

reinen Bleioxydes, der bei 876° gefunden wurde, ausgehend, sinkt im Schmelzdiagramm die Kurve der primären Ausscheidung des Bleioxydes bis zu einem eutektischen Punkt, der bei einer Temperatur von 675° und bei einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Schmelze von 8 Proz. liegt. Bei höherem Kieselsäuregehalt der Schmelze steigt die Schmelzkurve wieder an, sie konnte verfolgt werden bis zu einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 15 Proz.; jenseits dieser Konzentration hörte jeder Wärmeeffekt beim Erstarren der Schmelze auf, da nun die festgewordene Schmelze ein Glas bildete. Die Linie der eutektischen Kristallisation verlief von der Konzentration des reinen Bleioxydes aus bis zum eutektischen Punkt bei der Konzentration von 8 Proz. SiO<sub>2</sub> horizontal. Jenseits dieses Punktes wurde mit wachsendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Schmelze der eutektische Haltepunkt bei immer tieferen Temperaturen beobachtet. Der letzte derartige Haltepunkt wurde bei einer Konzentration von 15 Proz. SiO<sub>2</sub> und einer Temperatur von 600° beobachtet. Das Sinken des eutektischen Punktes in den SiO<sub>2</sub>-reicheren Schmelzen führt Verf. auf die zunehmende Unterkühlung zurück. Trägt man die Zeiten der eutektischen Kristallisation auf der Abszissenachse bei ihren zugehörigen Konzentrationen als Ordinaten auf und verbindet die Endpunkte dieser Ordination durch Gerade, so schneiden diese Linien einerseits bei der Konzentration des reinen Bleioxydes, andererseits bei einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt, welcher der Verbindung PbSiO<sub>3</sub> entspricht, die Abszissenachse. Hierdurch wird die Existenz einer solchen Verbindung wahrscheinlich gemacht. Um die Resultate der thermischen Analyse weiter zu stützen, wurden die spezifischen Gewichte der erstarrten Schmelzen und die Brechungskoeffizienten der im glasigen Zustande erhaltenen Schmelzen bestimmt. Die Kurve der spezifischen Gewichte zeigt bei der Konzentration des Silikates PbSiO<sub>3</sub> einen sehr schwachen Knick, dagegen ist der Knick auf der Kurve des Brechungsindizes bei dieser Konzentration deutlich. Da die Kurve des spezifischen Gewichtes von Schmelzen mit höherem SiO<sub>2</sub>-Gehalt, als dem Silikat PbSiO<sub>3</sub> entspricht, ihrer Richtung nach die Abszissenachse schon vor der Konzentration der reinen

Kieselsäure schneiden würde, hält es Verf. für wahrscheinlich, daß dieselbe bei höheren SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen einen weiteren Knick aufweist, welcher vielleicht dem Silikat PbO·3SiO<sub>2</sub> entspricht. Einen weiteren Anhaltspunkt für die Existenz der Verbindung PbSiO<sub>3</sub> erbrachte Verf. dadurch, daß er die Temperaturen feststellte, bei denen im Wasserstoffstrom die feingepulverten erstarrten Schmelzen anfangen, reduziert zu werden. Bis zur Konzentration des Silikates PbSiO<sub>3</sub> fand Verf. diesen Punkt bei 240°, bei kieselensäure-reicheren Schmelzen dagegen bei 285°. Grube.

Schwalbe, C. G., Die Azetylierung der Baumwollzellulose. (Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 1256, 1911.)

Es soll der Nachweis erbracht werden, daß bei der Darstellung von Zelluloseazetaten nach den gebräuchlichen Azetylierungsverfahren immer Hydrozellulose als Zwischenprodukt auftritt. Daß bei der Azetylierung Hydrozellulose auftritt, war vom Verf. früher schon einwandfrei gezeigt, es war nur noch darzutun, daß die Bildung der Hydrozellulose nicht eine durch die beim Prozeß erforderliche Schwefelsäure veranlaßte Nebenreaktion ist. Für die Hydrozellulose bestehen nämlich drei Bildungsmöglichkeiten. Entweder wird zunächst die Zellulose hydrolysiert, und die gebildete Hydrozellulose geht sekundär in Azetat über; oder Hydrolysierung und Azetylierung des Ausgangsproduktes verlaufen nebeneinander; oder endlich, die Zellulose wird zunächst azetyliert, und das Azetat geht nachträglich partiell in Hydrozellulose über. Aus den Versuchen des Verf., deren Schilderung hier zu weit führen würde, geht hervor, daß die Reaktion so verläuft, daß zunächst Hydrozellulose gebildet wird, die dann in Azetat übergeht. Es wurde nämlich festgestellt, daß zu Beginn der Reaktion nachweisbare Mengen Hydrozellulose gebildet werden; daß in einem weiteren Stadium der Reaktion keine Hydrozellulose nachweisbar ist, und daß gegen Ende der Reaktion wieder Hydrozellulose auftritt. Demgemäß ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Azetylierung größer, wenn man von Hydrozellulose ausgeht, als bei Zellulose. Grube.

### Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik und -chemie.\*)

Amar, J., Gasosmose durch eine kolloide Membran. (Compt. rend. 142, 779--781, 1906.)

Auf einer Seite einer Schweinsblasenmembran befindet sich CO<sub>2</sub>, auf der anderen wird Luft übergeleitet, beide Gase unter konstantem Atmosphärendruck. Die Luft nimmt etwa durchdiffundierte Kohlensäure in Absorptionsgefäße mit. Ist die Membran feucht, so diffundiert Kohlensäure hindurch, ist sie trocken, so geht gar kein Kohlendioxyd hindurch. E. M.

Cotton, A., und Mouton, H., Neue magneto-optische Eigenschaften der kolloiden Lösungen des Eisenhydroxyds. (Compt. rend. 142, 203-205, 1906.)

Die Verfasser haben früher (Compt. rend. 141, 317 und 349, 1905) die magnetische Doppelbrechung (Phänomen von Majorana) studiert, die gewisse kolloide Lösungen von Eisenhydroxyd zeigen, wenn

sie in ein magnetisches Feld gebracht und von einem zu den Kraftlinien senkrechten Lichtbündel durchsetzt werden. Diese Untersuchung haben sie nun auf den Fall ausgedehnt, daß sich das Licht parallel zu dem Felde fortpflanzt, und haben die folgenden Tatsachen beobachtet. Wird das magnetische Drehungsvermögen dieser Lösungen mit dem gelben Licht des Quecksilberbogens gemessen, so zeigt es sich im allgemeinen nicht merklich verschieden von dem des Wassers, selbst wenn man konzentrierte Lösungen anwendet. Aber es gibt gewisse Proben von kolloidem Eisenhydroxyd, die ganz verschiedene Resultate ergeben. Da ist der Fall einer Flüssigkeit mit negativer magnetischer Doppelbrechung, und vor allem einer solchen mit positiver Doppelbrechung. Die Art der Herstellung dieser Flüssigkeiten und ihre Eigenschaften teilen sie an anderer Stelle mit. Das Gesetz der Veränderung der Doppelbrechung mit dem Feld ist dem ähnlich, welches sie für das Eisen nach G. Bredig gefunden haben. Der in diesen Flüssigkeiten suspendierte Stoff hat ein sehr deutliches magnetisches Drehungsvermögen; dieses Drehungsvermögen ist negativ, von

\*) Ausnahmsweise werden hier noch einige ältere Arbeiten nachträglich referiert, die wegen ihrer Wichtigkeit nicht mit Stillschweigen übergangen werden können. A. L.