Nr. 9/10. S. 329–424.

Chemisches Zentralblatt.

1918. Bd. 2. 4. September.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. E. Förster.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter: Dr. E. Alefeld in Leipzig. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. Borinski in Berlin. — Dr. G. Bugge in Konstanz (Bodensee). — Dr. H. Busch in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. Byk in Charlottenburg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. W. M. Fischer in Riga. — Dr. A. Franz in Berlin. — Dr. E. Fröhlich in Riga. — Dr. C. Grimme in Hamburg. — Dr. E. Groschuff in Berlin. — Dr. M. Guggenheim in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. Helle in New York. — Dr. F. Höhn in Berlin. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. H. Jost in Berlin. — Dr. Elise Jung in Lichterfelde b. Berlin. — Dr. M. Kempe in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. Mai in Berlin. — Prof. Dr. J. Meyer in Berlin. — Dr. M. Pflücke in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Prager in Berlin. — Dr. O. Riesser in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. P. Rona in Berlin. — Dr. Roth in Coethen. — Dr. J. Rühle in Bentheim (Hannover). — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. H. Schönfeld in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. Spiegel in Charlottenburg. — Dr. H. Steinhorst in Aussig. — Prof. Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. von Zawidzki in Dublany.

Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

89. Jahrgang (5. Folge. 22. Jahrgang) 1918. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wegscheider (R.), Begriff der chem. Elemente 329.

Bichowsky (F. Russel v.), Farbe der anorgan. Verbb. 329.

Hantzsch (A.), Über ionogen gebundenen u. ionisierten H., Beitrag zum Chemismus der elektrolyt. Dissoziation 331.

Ariès (E.), Formel für die Spannung des gesättigten Dampfes einer biatomaren Flüss. 331.

Formstecher (F.), Struktur der photograph. Schicht 332.

Paal (C.) u. Hartmann (W.), Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren. Verss. mit Palladiumhydrosol in Ggw. von Hg und HgO 332.

Anorganische Chemie.

Dean (R. S.), Oxydation von Sulfiden mit Kaliumjodat 333.

Bodenstein (M.), Geschwindigkeit der Rk. zwischen Stickoxyd und O 333.

Mewes (R.), Edelgase 334.

Fry (H. S.) u. Donnelly (J. L.), Rkk. in nichtwss. Lösungsmitteln. Einw. von Chromylchlorid auf Phosphorhalogenverbb. 334.

Pearce (J. N.) u. Mortimer (F. S.), Elektromotor. Kraft und die freie Verdünnungsenergie des Lithiumchlorids in wss. und alkoh. Lösung 335.

Matignon (C.) u. Meyer (F.), Doppelsulfat des Na und Ammoniums 336.

Astruc (A.) u. Camo (J.), Fällung von Mg als Oxalat und die Theorie der Niederschlagsbildung 336.

Kremers (H. C.) u. Balke (C. W.), Beobachtungen über die seltenen Erden Holmium und Dysprosium 336.
Kremers (H. C.), Hopkins (B. S.) und Engle (E. W.), Beobachtungen über die seltenen Erden. Reinigung und das At.-Gew. des Dysprosiums 337.
Werner (A.) u. Karrer (P.), Über Nitrosopentamminkobaltisalze 337.
Eastman (E. D.) u. Rodebush (W. H.), Spezif. Wärmen der Metalle Na, K, Mg etc. 340.

Organische Chemie.

Michael (A.), Konfiguration organ. Verbb. und ihre Beziehung zu den chem. und physikal. Eigenschaften 341.
Windaus (A.), Aufspaltung des Digitoninchlesterids 341.
Le Bas (G.), Beziehungen zwischen den Affinitätswerten der aliphat. Säuren der ein- und zweibas. Reihen 342.
Simpson (G. S.), Relative Beständigkeit von halogensubstituierten aliphat. Säuren in wss. Lsg. 342.
Lewis (G. N.) und Keyes (D. B.), Gleichgewichte mit Jodcyan; freie Bildungsenergie des Cyans 342.
Lewis (G. N.) u. Brighton (T. B.), Oxydationsvermögen der Cyanate und die freie Bildungsenergie der Cyanide 344.
Johnson (T. B.) und Ticknor (A. A.), Polyketidisothiocyanat, Äthylisothiocyanpropionat 345.
Meyer (Hans) und Hofmann (A.), Dissoziation als allgemeine Erscheinung bei Kohlenwasserstoffverbb. 346.
Auwers (K. v.), Spektrochem. Wrkg. der Ringschließung 347.
Rising (M.) und Stieglitz (J.), Darst. der Phenyläthylbarbitursäure 351.
Baudisch (O.), Darst. von o-Nitrosophenol als Vorlesungsversuch 352. — Zur Kenntnis der Aminoxyde 367.
Anschütz (R.) und Molineus (E.), Einw. der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäuren 352.
Anschütz (R.), Raschig, Zymandl (C.), Hodenius (L.) und Maxim (M.), Über Sulfonylide 354.
Mc Master (Le R.) und Wright (L.), Neutrale Ammoniumsalze organ. Säuren und deren substituierte Derivv. 357.
Bistrzycki (A.) und Schmutz (W.), Einw. von ortho- und peri-Diaminen u. von Äthylendiamin auf γ-Lactone 359.
Meyer (Richard) und Lüders (H.), Zur Theorie der Ringschließung 362.
Willstätter (R.) und Jaquet (D.), Hydrierung mit sauerstoffhaltigem Platin 364.
Klaus (F.) und Baudisch (O.), Einw. der salpetrigen Säure auf p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester und p-Dimethylaminobenzaldehyd 366.
Bonn (A.), Über β-Phenylcumarine 368.
Hintikka (S. V.) u. Komppa (G.), Totalsynthese des Norcamphers 369.
Reclaire (A.), Tabelle der bis Januar 1917 beschriebenen ätherischen Öle 370.
Willstätter (R.) und Schudel (G.), Isolierung von Farbstoffen mit Pikrinsäure und Dichlorpikrinsäure 370.
Oesterle (O. A.), Über das „Chrysoeriol" der „Yerba Santa" 372.
Werner (L. F.), Analoge des Atropins und Homatropins 372.

Physiologische Chemie.

Carruth (F. E.), Zur Chemie des Gossypols, des tox. Prinzips der Baumwollsamen 373.
Kofler (L.), Typha als Stärkepflanze 374.
Hönig (M.) und Spitzer (J.), Unterss. über Lignin. Über Lignosulfosäuren 374.
Zellner (J.), Über die fetten Öle von Sambucus racemosa L. II. 375.
Zinke (A.) und Lieb (H.), Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. Siaresinol aus Siambenzoeharz 376.
Daughters (M. R.), Die Loganbeere und der Säuregehalt ihres Saftes 377.
Tanner (F. W.), Bldg. von H_2S aus gewissen Schwefelverbb. durch hefeartige Pilze 377.
Quanjer (H. M.), Lek (H. A. A. van der) und Botjes (J. O.), Art, Verbreitungsweise und Bekämpfung der Phloemnekrose und verwandte Krankheiten 378.
Wolk (P. C. van der), Über eine bisher unbekannte Bakterienkrankheit der Sojapflanze 378.
Baudisch (O.), Über Nitrat- und Nitritassimilation. Eisen und Sauerstoff als notwendige Agenzien für die Reduktion von Alkalinitriten mit autoxydablen Verbb. 378.
Wislicenus (H.), Reduktion der CO_2 durch H_2O_2 als Grundlage der pflanzlichen Assimilation 380.
Colin (H.), Über die Bldg. von Zucker in der Rübe 381.
Moller (L.), Einw. von Dicyandiamid auf das Wachstum verschiedener Mikroorganismen 381.
Rebello-Alves (S.) und Benedicenti (A.), Katalyt. Vermögen des mit Metallpulvern behandelten Eiereiweißes 381.
Grimmer (W.), Zur Kenntnis der Milch schilddrüsenloser Ziegen 381.
Feigl (J.), Vork. und Verteilung von Fetten und Lipoiden im Blute bei Geisteskrankheiten 382.
Jacoby (M.), Über Fermentbildung 382.
Hamburger (H. J.) und Brinkman (R.), Retentionsvermögen der Nieren für Glucose 383.
Blake (J. C.), Verdaulichkeit von Brot. Erythrodextrin bei der Hydrolyse der Stärke 383.
Pigorini (L.), Zum Studium der physiolog. Lsg. für die Gewebe von Bombyx mori und der Funktion des pulsierenden Gefäßes 384.

Schröter (G.) und Thomas (K.), Umwandlung von Tetrahydronaphthalin (Tetralin) im Tierkörper 384.
Heinrich (G.), Zur Kenntnis des biolog. Verh. von Convolvulin und Jalapin 385.
Weizsäcker (V. v.), Verteilung, sowie die arbeitssteigernde Wrkg. von Herzglucosiden 386.
Dezani (S.), Über die Entstehung der Sulfocyansäure bei den Tieren 386.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Lindet (L.), Verlust bei der alkoh. Gärung 387.
Neuberg (C.), Allgemeine Beziehung der Aldehyde zur alkoh. Gärung und über das Koferment der Hefe 388.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bechhold (H.), Adsorptivdesinfektion durch Metallkombination und disperse galvan. Ketten 389.
Neufeld (F.), Schiemann, Börnstein, Landau u. Eckard, Händereinigung und Händedesinfektion 390.
Kohn-Abrest und Bouligaud, Zufällige Anwesenheit von Arsen in den gebräuchlichen chem. Prodd. etc. 390.
Bordas (F.) und Raczkowski (S. von), Einfluß der Maul- und Klauenseuche auf die Zus. der Butter und der Milch 390.
Filaudeau (G.) und Collineau (E.), Camembertkäse 390.
Carles (P.), Verdächtiger Nd. in Olivenkonserven 390.
Griebel (C.) und Schäfer (A.), Vork. von Tyrosinsphärokrystallen in einem Erbsenmehl 391.

Medizinische Chemie.

Silberstein (F.), Bei der Wassermannschen Rk. wirksame Bestandteile der alkoh. Organextrakte 391.
Corral (J. de), Über die Hyperglykämie bei Injektion von Tetrahydro-β-naphthylamin 391.
Morrihy (C. B.), Hämostatische Wrkg. der Zucker bei direkter Anwendung auf die Wunden 392.
Piantoni (G.), Saccharose bei subcutaner und intravenöser Anwendung bei Erschöpfungszuständen und bei Cholera 392.

Pharmazeutische Chemie.

Netolitzky (F.), Fiebermittel des Volkes und ihre Deutung 392.
Moßler (G.), Eisenbest. in den offizinellen Eisenpräparaten 392.
Giesenhagen (K.), Bekämpfung des Mangels an Arzneimitteln während des Krieges 393.
Rabow (S.), Therapeut. Neuheiten, Spezialitäten und Geheimmittel 1917 393.
Crockett (W. G.) und Oesper (R. E.), Emulgierungstheorie 395.
Gradenwitz (H.), Spezif. Gewicht und Gehalt der Formaldehydlösungen 395.
Häussler (E. P.), Geschichte der Chinarinde und ihre Ersatzmittel 395.
Artl (E.), Liquor Ferri caseinati 395.
Hederer (H. H.), Tierische Drogen 396.

Agrikulturchemie.

James (C. J.), Revertierung von saurem Phosphat 396. — Zurückgegangene Phosphate (reverted phosphate) 396.
Schander (R.) und Schaffnit (E.), Unterss. über das Auswintern des Getreides 397.
Rippert, Kalk-Torfkompost 397.
Seelhorst (v.), Hübenthal (H.) u. Feick (E.), Düngungsverss. mit Rehmsdorfer Stickstoffdünger 397.
Vogel, Erhaltung des Stickstoffs in der Jauche 397.
Müller (H. C.) und Molz (E.), Verss. mit Saatschutzmitteln 398.
Vries (O. de) und Sidenius (E.), Verss. mit verschiedenen Pflanzweiten bei Tabak 398.
Seelhorst (v.), Verss. über den Wasserbedarf verschiedener Hafervarietäten 398.
Völtz (W.), Verwertung der Kartoffeln und ihrer Nebenerzeugnisse aus Brennerei und Stärkefabrikation als Futtermittel 398.
Lund (A. V.), Fütterungsverss. mit Milchkühen in Dänemark 398.
Klein, Schweinefütterungsvers. zum Vergleich der automat. Fütterungsweise mit der gewöhnlichen Trogfütterung 398.

Analytische Chemie.

Leme (A. B. P.), Verf. der quantitativen Analyse 399.
Müller-Hössly (E.), Beobachtungen beim Arbeiten mit dem v. Fellenbergschen Colorimeter 399.
Anderson (R. P.) und Katz (M. H.), Reagenzien zum Gebrauche bei Gasanalysen. Absorption von H durch Natriumoleat 399.
Anderson (R. P.), Best. von Benzoldampf 399.
Johnson (M. O.), Rk. Hawaischer Böden mit Calciumdicarbonatlösungen, ihre Beziehung zur Best. des Kalkbedarfs von Böden u. a. 400.
Escaich, Nachw. von Nitraten im Wasser 400.
Chapin (R. M.), Zur Analyse von Kalk-Schwefellösungen. Best. von „Polyschwefel" 400.
Aita (A.), Löslichkeit der Phosphorsäure, der mineral., der calcinierten und der bas. Phosphate u. Thomasschlacken 401.
Bruno (A.), Elektrolyt, in England amtliche Methode zum Nachw. und zur Best. von Arsen 401.
Tunmann (O.), Mitteilungen aus dem Gebiete der Mikrochemie 401.
Stafford (O. F.), Nachw. von CO_2 bei der Unters. von Carbonaten oder Oxalaten 402.
Hüttner (W.), Vereinfachung der Kalibest. 402.

