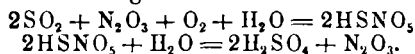


beiten ist natürlich gleich der maximalen. Kombiniert man aber die beiden Prozesse, so erhält man ein Unding. Denn jetzt zeigt es sich, daß die maximale Arbeit gewonnen worden ist auf Kosten einer bleibenden und einer nicht-bleibenden Zustandsänderung. Das verstößt gegen den Inhalt des zweiten Hauptsatzes, der in Thomson'scher Fassung besagt: „Es ist unmöglich, während eines gegebenen Zeitraums Arbeit zu gewinnen aus der tiefsten der gegebenen Wärmequellen vermittelt eines Systems von Körpern, welches zu Ende des Zeitraums genau denselben Zustand wieder annehmen soll, den es zu Anfang hatte.“ Nur die Umwandlung von A in E vermag Wärme in Arbeit umzusetzen. Der Kreislauf des Katalysators ist hierzu völlig untauglich. Sollte er wirklich in endlicher Zeit stattfinden, so müßte man Arbeit aufwenden. Die äußeren Umstände, unter welchen die Reaktion vor sich geht, bleiben aber dieselben, ob man nun den Katalysator zugibt oder nicht. Die von der Theorie angenommenen Zwischenreaktionen sind hiernach unmöglich und können nicht zur Erklärung der katalytischen Geschwindigkeitsänderung eines chemischen Prozesses dienen.

Es liegt nahe, die eben gegebenen Be-

trachtungen auf diejenige technische Katalyse anzuwenden, die zur Aufstellung der Theorie der Zwischenreaktionen Veranlassung gegeben hat. Das ist der Bleikammerprozeß. