

## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathem. naturw. Klasse, vom 18. Januar 1900.

Dr. Pomeranz legt eine Arbeit vor, betreffend die Geschwindigkeit der Reaction zwischen Benzaldehyd und Alkali.

Dr. Franke ist es gelungen, trotz des leichten Zerfalles der trimolecularen Aldehyde in die monomoleculare Form den p-Brom-Acetaldehyd  $(\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHO})_3$  und den p-Brom-Isobutyraldehyd  $[(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CHO}]_3$  darzustellen; er hat besonders letzteren studirt. Der p-Bromisobutyraldehyd ist krystallisirt, sublimirbar, ziemlich beständig und enthält das Brom in so fester Bindung, dass es ohne Zerfall des Molecüls nicht ausgetauscht werden kann. Beim Erwärmen geht er in den monomolecularen Bromisobutyraldehyd über, in welchem das Brom nur locker gebunden ist; durch Hydroxylamin erhielt Verf. unter gleichzeitigem Austausch von Brom gegen Hydroxyl ein Oxim  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{HC}^{\text{H}}_{\text{NOH}}$ , hieraus durch Essigsäureanhydrid das Cyanid, aus welchem durch Abspaltung von Cyanwasserstoff Aceton entstand. Es ist also hier ein Abbau von einem Aldehyd mit 4 Kohlenstoffatomen zum nächst niederen Keton vorgenommen worden analog dem Abbau der Hexosen zu Pentosen durch Wohl.

Dr. Meyer und Dr. Schweidler haben das Verhalten verschiedener Substanzen zu den Radium- und Polonium-Strahlen untersucht und sind zu dem Ergebnisse gelangt, dass diese Strahlen complexer Natur sein müssen.

H. K.

### Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vom 2./14. December 1899.

N. Kurnakoff berichtet über seine gemeinsam mit Eiler ausgeführten Untersuchungen betr. Schmelzpunkte verschiedener Salzgemische. Der Schmelzpunkt des  $\text{AgNO}_3$  wird erhöht beim Zusatz von  $\text{NaNO}_3$ ; es entsteht also eine isomorphe Mischung. Diese Erscheinung findet beim Salzpaar  $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$  nicht statt; hier wird nur ein Doppelsalz  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  gebildet. Es wurden auch die Systemen  $\text{HgBr}_2 + \text{HgI}_2$ ,  $\text{SbBr}_3 + \text{SbI}_3$  und  $\text{HgCl}_2 + \text{HgI}_2$  untersucht. Die Schmelzpunkte der zwei ersten bilden Carven mit einem gut ausgedrückten Minimum; es scheiden sich immer homogene Krystalle aus. Nur das dritte System erstarrt in dem eutektischen Punkte zu einer unhomogenen Masse. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

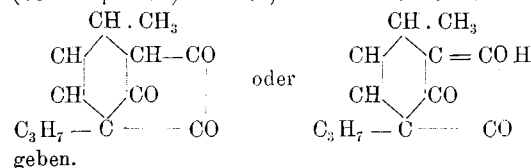
Im Namen M. Konowaloff's (Kiew) wird über die Salze der Nitroverbindungen und Stickstoffbasen berichtet. Die Ammoniumsalze der Nitroderivate können leicht durch Einwirkung von Salmiak auf die Kalium- oder Natriumsalze dargestellt werden. Mit alkoholischer Ammoniaklösung reagieren unter Bildung von Salzen gut nur die phenylirten Nitroderivate; die primären Nitroverbindungen der Fettreihe reagieren schwach und die secundären gar nicht. Man kann somit z. B. Nitrohexamethylen von Nitromesitylen trennen, indem nur der letzte Körper mit alkoholischem

Ammoniak ein Salz bildet. Auch Piperidin wirkt ähnlich auf die Nitroderivate ein. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung eines Ammoniumsalzes entweicht Ammoniak und man erhält die reine Nitroverbindung. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

M. Konowaloff hat eine bequeme Methode zur Darstellung des Camphen und Menthen aus den entsprechenden Alkoholen gefunden. Borneol bez. Menthol wird unter Umrühren 6–8 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kasan wird berichtet im Namen von 1. Maximowitsch: über einen fünfwerthigen Alkohol, der durch Oxydation des Methylallylcarbinols mit Kaliumpermanganat dargestellt wurde; 2. Pokrowski: über die  $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure; 3. Talanzeff: über die  $\beta$ -Methyl-tertiär-butyl-äthylenmilchsäure; 4. Lubarski: über einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  aus Allyldimethylcarbinol; und 5. Kasanski: über die Wirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Ricinusölsäure und ihr Acetylderivat. Es wurden je nach der Concentration des Bromwasserstoffs und nach der Dauer der Reaction Monobromsäure bez. Dibromstearinsäure erhalten, welche bei der Reduction Stearinsäure bildeten. Aus dem Acetylderivat wurde durch Behandlung mit Bromwasserstoff und Reduction eine neue Oxy-stearinsäure (Schmp. 81–82°) dargestellt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

L. Tschugaeff und A. Stscherbina (Moskau) haben durch Condensation von 1 Mol. Menthon mit 1 Mol. Oxalester in Gegenwart von 2 Mol. Natriumäthylat einen neuen krystallinischen Körper (Schmelzp. 142°) erhalten, dem sie die Formel



geben. P. Melikoff und Lorkipanidze (Odessa) haben das Kalium- und Ammoniak Salz der Fluorüberborsäure dargestellt. — Pisarschewski (Odessa) hat die Übermolybdän-, Überuran- und Überwolframsäure thermochemisch untersucht.

S.

### Sitzung der Société chimique de Paris<sup>1)</sup> vom 8. December 1899.

Delépine bezeichnet mit dem Namen Methylensulfat eine Verbindung der Formel  $\text{SO}_4\text{CH}_2$ , erhalten durch Einwirkung von Trioxy-methylen auf rauchende Schwefelsäure. Er hat die Eigenschaften, die Reactionen und die Bildungswärme dieser Substanz untersucht. Besonders beschreibt er die Wirkung von Methylensulfat auf Benzylalkohol; es ist ihm so gelungen, das bisher unbekannte Benzylsulfat und Benzylformal darzustellen.

Blaise theilt in seinem und Blanc's Namen ihre Untersuchungen über Camphenylon mit. Sie

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. chim. 3. Sér., 23–24, 1.

zeigen, dass der Kern dieser Substanz nicht derselbe ist, wie der des Camphers.

A. Gautier. Verschiedene Beobachtungen und besonders die Wahrnehmung, dass Arsen und Jod spezifische Heilmittel für die Krankheiten der Schilddrüse sind, haben G. zu der Ansicht geführt, dass diese Drüse normalerweise Arsen enthalten müsse. Er hat thatsächlich in der Schilddrüse vom Schaf, Hund und Schwein, sowie in der des Menschen Arsen gefunden und bestimmt; 100 g der frischen Drüse enthielten 0,85 mg Arsen. Auch in der Thymusdrüse, im Gehirn und in der Haut findet sich, wenn auch in geringeren Mengen, Arsen. Vollkommen frei davon sind die Leber, Milz, Niere, das Muskelfleisch, die Hoden und das Blut verschiedener Thiere. Das Arsen in den Schilddrüsen ist gebunden an Nucleine als Arsenuclein; diese kann man durch Digestion mit Pepsin davon trennen. 1,2 g dieser Nucleine gaben einen deutlichen Arsenspiegel. Diese arsenhaltigen Nucleine enthalten auch viel Jod. G. glaubt, dass sich noch andere Elemente in geringer Menge latent in thierischen Organen finden werden, die dort eine ebenso bedeutsame Rolle spielen wie das Arsen.

Labbé hat constatirt, dass das Carvon nur 2 Mol. alkalischen Bisulfits bindet unter Bildung

eines Dihydrodisulfonterivats, in dem das Keton unberührt bleibt, eine Thatsache, welche erwiesen ist durch die Bildung eines Semicarbazons. Diese Reaction hat L. zur Bestimmung des reinen sowie des in natürlichen Producten vorkommenden Carvons angewandt. Die Bestimmung wurde auf zwei verschiedene Arten ausgeführt: nach der ersten Methode wurde das Carvon durch Gewichtsdiﬀerenz bestimmt; die erhaltenen Resultate weichen um weniger als 1 Proc. von einander ab. Die zweite Methode beruht auf Ermittlung der Veränderung des Titers einer Lösung von schwefliger Säure beim Kochen mit einer gewogenen Menge des Carvons. Titirt wurde mit Jod. Die so erhaltenen Resultate sind noch genauer, als die der ersten Methode.