Schneider (L.), Titration von Silbernitrat mit Jodid mit Palladonitrat als Indicator 403.
Carnot (A.), Bestimmungsmethoden für Cu, Zn, Cd, Ni und Co 403.
Edlbacher (S.), Pregische mikroanalyt. Best. von Methylgruppen am Stickstoff 403.
Williams (J. J.), Optische Best. von Äpfelsäure und Weinsäure in denselben Lsgg. 403.
Knight (G. W.), Lincoln (C. T.), Formanek (G.) und Follett (H. L.), Best. von Phenol in Ggw. der drei Kresole 404.
Müller (C.), Best. der wahren Brixgrade einer Melasse durch Rechnung 405.
Olin (X.), Elektrifizierung der Zuckerrohrfabriken 406.
Großfeld (J.), Best. der Lactose in Gemischen mit Saccharose und Invertzucker 406.
Willstätter (R.) und Schudel (G.), Best. von Traubenzucker mit Hypojodit 406.
Tillmans (J.) und Heublein (O.), Kohlensäurebest. und -bewertung in Backpulvern 407.
Griebel (C.), Mikroskop. Unters. der Kaffeeersatzstoffe 407.
Ferris (L. W.), Erkennung von Wasserzusatz in Milch aus einer vereinfachten Molekularkonzentrationskonstanten 408.
Campbell (R.), Einfluß von Feuchtigkeit auf die physikal. Prüfung von Papier 408.
Fellenberg (T. von), Bestst. der Purinbasen in Nahrungsmitteln 408.
Porcher (C.) u. Dage (R.), Fett- u. lactosefreie Milchtrockensubstanz 409.
Stadlinger, Zur Beurteilung fettloser Wasch- und Reinigungsmittel 410.
Le Roy (G. A.), Unters. von frischen oder konservierten Eiern auf photograph. Wege 410.
Ruoss (H.), Nachweis des Zuckers im Urin mit alkal. Kupferlösung 410.
Frerichs (G.) und Mannheim (E.), Gasmessungen mit einer gewöhnlichen Bürette zur Best. von Harnstoff im Harn 410.
Salomon (H.), Nachweis von Chinin 412.
Heiduschka (A.) und Faul (M.), Best. des Morphins und über die Löslichkeit des Morphins in Ammoniak 412.
Nicolardot (P.) und Masson (P. J.), Methode von Dubrisay zur Unters. der Schmieröle 412.
Astruc (A.), Über einige in der Pharmazie verwandte Ester der Acetylsalicylsäure 412.
Best. von Sulfitzellstoff in Papier 413.
Ostwald (Wa.), Benzolbest. in Benzolspiritus 413.

Technische Chemie.

Toulon (P.), Techn. und industrielle Vereinheitlichung 414.
Mewes (R.), Zur Lehre von der Gastrennung oder dem Entgeisten 414. — Über Absorptionskältemaschinen 414.
Eis- und Kühlmaschinenanlage zum Betriebe mit Abdampf 414.
Wassereinbrüche im Kalibergbau 414.
Spackeler, Kohleausnutzung und Kaliindustrie 414.
Gewinnung von Kali aus Zementöfen in Amerika 415.
Sätze für halbdurchsichtige oder durchsichtige Gläser 415.
Cloup (F.), Härten und Kaltschmieden von Kohlenstoffstahl 415.
Chevenard (P.), Best. der Abkühlungsgeschwindigkeiten, die zum Erzielen des Härtens von Kohlenstoffstahl notwendig sind 415.
Pellet (H.), Art und Menge des unvergärbaren Zuckers in der Zuckerrohrmelasse 415. — Einw. von bas. Bleiacetat auf Invertzucker 416.
Vasseux (A.), Verzuckerung des Kornes durch Malz 416.
Behre (A.), Ändert sich der Alkoholgehalt des Kognaks beim Lagern im Holzfaß? 416.
Klein (A.), Sulfitablaugen und ihre Verwertung für die Spirituserzeugung 416.
Vereinigung deutscher Sulfitspriterzeuger, Sulfitablaugen und ihre Verwertung für die Spriterzeugung 416.
Foth (G.), Liegt es im volkswirtschaftl. Interesse, Spiritus aus Calciumcarbid anstatt aus Kartoffeln herzustellen? 416.
Erban (F.), Herst. und Anwendung von Küpenfarbstoffen während des letzten Jahres 417.
Haller (R.), Erläuterung der intimeren Vorgänge beim Buntilluminieren von Küpenfarben 417.
Fichtenterpentin 417.
Baiuff (B. C.), Entwicklung der Textilindustrie in Bulgarien 417.
Jentzsch (E.), Etwas über Wasserdichtmachen 417.
Rasser (E. O.), Hypochloritlauge als Ersatz für Chlorkalk zum Bleichen vegetabilischer Fasern 417.
Bourdarie (P.), Hilfsquellen unserer Kolonien an Baumwolle u. ihre Bedeutung für die Zeit nach dem Kriege 418.
Pokorný (J.), Etwas über Generatoren 418.
Bergs (W.), Kaskadenkesselanlage zur fraktionierten Dest. von Steinkohlenteer in ununterbrochenem Betriebe 418.
Moeller (W.), Chinongerbung 418.
Lauffmann (R.), Zus. und die gerber. Bedeutung der einheim. und der ausländ. pflanzlichen Gerbmittel 418.

Patente.

Brauerei zum Wagnerbräu, H. Wagner, Sudverfahren 419*.
Bertzit Gesellschaft m. b. H., Flammkohle 419*.
Bechhold (H.) u. Schmik (R.), Entwässern wasserhaltiger Massen, z. B. Klärbeckenschlamm etc. 419*.
Krause (G. A.), Gewinnung von Trockengut

aus Flüssigkeiten und zur Ausführung von Rkk. 419*.

Maschinenbau-Akt.-Ges. Balcke, Kaminkühler zum Kühlen von Kaliumsalzlösungen 419*.

Wolff (A.), Nutzbarmachung des bei der Reinigung von Mineralölen mit Schwefelsäure abfallenden Säureteers 420*.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Hydrierte Verbb. 420*.

Knoll & Co., Verbb. des Harnstoffs mit einem Calciumsalz 420*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Glykolyl-p-aminophenoläther 420*.

Luitpold-Werk, Chemisch-pharmazeutische Fabrik, Gewinnung u. Trennung der die Blutgerinnung bewirkenden und hemmenden Stoffe aus tier. Organen 421*.

Boehringer (C. F.) & Söhne, Hydrierte Alkaloide 421*.

Hülsmeyer (C.), Reinigung von Kesselspeisewasser 421*.

Patentierte Ölreinigungs-Fabrik, Akt.-Ges., Reinigen von gebrauchten Ölen 421*.

Tetralin, G. m. b. H., Schmierölersatz 422*.

Kuhn (F.), Chirurg. Catgut 422*.

Aktiengesellschaft für pharmazeutische Bedarfsartikel vorm. Georg Wenderoth, Behälter zur Aufbewahrung keimfreier Flüss. 422*.

Stockmeyer (W.) u. Hanemann (H.), Blei-Zinnlegierungen 422*.

Berglund (E. S.), Kondensierung von Zinkdämpfen 422*.

Lobeck (O.), Entkeimen von Milch 422*.

Achenbach (H.), Reinigung von Sulfitcelluloseablaugen 423*.

Christensen (J. H.), Photographische Bilder und Ätzungen 423*.

Schmaltz (F.), G. m. b. H., Regenerierung von Schleifkorn 423*.

Blücher (H.) u. Krause (Ernst), Erhöhung der Haltbarkeit von Kunstsohlen 423*.

Leykam-Josefsthal Akt.-Ges. f. Papier- und Druckindustrie, Verbandstoff aus Zellstoff und Baumwolle 423*.

Borsch (N. S.), Portlandzement unter Benutzung von Rohmaterialien 423*.

Wiebelitz (W.), Enthärten von Gebrauchswasser auf elektrolyt. Wege 424*.

Deutsche Abwasser-Reinigungs-Ges. m. b. H. Städtereinigung, Vorrichtung zur mechan. Ausscheidung etc. von Sink- und Schwimmsand aus Abwässern 424*.

Schilling (R.), Fett- oder Ölfänger 424*.

Eberhardt (H.), Auslaugen von Rübenschnitzeln 424*.

Namenregister.

Achenbach, H. 423.
Aita, A. 401.
Aktienges. f. pharmaz. Bedarfsartikel vorm. G. Wenderoth 422.
Anderson, R. P. 399.
Anschütz, R. 352. 354.
Artes, E. 331.
Artl, E. 395.
Astruc, A. 336. 412.
Auwers, K. v. 347.
Bainff, B. C. 417.
Balke, C. W. 336.
Baudisch, O. 352. 366. 367. 378.
Bechhold, H. 389. 419.
Behre, A. 416.
Benedicenti, A. 381.
Berglund, E. S. 422.
Bergs, W. 418.
Bertzit Gesellsch. m. b. H. 419.
Bistrzycki, A. 359.
Bichowsky, F. Russell von 329.
Blake, J. C. 383.
Blücher, H. 423.
Bodenstein, M. 333.
Boehringer, C. F. & Söhne 421.
Börnstein 390.
Bordas, F. 390.
Borsch, N. S. 423.
Botjes, J. O. 378.
Bouligaud 390.
Bourdarie, P. 418.
Brauerei zum Wagnerbräu, H. Wagner 419.
Brighton, T. B. 344.
Brinkman, R. 383.
Bruno, A. 401.
Chapin, R. M. 400.
Camo, J. 336.
Campbell, R. 408.
Carles, P. 390.
Carnot, A. 403.
Carruth, F. E. 373.
Chevenard, P. 415.
Christensen, J. H. 423.
Cloup, F. 415.
Colin, H. 381.
Collineau, E. 390.
Corral, J. de 391.
Crockett, W. G. 395.
Dage, R. 409.
Daughters, M. R. 377.
Dean, R. S. 333.
Deutsche Abwasser-Reinig.-Ges. m. b. H. Städtereinigung 424.
Dezani, S. 386.
Donnelly, J. L. 334.
Eastman, E. D. 340.
Eberhardt, H. 424.
Eckard 390.
Edlbacher, S. 403.
Engle, E. W. 337.
Erban, F. 417.
Escaich 400.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 420.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 420.
Faul, M. 412.
Feick, E. 397.
Feigl, J. 382.
Fellenberg, T. v. 408.
Ferris, L. W. 408.
Filaudeau, G. 390.
Follett, H. L. 404.
Formanek, G. 404.
Formstecher, F. 332.
Foth, G. 416.
Frerichs, G. 410.
Fry, H. S. 334.
Giesenhagen, K. 393.
Gradenwitz, H. 395.
Griebel, C. 391. 407.
Grimmer, W. 381.
Großfeld, J. 406.
Häussler, E. P. 395.
Haller, R. 417.
Hamburger, H. J. 383.
Hanemann, H. 422.
Hantzsch, A. 331.
Hartmann, W. 332.
Hedcrer, H. H. 396.
Heiduschka, A. 412.
Heinrich, G. 385.
Heublein, O. 407.
Hintikka, S. V. 369.
Hodenius, L. 355.
Hönig, M. 374.
Hofmann, A. 346.
Hopkins, B. S. 337.
Hübenthal, H. 397.
Hülsmeyer, C. 421.
Hüttner, W. 402.
Jacoby, M. 382.
James, C. J. 396.
Jaquet, D. 364.
Jentzsch, E. 417.
Johnson, M. O. 499.
Johnson, T. B. 345.
Karrer, P. 337.
Katz, M. H. 399.
Keyes, D. B. 342.
Klein 398.
Klein, A. 416.
Klaus, F. 366.
Knight, G. W. 404.
Knoll & Co. 420.
Kofler, L. 374.
Kohn-Abrest 390.
Komppa, G. 369.
Krause, G. A. 419.
Krause, E. 423.
Kremers, H. C. 336. 337
Kuhn, F. 422.

