Säure  $C_{14}H_{20}O_9$  resultierte neben  $C_{12}H_{16}O_8$  und  $C_{13}H_{18}O_8$  bei Einwirkung von Kaliumpermanganat in der Hitze auf Cholesterin und darauf-

folgender weiterer Oxydation mit Salpetersäure. Alle drei in der Abhandlung beschriebenen Säuren sind vierbasisch, ihre Kalksalze sind in kaltem Wasser löslich, hingegen in heißem unlöslich und enthalten 8 Mol. Krystallwasser.

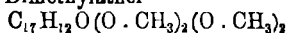
Sitzung vom 12. Februar 1903. Prof. Dr. Guido Goldschmidt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Privatdozenten Dr. Hans Meyer: Über Esterbildung und Betaine. Der Verf. erörtert die Versuchsbedingungen, unter welchen Aminosäuren und Pyridincarbonsäuren bei der Alkylierung am Stickstoff bez. an der Carboxylgruppe alkyliert werden und stellt die Beschreibung einer neuen Methode zur Darstellung von Betainen in Aussicht.

Prof. Dr. Franz Exner überreicht eine im chemisch-physikalischen Institut der Wiener Universität ausgeführte Arbeit des Herrn F. Ehrenhaft: Das optische Verhalten der Metallcolloide und der Teilchengröße.

Prof. Dr. Max Bamberger übermittelt eine im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien mit Herrn Heinrich Renezeder ausgeführte Arbeit: Zur Kenntnis der Überwallungsharze (VIII. Abhandlung). Die Verf. berichten, daß das Tetraacetylliciresinol  $C_{17}H_{12}(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  bei der Oxydation mit Chromsäure einen Körper  $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$  liefert. Dieses Oxydationsprodukt führte bei der Verseifung mit alkoholischem Kali zu einer gut kristallisierenden Substanz vom F. P. 180°  $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OH)_2$ . Dieselbe wurde durch Acetylierung in ein bei 168° schmelzendes Acetylderivat



übergeführt und lieferte mit Dimethylsulfat methyliert einen Dimethyläther



vom F. P. 131°.

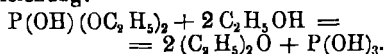
Sitzung vom 19. Februar 1903. Privatdozent Dr. Wolfgang Pauli übersendet eine Arbeit über seine mit Unterstützung der Akademie der Wissenschaften ausgeführten Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. *M. K.*

**Sitzung der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg.** Vom 6./19. Februar 1903.

N. Reketoff spricht über die Ursachen der Radioaktivität, die er mit dem hohen Molekulargewichte der radioaktiven Elemente in Zusammenhang bringt.

N. Menshutkin berichtet in J. Beaumes Namen über das Pinakon aus Methylisopropylketon (Schmp. 22°). Beim Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure wurde eine Flüssigkeit vom Sied. 185°—190° und Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  erhalten, die aber nicht die Eigenschaften des erwarteten Pinacols besaß und deren Konstitution nicht sicher festgestellt wurde. N. Menshutkin berichtet weiter in L. Simanowskys Namen über den Übergang der substituierten Aniline in substituierte Ammoniumderivate. Es wurden alle 3 Diallyltoluidine untersucht; dieselben liefern bei der Reaktion mit Methyl- oder Allyljodid nur kleine Mengen von Ammoniumverbindungen, als Hauptprodukt aber Jodhydrate der Diallyltoluidine. Der Verf. bemerkt, daß solche Bildung von Salzen der Halogenwasserstoffsäuren ganz allgemein beim Einwirken von Jod- oder Bromalkylen auf tertiäre Aniline, wie auch auf tertiäre Pyridin- und Chinolinderivate, auftritt.

N. Menshutkin spricht in A. Sachs' Namen über die Geschwindigkeit der Esterifizierung der phosphorigen Säure. In allen Fällen, mit verschiedenen Alkoholen, wurde nach gewisser Zeit ein Maximum der Esterifizierung erreicht, worauf die Menge der freien Säure wieder zu wachsen anfängt. Die Verf. erklären diese Erscheinung durch Bildung von Äther, z. B. nach der Gleichung:

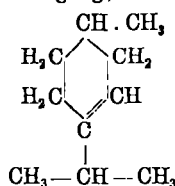


Derselbe Forscher berichtet weiter in Lewitskys Namen über eine Synthese des Diäthylesters der phosphorigen Säure aus Phosphortrichlorid und Äthylalkohol. Siedepunkt 184°—186°; es wurden das Natrium- und Silber-salz dargestellt; der Ester reduziert leicht Quecksilberdichlorid zu Calomel. Die Synthese und Eigenschaften führen zur Formel  $\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , die allerdings mit der Bildung eines Derivates des fünfwertigen Phosphors  $[\text{C}_2\text{H}_5 - \text{PO} - (\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$  beim Einwirken von Natrium und Äthyljodid (Michaelis) in Widerspruch steht.

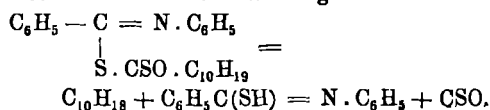
Über die Acetylierung einiger Amino der Naphtalin- und Chinolinreihe machte N. Menshutkin in Tsubalskys Namen Mitteilung. — B. Menshutkin macht Mitteilung über die Wirkung von Magnesium auf Dihalogenderivate des Äthans und Propan. —

Z. Pogorjelsky berichtet über die Polymerisation des Isobutenylchlorids (welches durch Einwirkung von Chlor auf Isobutylene dargestellt wurde). Der polymere Körper der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2$  besitzt alle Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung und stellt eine Flüssigkeit von angenehmem Geruche (Siedep. 208°—210°) dar. Der Untersuchung sollen auch andere Halogenderivate der Äthylenkohlenwasserstoffe unterworfen werden. — Derselbe Forscher berichtet über die Wirkung von Brom und Jod auf Isobutylene in Gegenwart von Wasser; im ersten Falle bilden sich außer Isobutylbromid noch Tribromisobutan und tertiäres Butylbromid. Das Wasser enthielt Trimethylcarbinol und Isobutyleneoxyd. Im zweiten Falle wurden nur Trimethylcarbinol und Isobutyleneoxyd erhalten; die Reaktion kann als eine Darstellungsmethode von Trimethylcarbinol dienen.

Von W. Jaworsky ist eine Mitteilung über Synthesen von Säuren der  $\beta$ -Oxyhydrosorbin- und Sorbinreihe eingegangen. Der Verf. hat beim Einwirken von Zink auf Gemische von Crotonaldehyd mit 1. Bromessigester, 2.  $\alpha$ -Brompropionsäureester, 3.  $\alpha$ -Brombuttersäureester und 4. Bromisobuttersäureester die Ester 1. der  $\beta$ -Oxyhydrosorbinsäure (Siedep. 100° unter 12 mm), 2.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxyhydrosorbinsäure (Siedep. 110° bis 112° unter 12 mm), 3. der  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -oxyhydrosorbinsäure (Siedep. 128°—130° unter 15 mm) und 4. der  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyhydrosorbinsäure (118°—120° unter 17 mm) erhalten. Auch die freien Säuren wurden dargestellt und untersucht. Die ersten drei Säuren spalten beim Kochen mit Alkalien Wasser ab unter Bildung der entsprechenden Sorbinsäure (Schmelzp. 134°, bez. 90°—92°, bez. 75°—77°). — L. Tschugaeff hat das von ihm dargestellte (Ber. 32, 3332) stark aktive Menthen eingehend untersucht. Auf Grund der Reaktionen des Menthens mit Bromwasserstoff, Trichloressigsäure und Nitrosylchlorid kommt der Verf. zu der Überzeugung, daß diesem Menthen die Formel

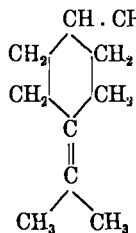


zukommt. — L. Tschugaeff berichtet über seine Studien in der Xanthogenreihe — der Thioanhydride und Imidoxanthide. Durch Einwirken von Benzoylchlorid auf das Xanthogensalz im indifferenten Lösungsmittel wurde das Thioanhydrid  $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCS})_2\text{S}$  dargestellt; bei 160°—170° zersetzt sich dieser Körper energisch nach der Gleichung:  $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCS})_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{18} + \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH} + \text{CS}_2 + \text{COS}$ . Das von Verf. früher dargestellte (Ber. 35, 2470) 1.2-Diphenyl-3.1-mentholimidoxanthid zersetzt sich bei 190° nach der Gleichung:

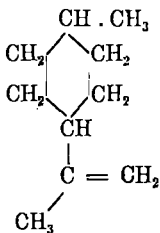


In beiden Fällen wurde dasselbe stark aktive Menthen erhalten.

Derselbe Forscher hat eine Mitteilung über vergleichende Untersuchungen von Menthonen verschiedener Herkunft eingesandt. Aus dem Menthylechlorid wurde hauptsächlich rechtes  $\Delta_3$ -Menthen erhalten. Dem Kohlenwasserstoff aus Menthol und Borsäureanhydrid muß eine der Formeln



oder



zukommen.

In A. Lidoffs Namen wird über die Zersetzung von Dicyan durch metallisches Eisen bei hoher Temperatur, in A. Lidoffs und G. Sulinofts Namen über eine Analyse von Kieselgur, aufgefunden bei Tiphlis, berichtet.