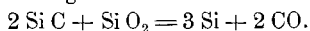
Eury macht auf eine Fehlerquelle bei der Untersuchung des Urins auf Glycose aufmerksam: einige Stickstoffbasen, unter ihnen das Kreatinin, entfärben Fehlings'sche Lösung, ohne dass Kupferoxydul ausfällt, ja sie können sogar das Kupferoxydul lösen, welches sich bei Gegenwart von Zucker bilden würde. Behandlung mit Quecksilberoxyd, welches diese Basen mit niederreisst, gestattet, sich von der Ursache dieser Fehlerquelle zu überzeugen. *Kth.*

## Patentbericht.

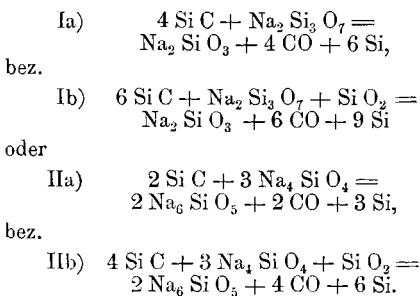
### Darstellung von metallischem Silicium.

(No. 108 817. Vom 1. März 1899 ab. Dr. Bernhard Scheid in Frankfurt a. M.-Bockenheim.)

Aus einer Mischung von Carborundum mit Kieselsäure wird bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln glatt metallisches Silicium nach folgender Gleichung erhalten:



Werden z. B. bei einem Strom von etwa 38 bis 45 Volt und etwa 500 bis 600 Ampère 80 Th. Si C mit 60 Th. reiner Kieselsäure bei der Temperatur des elektrischen Bogens erhitzt, so entsteht metallisches Silicium in Brocken oder Knollen, das bei Verwendung eisenfreier Materialien, nach Entfernung der mechanisch anhaftenden Mischung, abgesehen von einem minimalen Kohlenstoff- bez. Graphitgehalt rein ist. Erhalten werden dabei ca. 20 bis 35 g metallisches Silicium pro 1 Kilowattstunde aufgewendeter Energie. Man kann auch an Stelle der reinen Si O<sub>2</sub> saure oder neutrale Silicate der Alkalien, Erdalkalien und Erden verwenden, allein oder in Verbindung mit Si O<sub>2</sub>, z. B. gemäss der Gleichung:



Man kann sogar die Bildung der Silicate der Alkalien, Erdalkalien und Erden im elektrischen Ofen selbst stattfinden lassen, indem man die zur Entstehung von sauren oder neutralen Silicaten erforderlichen Gewichtsmengen zugiebt. Am praktischsten hat sich die Verwendung von reiner Si O<sub>2</sub> im Gemisch mit saurem Wasserglas, z. B. der Formel Na<sub>2</sub> Si<sub>3</sub> O<sub>7</sub> entsprechend, erwiesen.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von metallischem Silicium, darin bestehend, dass man ein Gemisch von Siliciumcarbid (Carborundum) und Kieselsäure einer beispielsweise durch den elektrischen Strom oder auch auf beliebige andere Weise erzeugten sehr hohen Temperatur aussetzt. 2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 der Ersatz der Kieselsäure ganz oder theilweise durch saure oder neutrale Silicate der Alkalien, Erdalkalien oder Erden.

### Darstellung von Ätzalkalien. (No. 108 835.

Vom 6. October 1897 ab. D. Péniakoff in Selzaete (Belgien).)

Die Erfindung bezweckt, einerseits bei der Darstellung von Ätzalkalien die Anwendung von schwachen Laugen und somit hohe Verdampfungskosten, andererseits den Verlust an Säuren zu vermeiden. Calciumaluminat wird mit einer concentrirten Lösung von Alkalicarbonat in einem mit Misch- und Heizvorrichtung (Dampf) versehenen Apparat behandelt, wodurch lösliches Alkalialuminat und unlösliches Calciumcarbonat entstehen. Die Alkalialuminatlauge werden von dem kohlen-sauren Kalkschlamm getrennt und wieder in einem Apparat mit Misch- und Dampfvorrichtung mit Ätzkalk behandelt, wobei Calciumaluminat ausgeschieden, die zurückbleibende Ätzalkalilauge da-