Landau 390.
Lauffmann, R. 418.
Le Bas, G. 342.
Lek, H. A. A. van der 378.
Leme, A. B. P. 399.
Le Roy, G. A. 410.
Lewis, G. N. 342. 344.
Leykam - Josefsthal A.-G. f. Papier- u. Druckindustrie 423.
Lieb, H. 376.
Lincoln, C. T. 404.
Lindet, L. 387.
Lobeck, O. 422.
Lüders, H. 362.
Luitpold-Werk, Chem. pharmaz. Fabr. 421.
Lund, A. V. 398.
Mc Master, Le Roy 357.
Mannheim, E. 410.
Maschinenbau-Akt.-G. Balcke 419.
Masson, P. J. 412.
Matignon, C. 336.
Maxim, M. 356.
Meyer, F. 336.
Meyer, H. 346.
Meyer, R. 362.
Mewes, R. 334. 414.
Michael, A. 341.
Moeller, W. 418.
Molineus, E. 352.
Moller, L. 381.
Molz, E. 398.
Morriby, C. B. 392.
Mortimer, F. S. 335.
Moßler, G. 392.
Müller, C. 405.
Müller-Hössly, E. 399.
Müller, H. C. 398.
Neuberg, C. 388.
Neufeld, F. 390.
Netolitzky, F. 392.
Nicolardot, P. 412.
Oesper, R. E. 395.
Oesterle, O. A. 372.
Olin, X. 406.
Ostwald, Wa. 413.
Paal, C. 332.
Patent. Ölreinigungs-Fabrik, A.-G. 421.
Pearce, J. N. 335.
Pellet, H. 415. 416.
Piantoni, G. 392.
Pigorini, L. 384.
Pokorný, J. 418.
Porcher, C. 409.
Quanjer, H. M. 378.
Rabow, S. 393.
Raczkowski, S. v. 390.
Raschig 354.
Rasser, E. O. 417.
Rebello-Alves, S. 381.
Reclaire, A. 370.
Rippert 397.
Rising, M. 351.
Rodebush, W. H. 340.
Ruoss, H. 410.
Salomon, H. 412.
Schäfer, A. 391.
Schaffnit, E. 397.
Schander, R. 397.
Schiemann 390.
Schilling, R. 424.
Schmaltz, F. G. m. b. H. 423.
Schmik, R. 419.
Schmutz, W. 359.
Schneider, L. 403.
Schudel, G. 370. 406.
Schröter, G. 384.
Seelhorst, v. 397. 398.
Sidenius, E. 398.
Silberstein, F. 391.
Simpson, G. S. 342.
Sonn, A. 368.
Spackeler 414.
Spitzer, J. 374.
Stadlinger 410.
Stafford, O. F. 402.
Stieglitz, J. 351.
Stockmeyer, W. 422.
Tanner, F. W. 377.
Tetralin, G. m. b. H. 422.
Ticknor, A. A. 345.
Tillmans, J. 407.
Thomas, K. 384.
Toulon, P. 414.
Tunmann, O. 401.
Vasseux, A. 416.
Völtz, W. 398.
Vogel 397.
Vries, O. de 398.
Wegscheider, R. 329.
Weizsäcker, V. v. 386.
Werner, A. 337.
Werner, L. F. 372.
Wieblitz, W. 424.
Williams, J. J. 403.
Willstätter, R. 361. 370. 406.
Windaus, A. 341.
Wislicenus, H. 380.
Wolff, A. 420.
Wolk, P. C. van der 378.
Wright, L. 357.
Zellner, J. 375.
Zinke, A. 376.
Zymandl, C. 354.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

8. August 1918.

7 b, 20. F. 42963. Nahtlose Umkehrstücke, Verfahren zur Herstellung — für Überhitzer u. dgl. Fittingswerke Gebrüder Inden Akt.-Ges., Düsseldorf. 20/3. 1918.

8 a, 18. T. 21594. Bleichkochkessel-Vorrichtung zum Bleichen von Textilmaterial jeglicher Form. Conrad Tütsch, Winterthur, Schweiz. 2/10. 1917.

12 e, 4. E. 22963. Mischungsverhältnis eines Gases mit Dämpfen leicht flüchtiger Flüssigkeiten, Verfahren zur Herstellung eines bestimmten —. Elektrizitätswerk Lonza, A.-G., u. Dr. Heinrich Danneel, Basel. 20/2. 1918.

12 f, 2. S. 47594. Vakuum-Transport- und Aufbewahrungsgefäße, Metallene — bezw. Tauchgefäße für verflüssigte Gase mit im Vakuumraum angebrachten Adsorptionsmassen. Alois Spadinger, Wien. 20/12. 1917.

12 i, 32. S. 47002. Carboraffin, Verfahren zur Wiederbelebung von —. Verein der Zuckerindustrie in Böhmen, Prag. 31/7. 1917.

12 i, 33. T. 21350. Titansäure, Verfahren zur Ausfällung praktisch eisenfreier — aus eisenhaltigen Titanlösungen. Titan Co. A/S., Kristiania. 26/4. 1917.

18 c, 2. F. 42857. Härtevorrichtung für Nähmaschinennadeln und andere Stahlwaren. Johann Funken, Aachen. 20/2. 1918.

21 b, 7. B. 84571. Metallelektrode für galvanische Elemente. Rudolf Böhringer, Mahlow, Bez. Potsdam. 18/9. 1917.

21 g, 12. G. 46129. Metalldampfapparate, Schutzeinrichtung für —, insbesondere für Gleichrichter mit Metallgefäß. Gleichrichter-Akt.-Ges., Baden, Schweiz. 17/1. 1918.

21 g, 15. S. 47689. Röntgenröhre. Siemens & Halske, Siemensstadt b. Berlin. 5/1. 1918.

Klasse:

31 c, 28. R. 45228. Aluminiumkolben, Verfahren zur Herstellung von — für Explosionsmotore. Rudolf Rautenbach, Aluminium- u. Metallgießerei, Solingen. 3/12. 1917.

12. August 1918.

8 i, 5. D. 33971. Seifenersatz, Verfahren zur Herstellung von —. Carl Dußel, Schwetzingen. 30/11. 17.

10 a, 5. Sch. 50175. Koksofenbatterie mit zwei großen quer zu den Öfen angeordneten gemeinschaftlichen Regeneratoren. Koksofenbau und Gasverwertung Akt.-Ges., Essen-Ruhr. 29/6. 1916.

10 a, 6. Sch. 50176. Koksofen mit senkrechten Heizzügen. Koksofenbau und Gasverwertung Akt.-Ges., Essen-Ruhr. 23/6. 1916.

10 c, 8. E. 22145. Torf, Verfahren, luftgetrockneten — herzustellen. Nils Karl Herman Ekelund, Jönköping, Schweden. 17/2. 1917.

12 i, 37. St. 19802. Bleicherden, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. R. Steinau, Nürnberg. 9/5. 1914.

18 a, 6. A. 29719. Hochofenbeschickungsanlagen. Verfahren und Vorrichtung zur Staubabsonderung bei —. Heinrich Aumund, Danzig-Langfuhr. 24/9. 1917.

21 f, 49. A. 30221 u. A. 30566. Glühlampenfassung mit Schraubgewinde und vorspringendem Schutzring. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin. 23/2. 1918 u. 18/5. 1918.

23 a, 3. Sch. 50301. Fette und Öle, Verfahren zur Neutralisation von —. H. Schlinck & Cie., Akt.-Ges., Hamburg. 28/7. 1916.

42 l, 3. C. 23959. Stahl, Verfahren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandteile von flüssigem — und anderen in geschmolzenem

Chemisches Zentralblatt.

1918 Band II. Nr. 9/10. 4. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rud. Wegscheider, *Über den Begriff der chemischen Elemente.* Die von PANETH (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 171; C. **1916**. I. 649) gegebene Best. des Begriffs der Elemente entspricht den Bedürfnissen der Chemiker nicht. Der Chemiker hat vor allem Interesse daran, daß alle auf die innere Beschaffenheit eines Körpers bezüglichen Eigenschaften durch Angabe seiner Zus. eindeutig bestimmt sind, und er muß den Stoffbegriff daher auf völlige Identität aller Eigenschaften gründen. Er muß also so viele Stoffe annehmen, als für diesen Zweck erforderlich sind, und demgemäß kann er Isotope nicht als einen Stoff betrachten. Erst aus diesen Stoffen sucht er die Elemente heraus. Als Kennzeichen der Elemente diente früher, daß sie überhaupt nicht in zwei oder mehrere Stoffe zerlegt oder aus ihnen aufgebaut werden können, jetzt auf Grund der Atomzerfallshypothese, daß sie nicht willkürlich zerlegt oder aufgebaut werden können.

Diese Aussonderung der Stoffklasse, welche man Elemente nennt, gibt aber durchaus keine Veranlassung, verschiedene Stoffe als ein Element zu betrachten. Denn das in den meisten Beziehungen identische Verhalten isotoper Elemente wird durch ihre Zusammenfassung zu einer isotopen Gruppe genügend hervorgehoben, ebenso wie das in den meisten Beziehungen identische Verhalten optischer Antipoden nicht dadurch verdunkelt wird, daß man sie als verschiedene Stoffe auffaßt. (Ztschr. f. physik. Ch. **92**. 741—49. 18/6. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

F. Russell v. Bichowsky, *Die Farbe der anorganischen Verbindungen.* Vf. bringt jeden Valenzzustand eines Elementes in Verbindung mit einer bestimmten „*Atomfarbe*“ und leitet Beziehungen ab zwischen dieser Atomfarbe einerseits und der *Valenz*, bezw. der Änderung der Valenz andererseits. Die folgende Tabelle enthält die Valenzfarben der Elemente in den verschiedenen Valenzzuständen; die Elemente mit unveränderlicher Valenz sind unter Σ zusammengefaßt, die Rubrik N enthält die normale, aus der Gruppe des Elements im periodischen System sich ergebende Valenz, 0 bedeutet, daß die Substanz farblos ist, der Index o, daß Oxyd u. Sulfid farblos sind, ein Sternchen, daß entweder das eine oder beide gefärbt sind.

Die Atomfarbe aller Elemente im normalen Valenzzustand ist „Null“; eine Ausnahme bildet nur Cr mit der Valenz 6. Die Atomfarbe eines Elementes in einem Zustande, dessen Valenz sich um eine ungerade Zahl von der normalen unterscheidet, liegt näher nach Blau hin, als die Atomfarbe desselben Elementes in jedem anderen Valenzzustand. Unterscheidet sich die Valenz eines Elementes von der normalen um eine gerade Zahl, so ist seine Atomfarbe „Null“, wenn keine Verbb. des Elementes existieren, in denen die Valenz des Elementes sich um eine ungerade Zahl von der normalen unterscheidet. Anderenfalls liegt die Atomfarbe weiter nach Gelb zu, als die Atomfarbe desselben Elementes in einem Zustand, dessen Valenz von der normalen um eine ungerade Zahl entfernt ist. *Mangan* gehört nicht der 7. Gruppe an, sondern der 8., die vier Elemente (Mn, Fe, Co, Ni)

in sich einschließt. Durch Analogieschluß nimmt der Vf. an, daß auch in der Ru- und Os-Gruppe ein Element fehlt (*Eka-* und *Diva-Mangan*). *Mercuroverbb.*, sowie die Verbb. des zweiwertigen *Galliums* und des zweiwertigen *Indiums* sind dimolekulare Komplexe, ebenso wie auch das gelbe *Ferriion* als Komplex FeFe aufzufassen ist. Verbb. zwischen Elementen mit unveränderlicher Valenz sind farblos.

	N	N+2	N+1	N	N−1	N−2	N−3	N−4	N−5	N−6
Σ	—	—	—	0 o	—	—	—	—	—	—
Cu	1	—	blau*	0*	—	—	—	—	—	—
Ag	1	—	braun*	0*	—	—	—	—	—	—
Au	1	gelb*	rot	0*	—	—	—	—	—	—
Cd	2	—	—	0*	—	—	—	—	—	—
Hg	2	—	—	0*	—	0*	—	—	—	—
Ga	3	—	—	0 o	—	0	—	—	—	—
In	3	—	—	0 o	—	0*?	—	—	—	—
Tl	3	—	—	0*	—	0*	—	—	—	—
C	4	—	—	0 o	verschied.	0 o	—	—	—	—
Ti	4	—	—	0 o	violett	0*	—	—	—	—
Ge	4	—	—	0 o	—	—*	—	—	—	—
Sn	4	—	—	0 o	—	0*	—	—	—	—
Pb	4	—	—	0*	—*	0	—	—	—	—
N	5	—	—	0 o	—*	0 o	— o	— o	—	—
P	5	—	—	0 o	—	0 o	—	—	—	—
V	5	gelb	—	0*	blau*	grün?*	violett*	—	—	—
As	5	—	—	0*	—	0*	rot?	—	—	—
Nb	5	—	—	0 o	—*	—	—	—	—	—
Sb	5	—	—	0*	braun?	0*	—	—	—	—
Ta	5	—	—	0 o	—*	—	—	—	—	—
Bi	5	—	—	—	—	0*	dunkel	—	—	—
O	6	—	—	0 o	—	0 o	—	—	—	—
S	6	—	—	0 o	—	0 o	blau*	—	—	—
Cr	6	—	blau?*	gelb*	—	—*	violett*	gelb*	—	—
Se	6	—	—	0 o	—	0 o	—	—	—	—
Mo	6	—	—	0 o	blau*	gelb*	violett*	gelb*	—	—
Te	6	—	—	0 o	—	0 o	—	—	—	—
W	6	—	—	0*	dunkel?*	gelb*	—*	gelb	—	—
U	6	—	—	0	braun?*	grün*	purpur*	gelb*	—	—
Cl	7	—	—	0	—	0	gelb*	0	—	0
Br	7	—	—	0	—	0	—	—	—	0
J	7	—	—	0	—	0	—	—	—	0
Mn	7	—	—	—	purpur	grün*	—	gelb*	rot*	rot*
Fe	8	—	—	—	—	?	—	—	purpur*	gelb?*
Co	8	—	—	—	—	—	—	—	verschied.?	rot*
Ni	8	—	—	—	—	—	—	—	dunkel?	grün*
Ru	8	—	—	0	—	—	—	gelb*	blau	grün?
Rh	8	—	—	—	—	orange	—	—	—	grün?
Pd	8	—	—	—	—	—	—	gelb	—	gelb
Os	8	—	—	0	—	—	—	gelb	blau	grün
Ir	8	—	—	—	—	grün?	—	gelb	blau	orange
Pt	8	—	—	—	—	—	—	gelb	—	orange

Verbb. zwischen einem Element mit unveränderlicher Valenz und einem Element mit veränderlicher Valenz haben dieselbe Farbe wie das „Atom“ des letzteren Elementes. Die Farbe von Verbb. zwischen anderen Elementen liegt mehr nach Blau zu, als der Summe der Atomfarben entspricht. Alle diese Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus der etwas abgeänderten Theorie der Atomstruktur von Lewis (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762; C. 1916. II. 535) herleiten und sprechen stark

zugunsten der Grundhypothesen von LEWIS. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 500 bis 508. März. [10/1.] Washington. D. C. CARNEGIE Inst. Geophys. Lab.) BUGGE.