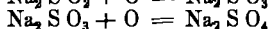
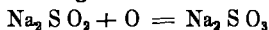
K. Charitschkoff spricht über die Anwendbarkeit der Methode von Dumas zur Stickstoffbestimmung in Gasgemischen. — Markownikoff hat eine Mitteilung über die Oxydation von Menthon, Pulegon und  $\beta$ -Methylcyclohexanon und über aktive und racemische Pyroweinsäuren und deren Anhydride eingesandt. — E. Pzschewalaky berichtet über die Darstellung der  $\alpha$ -Methyladipinsäure. Sk.

## Referate.

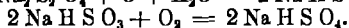
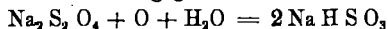
### Anorganische Chemie.

**J. Meyer.** Zur Kenntnis der hydroschwefligen Säure. (Z. f. anorgan. Chem. 34, 43.)

Die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure hat Berntsen bekanntlich im Gegensatz zu Schützenberger durch die Formel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bez.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bezeichnet. Verf. bringt weiteres Material zum Nachweis dieser Formel auf Grund der Tatsache, daß ammoniakalische Kupfersulfatlösung Hydrosulfatlösung in der Kälte zu Sulfat, in der Hitze dagegen zu Sulfat oxydiert. Werden diese Oxydationen nacheinander ausgeführt, so ergibt sich der Sauerstoffverbrauch nach Schützenberger durch die Gleichungen:



nach Berntsen dagegen durch die Gleichungen:

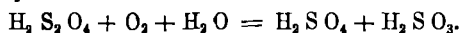


Im ersteren Falle würde also der Sauerstoffverbrauch bei beiden Reaktionen der gleiche sein, im letzteren dagegen in der zweiten Phase der Oxydation die doppelte Menge Sauerstoff verbraucht werden als in der ersten. Der Versuch entschied im Sinne der letzteren Annahme. — Für die bimolekulare Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  an Stelle der einfachen  $\text{NaSO}_3$  scheinen die Resultate von Gefrierpunktsbestimmungen des Verf. zu sprechen.

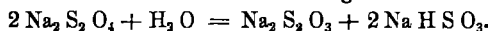
Auf alkalische Lösungen von Nitriten wirkt Natriumhydrosulfid nicht; säuert man die Mischung aber an, so tritt lebhaft Gasentwicklung ein; es bildet sich Stickoxyd, bei Anwesenheit von überschüssigem Nitrit nach Zersetzung des Hydrosulfits auch Stickoxyd. — Ammoniakalische Kupferlösung wird durch einen kleinen Überschuß von Hydrosulfid zunächst gelb bis orange gefärbt, worauf Abscheidung von metallischem Kupfer erfolgt. Freie hydroschweflige Säure verwandelt sehr verdünnte Kupfervitriollösungen in Kupferhydrosol, das eine prachtvoll rote Lösung bildet und beim Erhitzen, sowie beim Zusatz von Elektrolyten Metall abscheidet. Auch aus Silbernitratlösung erhält man durch Zusatz von (Natrium-) Hydrosulfatlösung das Hydrosol in Form einer dunkelbraunen haltbaren Flüssigkeit. Quecksilber-, Wismutsalze und selenige Säure werden ebenfalls zu

Hydrosolen reduziert, welche aber wesentlich weniger beständig sind als die Silberlösung.

Nach Schützenberger soll beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Natriumhydrosulfid mit Luft genau doppelt soviel Sauerstoff aufgenommen werden als zur Bildung von Sulfat erforderlich ist. Das ist nicht richtig; es wird zwar erheblich mehr Sauerstoff absorbiert als die Sulfatbildung erfordert, aber nicht die doppelte Menge. Hierbei geht das Hydrosulfid zum Teil in Sulfat, zum Teil in Sulfat über, ein Prozeß, welcher nach Verf. im wesentlichen der Gleichung entspricht:



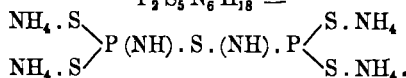
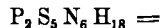
Hydrosulfatlösungen zersetzen sich auch bei Luftabschluß in der Kälte allmählich, rascher bei erhöhter Temperatur. Dabei nimmt ihr Sauerstoffabsorptionsvermögen proportional der Zersetzung ab. In verdünnten Lösungen ist diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur eben bemerkbar, bei 45–50° sehr deutlich, bei Siedehitze ist sie innerhalb kurzer Zeit vollständig. Bei der Zersetzung entsteht Schwefelsäure nur in Spuren; die Reaktion verläuft unter Bildung von Thiosulfat und Sulfat im Sinne der Gleichung:



KI.

**A. Stock und B. Hoffmann.** Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und der Phosphorstickstoff. (Berichte 36, 314.)

Phosphorpentasulfid verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak zu dem Körper



Löst man dagegen Phosphorpentasulfid oder die Verbindung  $\text{P}_2\text{S}_5\text{N}_6\text{H}_{18}$  in flüssigem Ammoniak auf, so entsteht zunächst ein Produkt, welches ein Molekül Ammoniak mehr enthält als



sich aber bald in zwei Körper spaltet,