A. Hantzsch, *Über ionogen gebundenen und ionisierten Wasserstoff, ein Beitrag zum Chemismus der elektrolytischen Dissoziation.* Auf Grund ihres optischen und chemischen Verhaltens kann man den *Estern und Pseudosäuren* eine andere Konstitution zuschreiben als den *echten SS. und den Salzen.* Die beiden letzten sind ionisierbar und lassen sich durch die Formeln $XO_3 : H$ u. $XO_3 : Me$ wiedergeben, während die beiden ersten keinen ionisierbaren Wasserstoff enthalten und den Formeln $XO \cdot OC_2H_5$ und $XO \cdot OH$ entsprechen. Durch Lösungsmittel können die Pseudosäuren in echte SS. isomerisiert werden. Trichloressigsäure z. B. ist in W. und in PAe., sowie im homogenen Zustand optisch identisch mit ihren Salzen, also vollständig eine echte S., $CCl_3 \cdot CO_2 : H$; durch Ä. aber wird sie bei genügender Verd. optisch identisch mit ihren Estern, also vollständig in die Pseudosäure $CCl_3 \cdot CO \cdot OH$ verwandelt. Als Ersatz für die häufig zu unempfindliche optische Methode läßt sich das *Verhalten der SS. gegen Diazoessigester* heranziehen. Hier erfolgt die Abspaltung von N_2 nicht nur durch H-Ion, sondern auch schon durch ionogen gebundenen Wasserstoff, also schon durch undissoziierte echte SS., während dieselbe Rk. bei den Pseudosäuren versagt. Es wurde daher die Diazoessigestermethode zur Best. der Konstitution von SS., bezw. der Bindungsart ihrer sauren H-Atome verwendet, indem die zu untersuchenden SS. im gel., geschm. oder festen Zustande zur Anwendung gelangten. *Tellursäure* erwies sich *als anorganische Pseudosäure*, desgl. *Wismut-*, *Molybdän-* und *Wolframsäure.* Homogene Schwefelsäure ist eine echte Dicarbonsäure mit 2 ionogen gebundenen H-Atomen. Die organischen Carbonsäuren, die Aminosäuren, die Chloranilsäure werden eingehend erörtert.

Die *festen Säurehydrate* lassen sich auf Grund ihres Verhaltens gegen Diazoessigester einteilen in solche Hydrate, die annähernd gleich energisch reagieren wie die zugehörigen wasserfreien SS., u. solche Hydrate, die kaum oder nur sehr langsam, jedenfalls sehr viel langsamer reagieren als die zugehörigen SS. Zur letzten Gruppe gehören die Hydrate der Carbonsäure, wie z. B. Oxalsäure, die wasserfrei mit Diazoessigester fast explosionsartig, als Hydrat aber nur sehr langsam reagiert. Zu der ersten Gruppe gehören die Hydrate der stärksten SS., z. B. das Dihydrat der Perjodsäure, das Trihydrat der Azobenzolsulfosäure. Die ionogene Bindung der sauren H-Atome bleibt also bei den sehr schwachen SS. erhalten, um in den fast indifferenten SS. zu verschwinden.

Die *Lösungsmittel und Solvate* kann man in chemisch indifferente und optisch unwirksame einteilen, wie z. B. die Paraffine, die als reine Verdünnungsmittel wirken, und in solche, die bei anscheinender Indifferenz chemisch u. optisch stark verändernd wirken. Hierher gehören W., A., Ä.

Es werden dann einige Betrachtungen zum *Chemismus der elektrolytischen Dissoziation* in wss. Lsg. angestellt. Die erste Stufe der B. von H-Ion ist eine Salzbildung, indem 1 Mol. W. an das ionogene H-Atom angelagert wird. Bei der Schwefelsäure bildet sich z. B. zuerst saures Hydroxoniumsulfat, analog dem sauren Ammoniumsulfat. Die Begriffe und Definitionen der Dissoziationstheorie müssen etwas umgeformt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **24**. 201—13. 1/6. Vortrag auf d. 24. Hauptversamml. d. Dtsch. BUNSEN-Gesellschaft vom 8.—10. April in Berlin. Leipzig.) MEYER.

E. Ariès, *Formel für die Spannung des gesättigten Dampfes einer biatomaren Flüssigkeit.* (Vgl. S. 108.) In ähnlicher Weise wie bei den monoatomaren Fll. wird jetzt der Druck des gesättigten Dampfes bei zwei biatomaren Fll., beim *Chlor* u. beim *Kohlenmonoxyd*, zu berechnen versucht. Während der Exponent n

der Temp. T in der CLAUSIUSschen Formel bei den monoatomaren Fll. sich zu $n = 1/2$ ergab, gibt hier $n = 3/4$ die besten Werte, die allerdings von den gefundenen noch so abweichen, daß an den Formeln noch Veränderungen anzubringen sind. Zur Berechnung des Dampfdruckes werden die Gleichungen aufgestellt:

$$\Pi = \tau_i'^{2+n} \frac{Z}{x}, \qquad x = \frac{(0{,}86 - \tau)(1 - \tau)}{A\tau^2 + B} \cdot \tau^{1+n},$$

wo $n = 3/4$, $A = 0{,}353$ und $B = 0{,}642$ ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 447—50. 18/3. [11/3.].) MEYER.

Felix Formstecher, *Die Struktur der photographischen Schicht.* Eine Betrachtung der photographischen Schicht vom kolloidchemischen Standpunkt. (Chem.-techn. Wchschr. 1. 155—56. 8/7.) RAMMSTEDT.

C. Paal und **Wilhelm Hartmann**, *Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren.* IV. *Versuche mit Palladiumhydrosol in Gegenwart von Quecksilber und Quecksilberoxyd.* Frühere Beobachtungen über die Lähmung des Pd-Katalysators durch Hg (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2202; C. 1914. II. 754) gaben Veranlassung, den *Einfluß des metallischen und kolloidalen Hg, sowie des gefällten und kolloidalen HgO auf die Wrkg. des Paalschen Pd-Hydrosols bei der Knallgaskatalyse und bei der katalytischen Hydrogenisation* eingehender zu untersuchen. Die Verss. ergaben, daß Hg und rascher noch HgO das Katalysierungsvermögen des kolloidalen Pd gegenüber Knallgas u. bei katalytischen Hydrogenisationen dauernd vernichten; in kolloidem Zustande ist die lähmende Wrkg. des Hg und HgO viel rascher, als im metallischen, bezw. gefällten. Die Unters. der durch Hg und durch gefälltes HgO passivierten Pd-Hydrosole hat ergeben, daß sowohl das Metall, als auch das Oxyd durch Peptisation, bezw. chemische Einw. beim Oxyd vom Pd-Hydrosol kolloidal gel. werden und erst in dieser Form ihre spezifische Wrkg. als starke Kontaktgifte entfalten. Für die Verss. dienten Pd-Hydrosole, die vorher teils in einer Hg als Sperrfl. enthaltenden Gasbürette Knallgas katalysiert oder zur Hydrogenisation organischer Nitroverbb. verwendet wurden, teils in Ggw. von Hg einer Vorbehandlung mit H oder O unterzogen oder abwechselnd mit diesen Gasen behandelt wurden. Diese vorbehandelten Pd-Sole wurden dann auf ihr Verhalten gegen Knallgas oder gegen organische Nitroverbb. und ungesättigte Verbb. geprüft. In allen Fällen bewirkte das Hg Passivität der Pd-Hydrosole. Diese durch Hg oder HgO hervorgerufene dauernde Passivität der Pd-Hydrosole ist keine allgemeine, sondern eine spezifische, die sich auf die Knallgaskatalyse und die katalytische Hydrogenisation, also auf Prozesse erstreckt, die auf dem durch die beiden Kontaktgifte vernichteten H-Aktivierungsvermögen des Pd beruhen. Dagegen wirkt das durch Hg oder HgO passivierte Pd-Sol auf H_2O_2 als starker Katalysator. Die Aufnahme des metallischen Hg durch Pd-Hydrosole geht nur langsam vonstatten. Parallel damit geht die Abschwächung der Aktivität des Pd, bis nach Aufnahme einer gewissen, bei den einzelnen Pd-Solen variablen Hg-Menge vollständige Lähmung eingetreten ist. Die hierfür erforderlichen Hg-Mengen stehen im geraden Verhältnis zur Stärke der katalytischen Wrkg. der Pd-Sole. Da das Hg nicht nur in Ggw. von Luft, sondern auch in einer H-Atmosphäre bei längerer Berührung mit Pd-Hydrosol in dieses übergeht, so kann es darin nur in elementarer Form enthalten sein, und zwar, wie die Unters. ergab, in salzsäureunl. und nicht diffusiblem, demnach kolloidalem Zustande. Daß es sich beim Übergang des Hg in das Pd-Sol nicht um eine durch das Kolloidgemisch von Pd-Sol und *protalbinsaurem Na* begünstigte, rein mechanische „Peptisation" handelt, geht daraus hervor, daß Lsgg. von protalbinsaurem Na Hg auch nicht in

Spuren aufzunehmen vermögen. Es handelt sich bei der Peptisation des Hg um eine spezifische Wrkg. des Pd-Sols. Der Schluß liegt nahe, daß eine Amalgamation stattfindet, die zur B. von Palladiumamalgamhydrosol führt. Weit rascher als Hg wird HgO durch das Pd-Hydrosol aufgenommen, u. zwar ebenfalls in kolloidaler Form. In Ggw. von H bewirkt das Pd eine partielle Reduktion des Oxyds. Das folgt daraus, daß ein so vorbehandeltes, inaktiv gewordenes Pd-Sol, mit verd. HCl versetzt, eine aus kolloidem Pd u. freier Protalbinsäure bestehende Fällung liefert, die elementares Hg in demselben Zustande enthält, wie bei der Behandlung von Hg-Metall mit Pd-Sol. Die Hauptmenge des vom Pd-Sol aus dem gefällten HgO aufgenommenen Hg ist jedoch in der HCl-Lsg. als $HgCl_2$ vorhanden. Da gefälltes HgO im Gegensatz zum Hg durch Schütteln mit einer wss. Lsg. von protalbinsaurem Na in dieses kolloidal übergeht, so handelt es sich hier nicht nur um eine mechanische Peptisation, sondern auch um einen chemischen Vorgang, der zur B. einer kolloidalen, durch HCl zersetzbaren, salzartigen Verb. des Oxyds mit Na-Protalbinat führt. Daß die antikatalytische Wrkg. nicht ausschließlich auf dem durch Reduktion entstandenen u. vom Pd aufgenommenen elementaren Hg beruht, sondern daß das salzartige Umwandlungsprod. ebenfalls ein starkes Kontaktgift darstellt, konnte dadurch gezeigt werden, daß ein durch Schütteln mit HgO in einer H-Atmosphäre vollständig gelähmtes Pd-Hydrosol, nachdem es durch Fällen mit HCl von dem darin l. Anteil des Hg befreit worden war, einen Teil seiner Aktivität zurückgewonnen hatte. Die kleine im regenerierten Sol vorhandene Hg-Menge bewirkte zwar Abschwächung der ursprünglichen Aktivität des Pd-Sols, genügte aber nicht zur vollständigen Lähmung des Sols. Die antikatalytische Wrkg. des Hg und HgO bei ihrem allmählichen Übergang in den kolloidalen Zustand beruht auf der dadurch bedingten, stetig fortschreitenden Verminderung und schließlich vollständigen Vernichtung des Absorptionsvermögens des Pd-Hydrosols für H. Daraus erklärt es sich, daß die beiden Kontaktgifte alle jene katalytischen Vorgänge lähmen, die durch H-Adsorption bewirkt werden, wie die Knallgaskatalyse und die katalytischen Hydrogenisationen u. Dehydrogenisationen, nicht aber den katalytischen Zerfall des H_2O_2. Die Ergebnisse der zahlreichen Verss., die zu den oben erwähnten Schlüssen geführt haben, können in einem kurzen Referat nicht wiedergegeben werden; sie sind deshalb im Original nachzulesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 711—37. 13/6. [25/1.] Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. Univ. Erlangen u. Leipzig.) SCHÖNFELD.

Anorganische Chemie.

Reginald S. Dean, *Die Oxydation von Sulfiden mit Kaliumjodat.* In Ergänzung zu früheren Beobachtungen (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1134; C. 1915. II. 308) wird festgestellt, daß bei großem Überschuß von Jodat der S vollständig oxydiert werden kann, unabhängig von der Konzentration der S., falls diese nur ausreicht, die Hydrolyse von JCl zu verhindern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 619—20. April. Cambridge [Mass.]. Chem. Lab. of HARVARD College.) SPIEGEL.

M. Bodenstein, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff.* Um die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen NO und O_2 zu bestimmen, hatten RASCHIG einerseits und LUNGE und BERL andererseits die Gase in einem capillaren Rohr gemischt und nach kurzem, gemeinsamem Strömen von bestimmter Zeit analysiert. Die Ergebnisse waren verschieden, so daß die Rk. in anderer Weise von neuem untersucht wurde. Vf. mischt die beiden Gase in einem Gefäße von konstanter Temp. unter vermindertem Druck und beobachtet die Druckabnahme

des Gemisches mit der Zeit. Die Rk. verläuft nicht einfach nach der Gleichung $2NO + O_2 = 2NO_2$, da sich ein Teil des NO_2 zu N_2O_4 polymerisiert. Indessen kann dieser sehr schnell verlaufende Vorgang leicht als Korrektur in Rechnung gestellt werden. Dann vollzieht sich die Umsetzung $2NO + O_2 = 2NO_2$ aber streng nach dem Gesetz der dritten Ordnung $\frac{dx}{dt} = k[NO]^2[O_2]$. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist unabhängig von anwesenden Mengen Wasserdampf, SO_2, NO_2. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit wachsender Temp. ab. Bei 0, 30, 60 und 90° haben sie die Werte 8,90, 5,72, 3,71 und 2,54. Dieser ungewöhnliche Verlauf des Temperaturkoeffizienten kann nicht durch einen zweistufigen Verlauf der Rk. erklärt werden. Berechnet man die Verss. von LUNGE und BERL in gleicher Weise, so stimmen sie mit den hier vorliegenden Ergebnissen gut überein und bestätigen so ihre Ansicht, daß hier eine trimolekulare Rk. vorliegt. Die RASCHIGschen Messungen stimmen leidlich, solange solche mit über 50% Umsatz in Frage kommen. Es wird dann die von RASCHIG, bezw. von LUNGE u. BERL angewandte Versuchsanordnung auf Grund der heute vorhandenen genauen Kenntnis des Lösevorganges der höheren Stickoxyde diskutiert. Danach stehen NO und NO_2 in einem ständig eingestellten Gleichgewicht mit N_2O_3, das seinerseits in Natronlauge (RASCHIG) und in konz. Schwefelsäure (LUNGE und BERL) sich außerordentlich schnell auflöst. Daraus folgt, daß nach der von beiden Seiten benutzten Versuchsanordnung bei über 50% Umsatz in der Tat brauchbare Messungen möglich sind, daß das aber bei geringem Umsatz nicht der Fall sein kann, und daß daher RASCHIGs Annahme, als würde NO zunächst schnell zu N_2O_3, danach dieses langsam zu NO_2 oxydiert, wohl durch die infolge mangelnder Kenntnis des Lösevorganges falsch gedeuteten Beobachtungen nahegelegt wurde, aber heute nicht mehr als berechtigt gelten kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 183—201. 1/7. Vortrag a. d. 24. Hauptversammlung der Deutschen BUNSEN-Gesellschaft vom 8.—10. April 1918 in Berlin. Hannover. Elektrochem. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule.) MEYER.

Rudolf Mewes, *Die Edelgase.* Vf. bespricht die chemischen u. physikalischen Eigenschaften dieser Gase, sowie ihre Trennung voneinander und Darst. aus der Luft an Hand von Patentschriften. (Ztschr. f. Sauerstoff- u. Stickstoff-Industrie 10. 2—3. Januar. 9—12. Februar. Berlin.) RÜHLE.

Harry Shipley Fry und Joseph L. Donnelly, *Reaktionen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. — II. Die Einwirkung von Chromylchlorid auf Phosphorhalogenverbindungen.* (Vgl. I. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1923; C. 1917. I. 304.) Die früheren Unterss. über die Einw. von *Chromylchlorid* auf Phosphortrihalogenide in Lsgg. von wasserfreiem CCl_4 wurden auf *Phosphortrijodid-, -pentachlorid, -pentabromid* und *-dijodid* ausgedehnt. Während die Rk. zwischen Chromylchlorid und Phosphortrichlorid oder -tribromid ein Oxydationsreduktionsvorgang ist entsprechend der Gleichung:

$$2CrO_2Cl_2 + 3PX \longrightarrow 2CrOCl \cdot POX_3 + PX_3Cl_2 \quad (X = Cl \text{ oder } Br),$$

verläuft die Rk. zwischen CrO_2Cl_2 u. Phosphortrijodid überraschenderweise unter B. einer purpurroten *Additionsverb.* von der Formel $CrO_2Cl_2 \cdot PJ_3$, die durch W. zersetzt wird nach der Gleichung:

$$2CrO_2Cl_2 \cdot PJ_3 + 4H_2O \longrightarrow 4HCl + 4HJ + 2CrPO_4 + J_2.$$

Ebenso reagiert Phosphorpentachlorid mit CrO_2Cl_2 unter B. einer gelbroten *Additionsverb.* $CrO_2Cl_2 \cdot PCl_5$. Phosphorpentabromid gibt mit CrO_2Cl_2 keine defi-

nierte Verb., sondern ein dunkel purpurfarbenes Pulver, das wahrscheinlich ein Gemisch ist, das aus $CrOCl \cdot POBr_3$ und $CrO_2Cl_2 \cdot PBr_5$ besteht. Mit Phosphordijodid reagiert CrO_2Cl_2 unter B. einer braun gefärbten *Verb.* $(CrO_2Cl_2)_2 \cdot P_2J_4$ (oder $CrO_2Cl_2 \cdot PJ_3$), die in ihren Eigenschaften Ähnlichkeit mit der oben erwähnten Verbindung $CrO_2Cl_2 \cdot PJ_3$ hat. Bezüglich der Konstitution der neuen Verbb. läßt sich nur sagen, daß sie sich nicht durch die WERNERschen Koordinationsformeln darstellen lassen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 478—82. März 1918. [18/12. 1917.] Cincinnati, O. Univ. Departm. of Chemistry.) BUGGE.

J. N. Pearce und **F. S. Mortimer**, *Die elektromotorische Kraft und die freie Verdünnungsenergie des Lithiumchlorids in wässeriger und alkoholischer Lösung.* Vff. bestimmten die EMK. von *Konzentrationszellen*, die aus Lsgg. von *Lithiumchlorid* in *Wasser*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *n.-Propyl-*, *n.-Butyl-* und *Isoamylalkohol* bestanden, deren Normalitätsverhältnis 10 : 1 war (Temp. 25°). Die „EMK. mit Überführung" nimmt mit steigender Verdünnung für alle untersuchten Lösungsmittel zu; eine Ausnahme machen Butyl- und Isoamylalkohol, bei denen diese EMK. abnimmt. Die „EMK. ohne Überführung" nimmt bei allen Lösungsmitteln mit wachsender Verdünnung ab. Die Überführungszahl des *Lithium*ions wurde berechnet; sie nimmt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in jedem Lösungsmittel mit abnehmender Konzentration des Salzes zu:

Lösungsmittel	Konzentrationsverhältnis			
	1,0—0,1	0,5—0,05	0,1—0,01	0,05—0,005
Wasser	0,279	0,322	0,343	0,365
Methylalkohol	—	0,411	0,502	0,573
Äthylalkohol	—	0,374	0,497	0,622
n.-Propylalkohol	—	0,357	0,483	0,541
n.-Butylalkohol	0,332	0,351	0,418	0,499
Isoamylalkohol	0,375	0,408	0,454	0,555

Die freien Verdünnungsenergien und die Aktivitätsverhältnisse sowohl der Ionen wie der Moleküle nehmen mit der Verdünnung ab. Für die freie Verdünnungsenergie (in Joule) wurden folgende Werte erhalten:

Lösungsmittel	Konzentrationsverhältnis			
	1,0—0,1	0,5—0,05	0,1—0,01	0,05—0,005
Wasser	11032	10487	10067	9608
Methylalkohol	—	9205	7698	6911
Äthylalkohol	—	8564	6919	5928
n.-Propylalkohol	—	7608	5684	5548
n.-Butylalkohol	7961	7450	5587	4834
Isoamylalkohol	6764	6031	5162	4149

Vff. machen den Vers., die Abnahme der Aktivitätsverhältnisse und der freien Energie durch die Annahme von Hydratationswrkgg., sowie einer Änderung der DE. zu erklären. Für die höheren Alkohole erwies es sich notwendig, eine Polymerisation und darauffolgende Komplexionisation der Salzmoleküle anzunehmen. Für ein gegebenes Konzentrationenpaar nehmen die Aktivitätsverhältnisse der Ionen mit zunehmender DE. des Lösungsmittels zu. Das Verhältnis $(\xi''/\xi')/\sqrt{K_d}$ (ξ'' und ξ' sind die Aktivitäten, $\sqrt{K_d}$ ist die DE. des Lösungsmittels) wächst mit steigender Konzentration und erreicht bei denselben genügend hohen Äquivalent-

konzentrationen einen für alle Lösungsmittel annähernd gleichen Wert. Für diese Konzentrationen ist das Verhältnis (ξ''/ξ') sehr annähernd direkt proportional der Quadratwurzel der DE. des Lösungsmittels. Für gleiche Zellen in W. u. Methylalkohol sind diese Verhältnisse praktisch identisch. Die Aktivität der Ionen nimmt sowohl mit der Konzentration wie mit der DE. des Lösungsmittels oder der Lsg. zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 509—23. März. [17/1.] Iowa City, Iowa. State Univ. Phys.-chem. Lab.) BUGGE.

C. Matignon und **F. Meyer**, *Über das Doppelsulfat des Natriums und Ammoniums.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **165**. 787; C. **1918**. I. 605.) Die *Auflösungswärme des Doppelsalzes* $Na_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ wurde bei 15° zu 13,00 Cal. bestimmt. Die Bildungswärme ergab sich zu:

$$(NH_4)_2SO_{4\,gelöst} + Na_2SO_{4\,gelöst} + 4H_2O_{flüssig} = Na_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O + 11{,}04\ Cal.$$

In Ggw. seiner gesättigten Lsg. ist das Doppelsalz zwischen 20 und 42° stabil. Für diesen Temperaturbereich wurde die *Löslichkeit* bestimmt. Indessen kann man das Doppelsalz auch außerhalb dieses Temperaturbereiches darstellen, nämlich zwischen —19,5 und 59°, wenn man die beiden Sulfate in einem Verhältnisse auflöst, das durch das Zustandsdiagramm gegeben ist. Geht man von 16 Zentimolen (21,12 g) $(NH_4)_2SO_4$ und 11,4 Zentimolen (17,19 g) Na_2SO_4 aus, so erhält man bei 15° im Maximum 31,2 g Doppelsalz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **166**. 686—88. 29/4.) MEYER.

A. Astruc und **J. Camo**, *Die Fällung von Magnesium als Oxalat und die Theorie der Niederschlagsbildung.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **16**. 65. 110; C. **1917**. II. 522. 646.) Nach dem Massenwirkungsgesetz ist für eine Lsg., die Magnesiumoxalat als Bodenkörper enthält, das Ionenprod. $[Mg^{\cdot\cdot}] \times [C_2O_4^{--}] =$ konst., und jede Vermehrung der Konzentration eines der beiden Ionen muß eine weitere Niederschlagsbildung zur Folge haben. Versetzt man daher je 2 ccm n. Oxalsäure mit 5, bezw. 7,5, 10, 12,5, 15 ccm einer Magnesiumacetatlsg. (10 ccm = 0,153 g MgO) und füllt zu 25 ccm auf, so nimmt die Niederschlagsmenge mit steigender Mg-Konzentration zu. Versetzt man jedoch je 6,55 ccm Magnesiumacetatlsg. (= 0,10 g MgO) mit 5, bezw. 7,5, 10, 12,5 ccm n. Oxalsäure und füllt zu 20 ccm auf, so tritt statt der zu erwartenden Steigerung ein Sinken der Niederschlagsmenge mit steigender C_2O_4-Konzentration ein, d. h. das Ionenprod. wird kleiner. Zur Erklärung der scheinbaren Anomalie kann man die B. eines komplexen Ions annehmen. *Calciumoxalat* dürfte sich ähnlich verhalten. Überschüssige Essigsäure begünstigt die Fällung von Magnesiumoxalat, während Calciumoxalat nach FRESENIUS darin etwas l. ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **17**. 381—86. 16/6.) RICHTER.

H. C. Kremers und **C. W. Balke**, *Beobachtungen über die seltenen Erden. V. Holmium and Dysprosium.* (IV. vgl. JORDAN u. HOPKINS, S. 179.) Die schon von ENGLE u. BALKE (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 53; C. **1917**. I. 845) benutzte Bromatmethode wurde zur schnellen Konzentration von Holmium und Dysprosium gut geeignet gefunden. Doch empfiehlt es sich, zuvor die Erden der Ceriumgruppe vollständig durch die doppelte Trennung mit Na_2SO_4 (l. c.) zu beseitigen. Die Fortsetzung der Bromatfraktionierung führt schließlich zu einem Material, das Holmium neben Yttrium u. Spuren Dysprosium u. Erbium enthält. Zur Trennung der beiden ersten wurden verschiedene Verff. geprüft. Eine sehr schnelle Anreicherung des Holmiums wird durch Schmelzen der Nitrate von Y, Ho und Sa erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 593—98. April 1918. [30/11. 1917.] Urbana [Ill.].) SPIEGEL.

H. C. Kremers, B. S. Hopkins und **E. W. Engle**, *Beobachtungen über die seltenen Erden.* VI. *Die Reinigung und das Atomgewicht des Dysprosiums.* (V. vgl. vorst. Ref.) Das schon von ENGLE u. BALKE (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 53; C. **1917**. I. 845) recht rein erhaltene Dysprosiummaterial wurde weiter in Form der Äthylsulfate und der Bromate fraktioniert. Jene zeigten sich brauchbar zur Trennung des Dysprosiums von Neodym, Praseodym u. Terbium; aber auf keinem dieser Wege war eine wirksame Trennung vom Holmium möglich. — *Dysprosiumsulfat.* Das Hydrat, $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, kann über konz. H_2SO_4 nicht von konstanter Zus. erhalten werden. — Die Best. des Verhältnisses $Dy_2O_3 : 2DyCl_3$ ergab jetzt, entgegen der Best. von ENGLE u. BALKE, im Mittel von 9 Unterss. das *At.-Gew.* 163,83, die des Verhältnisses $DyCl_3 : 3Ag$ im Mittel von 8 Unterss. 162,52. Bei den Verss. zur Aufklärung dieses Unterschiedes stellte sich heraus, daß das Dysprosiumoxyd zur Ermittlung des ersten Verhältnisses, durch Veraschen des Oxalats hergestellt, etwas Carbonat enthielt. Verschiedene Verss. zur Herst. eines reineren Oxyds führten auch nicht zu übereinstimmenden Werten. Es muß daher der aus dem Verhältnis $DyCl_3 : 3Ag$ ermittelte Wert als der richtigere gelten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 598—611. April 1918. [30/11. 1917.] Urbana [Ill.].) SPIEGEL.

A. Werner und **P. Karrer**, *Über Nitrosopentamminkobaltisalze.* SAND und GENSSLER (LIEBIGS Ann. **329**. 196; C. **1903**. II. 1417) haben bei der Einw. von NO auf ammoniakalische Lsgg. von Kobaltosalzen eine schwarze und eine rote Reihe von Salzen der Formel $[Co(NO)(NH_3)_5]X_2$ erhalten; sie nehmen an, daß die beiden Reihen im Verhältnis von Valenzisomerie zueinander stehen. Bei der Nachprüfung konnten Vff. die von SAND und GENSSLER in bezug auf die schwarze Reihe gemachten Angaben bestätigen, das über die rote Reihe Ausgesagte war aber zum größten Teil unrichtig. Die schwarze *Nitrosopentamminreihe* entspricht der Formel $[(NO)(NH_3)_5Co]X_2$. Das *Chlorid* ist wasserfrei und mit A. und Ä. ausgewaschen u. verschlossen aufbewahrt vollkommen beständig. Das *Nitrat* kann nicht rein erhalten werden u. zersetzt sich beim Aufbewahren. Das *Sulfat* ist noch unbeständiger und konnte nur mit dem roten Salz gemischt erhalten werden. Das *Jodat* ist dagegen sehr beständig. Aus der Fähigkeit der schwarzen Nitrosopentamminkobaltreihe, mit Jod *Jodpentamminkobaltisalze*, $[CoJ(NH_3)_5]X_2$, zu bilden, ist zu schließen, daß eine Verbindungsreihe $[Co(NO)(NH_3)_5]X_2$ vorliegt. Über die Bindungsweise der Gruppe NO kann auf Grund der zwischen den schwarzen Nitrosopentamminsalzen und den schwarzen Oxykobaltiaken bestehenden Analogie nur gesagt werden, daß sich die Nitrosogruppe in ähnlicher Bindung befindet, wie der O in den Oxykobaltiaken. Für die aus dieser Analogie abgeleitete Annahme, daß die Nitrosopentamminsalze bimolekular seien, liegt kein experimenteller Grund vor. Durch Oxydationsmittel, wie Ozon, ließen sich die Nitrosopentamminkobaltosalze nicht in Nitrosopentamminkobaltisalze überführen. — Rote Nitrosopentamminkobaltisalze. Das *Nitrat* entspricht der Zus. $\left[\begin{matrix}(ON)_2\\(H_3N)_{10}\end{matrix}Co_2\right](NO_3)_4 + 1H_2O$. Die Angaben von SAND und GENSSLER über das Verhalten dieser Verb., namentlich über die Einw. von SS. sind unrichtig. Bei Einw. von 20%ig. HNO_3 bildet sich das orangerote *saure Nitrat*, $[Co_2(N_2O_2) \cdot (NH_3)_{10}](NO_3)_4 + HNO_3 + H_2O$. Beim Fällen der wss. Lösung des Nitrats mit 80%ig. Überchlorsäure bildet sich das *saure Perchlorat*, $[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}](ClO_4)_4 \cdot HClO_4 + 1H_2O$. Aus der Lsg. des Nitrats mit KJ und HNO_3 entstehen keine einheitlichen Prodd., sondern Verbb. mit 22—38% Jod. Beim Umfällen mit KJ erhält man oft Prodd. mit 31% Jod, die etwa der Formel $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}]_2(NO_3)_2J_3 + 4H_2O$ entsprechen. Mit KJ erhält man aus dem neutralen Nitrat Verbb., die kein K enthalten. Beim Umfällen steigt der Jodgehalt bis 54,5% unter B. des-

Salzes $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}]J_4 + H_2O$. Beim Fällen des Nitrats mit $AgNO_3$, bezw. $Pb(NO_3)_2$ entstehen Ndd. mit wechselnden Mengen $AgNO_3$ etc. Das rote Nitrosopentamminsulfat entsteht durch Umsatz des Nitrats mit Nitronsulfat; es hat die Zus. $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}](SO_4)_2 + 2H_2O$ und ist recht unbeständig. Aus dem Sulfat soll nach SAND und GENSSLER mit 20%ig. H_2SO_4 und 20%ig. HNO_3 die Verb. $\{[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}](NO_3)_4 + H_2SO_4\} - H_2O$ entstehen. Vff. fanden, daß durch einmaliges Fällen Fällungen mit wechselndem H_2SO_4-Gehalt entstehen. Wird das Salz aus k., wss. Lsg. mit HNO_3 umgefällt, so entsteht das saure Nitrat der roten Reihe. Das saure Sulfat der roten Reihe, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}]_2(SO_4)_4 \cdot H_2SO_4 + 1H_2O$, erhält man, wenn man das saure Nitrat mit Nitronsulfat umsetzt und die Lsg. mit A. und Ä. versetzt. Aus dem Nitrat und dem Sulfat entsteht mit Oxalsäure das übersaure Oxalat, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}](C_2O_4)_2 + 4H_2O_4C_2$. Durch Neutralisieren mit NH_3 entsteht daraus das neutrale Oxalat $[(C_2N_2O_2(NH_3)_{10}](C_2O_4)_2$. Innerhalb der roten Reihe wurde noch ein saures, sehr beständiges *Jodat*, $[C_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}] \cdot (JO_3 \cdot HJO_3)_4$, und ein *Chromat*, $[C_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}](CrO_4)_2 + 4H_2O$, dargestellt. Über das Verhalten der roten Reihe wird noch folgendes mitgeteilt: Wird das Nitrat in konz. HCl gel., so krystallisiert ein violettes Pulver von Chloropentamminkobaltchlorid. Ähnlich erhält man beim Lösen des Nitrats in konz. HBr *Bromopentamminkobaltbromid*, $[CoBr(NH_3)_5]Br_2$, und bei Einw. von 80%ig. HNO_3 auf das Nitrat entsteht Nitratopentamminkobaltsalz. Die roten Verbb. sind im Sinne der folgenden Formel aufzufassen: $(N_2O_2)<\begin{matrix}Co(NH_3)_5X_2\\Co(NH_3)_5X_2\end{matrix}$. Durch SS. wird das Radikal N_2O_2 als $N_2O_3H_2$ abgespalten, das sofort in N_2O zerfällt. Übergießt man das rote Nitrat mit HNO_3, so entsteht das saure Nitrat $[N_2O_2Co_2(NH_3)_{10}](NO_3)_4 \cdot HNO_3 + 1H_2O$, welches durch schwache HNO_3 (60—70%) nicht verändert wird. Verwendet man stärkere HNO_3, so wird das saure Nitrat in Nitratopentamminkobaltnitrat übergeführt unter Entw. von N_2O. Die Verb. $H_2N_2O_2$ konnte nicht isoliert werden. Die roten Verbb. $[(N_2O_2)(Co(NH_3)_5)_2]X_4$ sind als *Dinitrosopentamminkobaltisalze* zu bezeichnen.

Experimentelles. I. Schwarze Nitrosopentamminkobaltsalze. *Chlorid*, $[CoNO(NH_3)_5]Cl_2$, die nach SAND dargestellte, mit A. und Ä. gewaschene und verschlossen aufbewahrte Verb. ist vollkommen beständig. Eine nicht mit A. und Ä., sondern mit konz. NH_3 gewaschene offen aufbewahrte Probe hat sich nach 3 Wochen vollständig in ein rotes Pulver umgewandelt unter gleichzeitigem Verlust von NH_3. Licht ist auf die Umwandlung in die rote Form ohne Einfluß. — *Nitrat*, $[CoNO(NH_3)_5](NO_3)_2 + 1H_2O$, die braunschwarzen Krystalle des Nitrats zersetzen sich, auch wenn sie mit A. und Ä. gewaschen sind, sehr rasch unter Abspaltung von NH_3. — Das *Sulfat* ist noch viel unbeständiger und kann nur im Gemisch mit dem roten Isomeren erhalten werden. — *Jodat*, $[CoNO(NH_3)_5](JO_3)_2$, erhalten durch Auflösen des aus Kobaltcarbonat und einer warmen Lsg. von Jodsäure hergestellten Kobaltjodats in NH_3 und Sättigen mit NO; schwarzbraunes, krystallinisches Pulver. Beständig in Abwesenheit von Feuchtigkeit und gleicht in seinen Eigenschaften dem schwarzen Chlorid. — Ein schwarzes Bomid, Jodid, Cyanid und Chlorat konnte nicht erhalten werden. — *Dinitrosodekammindikobaltireihe*, $[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}]X_4$. *Nitrat*, $[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}](NO_3)_4$; 175 g Kobaltnitrat werden nach SAND in 220 g sd. W. gel. und mit 750 ccm konz. NH_3 versetzt. Nach 12 Stdn. wird unter Luftabschluß 1½—2 Stdn. NO eingeleitet u. das ausgefallene rote Pulver aus h. W. umkrystallisiert. Das rote Nitrat läßt sich aus der wss. Lsg. durch $NaNO_3$ umfällen. — *Saures Nitrat*, $[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}](NO_3)_4 + HNO_3 + H_2O$, aus der wss. Lsg. des Nitrats mit 20—25%ig. HNO_3; orangefarben; verliert über $CaCl_2$ das Hydratwasser und färbt sich dunkler; über P_2O_5 wird wahrscheinlich auch HNO_3 abgegeben. — Die Additionsverbindung mit $AgNO_3$,

$[Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}](NO_3)_4$ + $AgNO_3$ konnte nicht rein erhalten werden; zll. in W., kann mit $AgNO_3$ umgefällt werden; braungelbe Nadeln. Auch mit $Pb(NO_3)_2$ liefert das Nitrat keine einheitliche Additionsverb. — *Saures Perchlorat*, $[Co_2(N_2O_2)\cdot(NH_3)_{10}](ClO_4)_4\cdot HClO_4$ + H_2O, aus der k. konz. Lsg. des roten Nitrats mit 30%ig. $HClO_4$-Lsg. und dreimaliges Umfällen mit $HClO_4$-Lsg. — Aus der wss. Lsg. des Nitrats wird durch KJ u. HNO_3 eine braungelbe oder eine grüne Verb. ausgefällt. Eine einheitliche Verbindung wurde jedoch nicht erhalten. Beim Ausfällen mit KJ und starker HNO_3 entsteht ein grünes, sehr unbeständiges *Perjodid.* — *Jodid*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}]\cdot J_4$ + $4H_2O$, aus der wss. Lsg. des Nitrats mit KJ und mehrmaliges Umfällen mit KJ; braungelb. — *Sulfat*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}](SO_4)_2$ + $2H_2O$; 100 g Kobaltsulfat werden in 125 g sd. W. und in 450 g konz. NH_3 gegossen. Nach 12 Stdn. wird in die filtrierte Lsg. NO eingeleitet; rot, krystallinisch; zers. sich beim Umkrystallisieren. Rein wird das Sulfat durch Vermischen von 5 g Nitron in 16 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 mit einer Lsg. von 2,5 g des Nitrats erhalten; das Filtrat scheidet auf Zusatz von A. und Ä. das Sulfat aus; 1 g ist in 220 ccm W. l. — Durch Einw. von 20%ig. HNO_3 auf die schwefelsaure Lsg. des Sulfats entsteht kein einheitliches Prod. Beim Umfällen der in W. gel. Ndd. mit verd. HNO_3 erhält man das *saure Nitrat.* — *Saures Sulfat*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}]_2(SO_4)_4, H_2SO_4\cdot 4H_2O$, aus der konz. Lsg. des sauren Nitrats mit Nitronsosulfat; rotbraun. — *Bromid*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}]Br_4\cdot 3H_2O$, aus der Lsg. des Nitrats mit KBr oder NaBr u. mehrmaliges Umfällen; ll. in W. Die wss. Lsg. zeigt folgende Rkk.: mit $[Fe(CN)_6]K_4$ braune, amorphe Fällung, mit $K_2Cr_2O_7$ gelbe, amorphe Fällung, mit HNO_3 gelbrote Blättchen, mit H_2CrO_4 gelbbraune, amorphe Fällung, mit $AuCl_3$ schwarze oder rote Nadeln, mit H_2SiF_6 amorphe, rote Fällung, mit $CuCl_2$, $Na_2S_2O_6$, H_2SO_4, $[Fe(CN)_6]K_3$ keine Fällung. — *Saures Bromid*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}]Br_4\cdot HBr\cdot H_2O$. B. Rotes Sulfat wird in Wasser aufgeschlämmt, mit HBr 1,78 versetzt und mit HBr unter Kühlung umgefällt. Das rote Nitrat ist gegenüber HBr viel empfindlicher als das Sulfat. Wird das Nitrat mit HBr 1,78 versetzt, so entsteht neben saurem Bromid reichlich Bromopentamminkobaltbromid, bei längerer Einw. der HBr wird das Nitrat gänzlich in letzteres übergeführt. — Wird das Bromid mit frisch gefälltem AgCl geschüttelt, so entsteht eine Lsg. des Chlorids, aus der das reine Chlorid nicht ausgefällt werden konnte. Die Lsg. des Chlorids gibt mit $AuCl_3$ etc. Fällungen, die nicht einheitlich waren. — *Saures Oxalat*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}](C_2O_4)_2\cdot 4H_2C_2O_4\cdot 3H_2O$, aus dem roten Nitrat mit wss. Oxalsäure; gelbbraune Nädelchen. — *Oxalat*, $[CoC_2N_2(NH_3)_{10}](C_2O_4)_2$ + H_2O, B. durch Verreiben des sauren Oxalats mit NH_3 (auch das saure Nitrat gibt beim Verreiben mit NH_3 das neutrale Nitrat) und Behandeln des Reaktionsprod. mit ganz wenig W. zwecks Befreiung von NH_4-Oxalat (die rote Verb. ist sll. in W. und wird durch A.-Ä. wieder gefällt); rote Krystalle. — *Saures Jodat*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}](JO_3)_4$ + $4HJO_3$, B. aus der Lsg. von Pentamminnitrosokobaltnitrat und w. HJO_3; tiefrotes Krystallpulver aus h., HJO_3-haltigem W. — *Chromat*, $[Co_2N_2O_2(NH_3)_{10}](CrO_4)_2\cdot 4H_2O$, aus den wss. Lsgg. des Nitrats und K_2CrO_4; swl. in W., gelbbraun, amorph. — Löst man das rote Nitrat in rauchender HBr, so krystallisiert *Brompentamminkobaltbromid.* Mit 80%ig. HNO_3 entsteht *Nitratopentamminkobaltnitrat*, $[Co(NO_2)(NH_3)_5](NO_3)_2$. Aus ammoniakalischen, mit NO gesättigten Kobaltsulfat- u. Kobaltchloridlsgg. scheidet sich *Nitropentamminkobaltisulfat, resp. -chlorid* aus. — Übergießt man das Nitrat mit HNO_3, so entsteht das saure Nitrat, welches durch zu schwache HNO_3 (60—70%ig.) nicht verändert wird. Verwendet man stärkere HNO_3, so wird das saure Nitrat in Nitratopentamminkobaltnitrat übergeführt; die Säure $H_2N_2O_2$ konnte dabei nicht gefaßt werden. — Da die S. $H_2N_2O_2$ untersalpetrige S. sein konnte, so wurde versucht, durch Einw. von Ag-Hyponitrit auf Chloropentammin-salze zu Hyponitritopentamminkobaltsalzen zu gelangen. Eine wss. Aufschläm-

mung von Chloropentamminkobaltnitrat und Silberhyponitrit schied nach Ansäuern mit Essigsäure und Filtrieren *Aquopentamminkobaltnitrat* aus; dunkelrotes Pulver. (Helv. Chim. Acta 1. 54—78. [15/12. 1917.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNF.

E. D. Eastman und **W. H. Rodebush**, *Die spezifischen Wärmen der Metalle Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, sowie des Bleisulfids bei niedrigen Temperaturen.* Die Messungen wurden nach der zuerst von EUCKEN angegebenen, dann im NERNSTschen Laboratorium ausgearbeiteten Methode ausgeführt. Es wurde die Temperaturerhöhung gemessen, welche der zu untersuchende Körper bei Zufuhr einer gemessenen Wärmemenge erfährt, wenn er im Vakuum aufgehängt und möglichst gut gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Strahlung geschützt ist. Die Temperaturbestimmung erfolgte mittels Cu-Konstantan-Element. Die Fehlergrenze der Messungen beträgt 1%. Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Atomwärmekapazitäten:

Natrium.

T	64,6	67,9	71,1	74,2	84,6	94,8	156,8
C_p	4,5	4,66	4,77	4,81	5,08	5,30	6,02
C_v	4,47	4,60	4,71	4,75	5,00	5,21	5,82
T	159,0	181,7	183,8	234,7	292,1	293,5	
C_p	5,99	6,15	6,17	6,43	6,78	6,79	
C_v	5,79	5,91	5,92	6,07	6,28	6,29.	

Kalium.

T	68,6	72,3	76,0	79,8	87,0	94,1	101,8
C_p	5,76	5,74	5,78	5,86	5,96	6,08	6,06
C_v	5,69	5,67	5,70	5,77	5,86	5,97	5,95
T	116,7	119,3	152,2	199,5	203,5	285,1	286,7
C_p	6,20	6,23	6,40	6,68	6,72	7,05	7,10
C_v	6,05	6,07	6,18	6,34	6,37	6,47	6,52.

Magnesium.

T	74,9	78,3	83,5	92,1	101,5	114,5	115,8	132,7
C_p	2,90	3,03	3,33	3,61	3,99	4,47	4,44	4,77
C_v	2,87	3,00	3,30	3,57	3,93	4,42	4,39	4,71
T	155,2	172,4	192,6	220,0	237,3	253,5	255,2	288,5
C_p	5,08	5,31	5,55	5,82	5,83	5,98	5,86	6,11
C_v	5,00	5,22	5,44	5,69	5,69	5,82	5,70	5,91.

Calcium.

T	67,6	70,4	73,3	76,2	80,6	92,7	94,9	103,4	141,4
C_p	3,93	4,02	4,16	4,28	4,42	4,81	4,92	5,07	5,70
C_v	3,91	4,00	4,13	4,25	3,39	4,77	4,87	5,02	5,61
T	143,3	145,2	163,2	198,5	200,0	230,3	287,2	293,5	
C_p	5,68	5,73	5,97	6,36	6,38	6,46	6,74	6,75	
C_v	5,59	5,63	5,85	6,20	6,22	6,27	6,48	6,48.	

Bleisulfid (Bleiglanz).

T	63,8	66,6	70,0	73,1	75,9	78,8	81,7	84,6	87,4
C_p	7,71	7,96	8,09	8,34	8,40	8,63	8,80	8,88	9,07
T	90,1	96,9	100,0	105,3	109,2	111,8	114,3	121,9	124,2
C_p	9,12	9,45	9,59	9,68	9,70	9,84	9,88	9,98	10,10

T . . .	131,3	133,6	142,3	149,1	155,0	161,7	168,4	175,3	180,0
C_v . . .	10,33	10,34	10,64	10,61	10,90	10,84	10,95	11,24	11,13
T . . .	182,3	196,6	196,7	197,6	198,7	235,0	237,0	280,7	282,7
C_v . . .	11,17	11,40	11,50	11,45	11,48	11,80	11,86	12,01	12,16.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse sind im Original in Diagrammen niedergelegt, und die Kurven — C_v Ordinaten, log T Abszissen — werden daselbst diskutiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 489—500. März 1918. [28/12. 1917.] Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

Organische Chemie.

Arthur Michael, *Die Konfiguration organischer Verbindungen und ihre Beziehung zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften.* Erörterungen auf der Grundlage der Energieverhältnisse und des Entropieprinzips (vgl. LIEBIGS Ann. **390**. 30; C. **1912**. II. 506), sowie einer an WUNDERLICH („Konfiguration organischer Moleküle" **1886**) anknüpfenden Auffassung über die Ausdehnung der Segmente unter Einfluß mehrfacher Bindung führen dazu, die Auffassung der einzelnen Stereoformen als maleinoide und fumaroide in vielen Fällen zu revidieren. Die alte Auffassung, daß Ersatz eines Atoms oder einer Gruppe keine Änderung in der verhältnismäßigen Anordnung herbeiführe, wird an Beispielen widerlegt, wobei die Beziehungen zu den Affinitätskonstanten und den Eigenschaften der Verbb. (F., Löslichkeit, Umwandlungen) als Richtschnur dienen. Besonders werden behandelt die *Chlorcrotonsäuren*, *Acetessigester* in der Enolform, *Tiglin-* u. *Angelicasäure*, der Einfluß der *Äthylenbindung* auf die Affinitätskonstanten, *zweibasische, ungesättigte SS.*, *Zimtsäuren*. Die Einzelheiten entziehen sich dem Referat.

Vf. führt eine Anzahl neuer Ausdrücke und Abkürzungen ein; so werden „Stereostruktur" u. „Stereoform" als Synonyme von Konfiguration benutzt. Atome oder Gruppen in cis-Stellung werden in Klammern gesetzt, zuweilen auch durch * hervorgehoben, die Axialatome durch Bindestriche bezeichnet. Zur Bezeichnung der Alkyle wird der erste Buchstabe benutzt, nur in besonderen Fällen, wo Verwechslungen möglich sind, ein zweiter hinzugefügt, z. B. Hx und Hp für Hexyl, bezw. Heptyl; angefügte Atome oder Radikale können Ersatz von H oder Additionen anzeigen. Für die Bezeichnung der Säureradikale wird von Acetyl = Ac ausgegangen, P-AcCl würde dann Butyrylchlorid bezeichnen. Die Benutzung von Ph für Phenyl kann ausgedehnt werden auf Tl (Tolyl), Xl (Xylyl), Npl (Naphthyl) u. s. f., die Anfügung von e u. i weitere Nichtsättigung zeigen. Suffixe wie iso-, sec-, tert-, quart-, keto-, stereomerie- können durch ihre Anfangsbuchstaben, i-, s-, t-, q-, k-, st- ersetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 704—23. April. [30/1.] HARVARD Univ. Division of Chemistry.) SPIEGEL.

A. Windaus, *Notiz über die Aufspaltung des Digitonincholesterids.* Vf. erinnert an das früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 110; C. **1910**. I. 1752) beschriebene Verf., welches auf der Dissoziation des Cholesterids bei hoher Temp. (im Xyloldampf) beruht. Auch durch Acetylierung läßt sich eine Spaltung des Cholesterids erzielen. Man löst zu diesem Zwecke 4 g Cholesterid in 40 ccm h. Pyridin und kocht mit 40 ccm Essigsäureanhydrid 30 Minuten. Das Reaktionsprod. gießt man in 320 ccm h. W., trennt die nach 12 Stdn. abgeschiedene klebrige M. von der Fl. und extrahiert daraus mit Ä. das Cholesterylacetat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **101**. 276—77. 15/5. [5/3.] Göttingen. Allg. chem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gervaise Le Bas, *Beziehungen zwischen den Affinitätswerten der aliphatischen Säuren der ein- und zweibasischen Reihen.* Es werden die Affinitätskonstanten k der ersten 6 SS. der ein- und der zweibasischen aliphatischen Reihe miteinander verglichen. Die k-Werte von der Bernsteinsäure bis zur Sebacinsäure bilden eine arithmetische Reihe, indem das Prod. aus k mit der Anzahl der Methylenkohlenstoffatome ungefähr eine Konstante ist. Das Verhältnis der k-Werte von *Malonsäure : Essigsäure*, *Bernsteinsäure : Propionsäure*, *Glutarsäure : Buttersäure* usw. nimmt mit steigender C-Zahl ab. Diese Verhältniszahlen x liegen auf einer Kurve $x \cdot y = A$, wo A zwischen 8,29 und 9,12 schwankt. Oxalsäure : Ameisensäure und Malonsäure : Essigsäure passen jedoch nicht in die Kurve hinein. Es wird der gegenseitige Einfluß der beiden Carboxylgruppen erörtert. (Chem. News 117. 121—22. 15/3.) MEYER.

G. S. Simpson, *Die relative Beständigkeit von halogensubstituierten aliphatischen Säuren in wässeriger Lösung. II. Die Propion- und Buttersäurereihe.* (I. vgl. DRUSHEL und SIMPSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 2453; C. **1918**. I. 513.) In ähnlichen Verss., wie früher in der Essigsäurereihe, ergab sich die Beständigkeit, auf diejenige der unbeständigsten Verb. jeder Reihe als 1 bezogen, wie folgt: Propionsäurereihe: *β-Brompropionsäure* 1,0, *β-Jodpropionsäure* 1,03, *α-Brompropionsäure* 3,31, *β-Chlorpropionsäure* 7,17, *α,α-Dibrompropionsäure* 10,96, *α,β-Dibrompropionsäure* 18,68, *α-Chlorpropionsäure* 37,06, *α,β-Dichlorpropionsäure* 186,8. Buttersäurereihe: *α-Bromisobuttersäure* 1,0, *β-Chlorbuttersäure* 277,0, *α-Brombuttersäure* 374,0, *α-Chlorbuttersäure* 6171,0. Die chlorsubstituierten SS. sind somit beständiger, als die entsprechenden brom- und jodsubstituierten, die letzten zuweilen beständiger als die bromsubstituierten, α-substituierte beständiger als β-substituierte, wobei der Einfluß der Stellung stärker ist, als derjenige der Art des Halogens. Ersatz eines H-Atoms an dem das Halogen tragenden C durch ein aliphatisches Radikal macht die SS. weniger beständig, Ersatz eines zweiten H noch beträchtlich mehr. Auch die zunehmende Größe des substituierenden Radikals steigert die Unbeständigkeit. Dagegen erschwert der Eintritt eines zweiten Halogens in α-Stellung die Entfernung des ersten sowohl in α- als in β-Stellung.

Die untersuchten Säuren oder ihre Ester wurden, soweit nicht vorrätig, nach folgenden Verff. dargestellt: *α-Chlorpropionsäureester* nach dem Verf. von LOVEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **29**. 367), Kp. 145—147°. — *α-Brompropionsäureester* aus dem nach ZELINSKYs Verf. hergestellten Säurebromid durch A., Kp. 157—159°. — *β-Jodpropionsäure* aus über das Ca-Salz gereinigter Glycerinsäure durch J und gelben P, perlglänzende, weiße Platten (aus h. W.). — *β-Brompropionsäure* aus der vorigen durch Br in W., krystallisiert aus PAe. in perlartigen Platten vom F. 62°. — *β-Chlorpropionsäure* aus der jodsubstituierten S. entsprechend der von DRUSHEL (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **34**. 69; C. **1912**. II. 704) angegebenen Methode (Einw. von Cl auf $C_2H_4J \cdot CO_2H$ in Chlf.), weiße, perlartige Krystalle (aus PAe.), F. 39°. — *α,α-Dibrompropionsäure* aus trockener Propionsäure durch wiederholtes Erhitzen mit Br unter Druck, F. 61°. — *α,β-Dibrompropionsäure* aus β,γ-Dibromhydrin durch rauchende HNO_3, F. 63°. — *α,β-Dichlorpropionsäure* ebenso aus dem Dichlorhydrin, F. 49°. — *α-Chlorbuttersäure* nach FREER (LIEBIGS Ann. **319**. 357; C. **1902**. I. 405). — *β-Chlorbuttersäure* nach DE BARR (Amer. Chem. Journ. **22**. 333; C. **1900**. I. 14), F. 71—72°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 674—83. April. [21/1.] New Haven [Conn.]. Kent Chemical Lab. of Yale Univ.) SPIEGEL.

Gilbert N. Lewis und **Donald B. Keyes**, *Gleichgewichte mit Jodcyan; die freie Bildungsenergie des Cyans.* Ist die freie Bildungsenergie der *Cyanwasserstoff-*

säure bekannt, so kann man die des *Cyans* mit Hilfe zweier reversibler Rkk. erhalten, nämlich der Dissoziation des *Jodcyans* und der Rk. zwischen *Jodcyan* und *Jodwasserstoffsäure*. Jodcyan zerfällt bei mäßigem Erhitzen nach der Gleichung: $2CNJ = (CN)_2 + J_2$, wobei ein Gleichgewichtszustand eintritt, und festes CNJ in Ggw. seines Dampfes, gasförmigen Jods und Cyans zurückbleibt. Da sowohl CNJ wie $(CN)_2$ farblos sind, kann die Konzentration des Jods colorimetrisch ermittelt werden. Der Übergang von Cyan in Paracyan kann hierbei durch gewisse experimentelle Maßnahmen hintangehalten werden. In der folgenden Tabelle ist t die Temp. des Luftthermostaten und p der Partialdruck des Jods in mm. Da 1 Mol. $(CN)_2$ auf jedes Mol Jod gebildet wird, sind die beiden Partialdrucke dieselben, und das Prod. beider, in Atmosphären, $K = p^2\ 760^2$, ist die Gleichgewichtskonstante der Rk.: $2\,CNJ_{(fest)} = (CN)_{2\,(gasf.)} + J_{2\,(gasf.)}$.

t	p	K
90,0	3,42	$2{,}00 \times 10^{-5}$
110,0	21,08	$7{,}76 \times 10^{-4}$
116,5	33,1	$1{,}91 \times 10^{-3}$
123,0	56,7	$5{,}63 \times 10^{-3}$

Die K-Werte geben, gegen die reziproken Werte der absoluten Tempp. abgetragen, nahezu eine gerade Linie, die auf 25° extrapoliert, für log. K_{298} den Wert −10,95 ergibt. Aus der Neigung dieser Geraden findet man für die bei der Rk. absorbierte Wärme $\Delta H = 48000$ cal. Die freie Energie der Rk. kann berechnet werden aus der Gleichung: $\Delta F^0_{298} = -1364{,}9 \log K_{298}$, woraus durch Substitution folgt:

$$2\,CNJ_{(fest)} = (CN)_{2\,(gasf.)} + J_{2\,(gasf.)};\ \Delta F^0_{298} = 14950. \qquad (I.)$$

Zur Best. der Zus. des Gleichgewichtsgemisches bei der reversiblen Reaktion $CNJ + HJ \rightleftharpoons HCN + J_2$ wurde versucht, den Dampfdruck des HCN über dem Gemisch zu messen und die Konzentration des H-Ions und Jodidions in der Lsg. zu ermitteln. Die Konzentrationsbest. in der wss. Phase aus dem Partialdruck des HCN hat zur Voraussetzung die Ermittlung der Verteilungskonstanten. Ist P der Druck in Atmosphären und m die Konzentration in Molen auf 1000 g W., so ist $K = P/m = 0{,}096$; daher ist:

$$HCN_{(aq.)} = HCN_{(gasf.)};\ \Delta F^0_{298} = 1390. \qquad (II.)$$

Die Ergebnisse von fünf Gleichgewichtsmessungen bezüglich der Rk.:

$$CNJ_{(fest)} + H^+ + J^- = HCN_{(gasf.)} + 2J_{(fest)}$$

gibt die folgende Tabelle wieder, in der die erste Kolumne die Werte der mol. Konzentration der ursprünglichen HJ-Lsg. enthält, die zweite den Partialdruck des CNH, die dritte die Konzentration von H^+, die vierte die von J^-, und die fünfte die Gleichgewichtskonstante (= Druck des CNH, dividiert durch das Prod. der H^+- und J^--Konzentration $[K = (HCN)/(H^+)(J^-)]$:

HJ	P (HCN)	H^+	J^-	K
0,0296	0,001 15	0,0161	0,0065	11,0
0,1038	0,006 05	0,0361	0,0144	11,6
0,1020	0,006 75	0,0285	0,0118	20,2
0,0677	0,003 60	0,0268	0,0100	13,4
0,0764	0,004 71	0,0246	0,0106	18,0.

Wählt man als Mittel für K den Wert 13, so erhält man:

$$CNJ_{(fest)} + H^+ + J^- = HCN_{(gasf.)} + 2J_{(fest)};\ \Delta F^0_{298} = -1520. \qquad (III.)$$

Durch Kombination von III. mit II. folgt:

$$CNJ_{(fest)} + H^+ + J^- = HCN_{(aq.)} + 2J_{(fest)};\ \Delta F^0_{298} = -2910. \quad (IV.)$$

Durch Kombination dieser Gleichung mit den folgenden:

$$HCN_{(aq.)} = {}^1/_2H_2 + C_G + {}^1/_2N_2;\ \Delta F^0_{298} = -23\,421$$
$$J_{(fest)} = J^- + \oplus;\ \Delta F^0_{298} = -12\,304$$
$${}^1/_2H_2 + \oplus = H^+;\ \Delta F^0_{298} = 0$$

ergibt sich:

$$C_G + {}^1/_2N_2 + J_{(fest)} = CNJ;\ \Delta F^0_{298} = 38\,635.. \quad (V.)$$

Kombiniert man schließlich die Gleichungen I. und V. mit der Gleichung für die freie Energie des Joddampfes: $2J_{(fest)} = J_{2(gasf.)};\ \Delta F^0_{298} = 4640$, so erhält man für die freie Bildungsenergie von gasförmigem Cyan:

$$2C_G + N_2 = (CN)_{2(gasf.)};\ \Delta F^0_{298} = 87\,580.$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. **40**. 472—78. März 1918. [12/12. 1917.] Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.) Bugge.

Gilbert N. Lewis und **Thomas B. Brighton**, *Das Oxydationsvermögen der Cyanate und die freie Bildungsenergie der Cyanide.* Aus dem *Gleichgewicht zwischen KCNO, CO, KCN und CO_2*, das die Vff. eingehend untersuchten, sowie aus Verss., welche die Berechnung der freien Lösungsenergie von Kaliumcyanat und Kaliumcyanid gestatteten, berechnen Vff. das Gleichgewicht bei der Rk.:

$$CNO^- + CO_{(Gas)} = CN^- + CO_{2(Gas)}.$$

Da die freie Bildungsenergie für CNO^- bekannt ist (Lewis, Burrows, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1515; C. **1913**. I. 895), ebenso wie die für CO und CO_2 (Lewis, Randall, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 458; C. **1915**. I. 1250), so ergibt sich hieraus unmittelbar die freie Bildungsenergie des Cyanidions. Aus dieser Größe kann die freie Bildungsenergie des Cyanwasserstoffs berechnet werden, da dessen Dissoziationskonstante bekannt ist.

Geschmolzenes *Kaliumcyanat* wird durch *Kohlenoxyd* teilweise reduziert. Vff. untersuchten das resultierende Gleichgewicht an einem Gemisch von KCNO und KCN, das dieselbe Zus. hatte wie dasjenige Gemisch, welches sich mit den beiden festen Salzen bei ihrem eutektischen Punkt im Gleichgewicht befindet; dies eutektische Gemisch enthielt 14,6% KCN; die eutektische Temp. wurde zu 282° gefunden. Bei 500° wurde das Gleichgewicht als vollständig angenommen. Die folgende Tabelle gibt die absoluten Tempp. der Messungen u. das Verhältnis der Partialdrucke der beiden Gase, $K = [CO_2]/[CO]$, bei jeder Temp.:

T	721	724	770	774	776	778	780	781	816	840	841	846	847
K	(1,86)	(1,92)	1,98	1,98	1,97	2,03	2,06	1,99	2,22	2,35	2,26	2,46	2,33.

Da die Reaktionswärme konstant angenommen werden kann, ist $\log K$ eine lineare Funktion von $1/T$. Aus dem Diagramm beider Größen findet man beim eutektischen Punkt 555° absol., $K_{555} = 0{,}89$. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich für die Rk. der geschmolzenen Salze der Wert: $\Delta H = 3130$ cal. Da das Verhältnis der Drucke der beiden Gase über den festen Salzen bei der eutektischen Temp. auch $K = 0{,}89$ sein muß, erhält man für die

$$KCNO_{(fest)} + CO_{(Gas)} = KCN_{(fest)} + CO_{2(Gas)};\ \Delta F^0_{555} = -RT\ln K = 126.$$

Die Wärmekapazität des Cyanats muß um denselben Betrag größer sein als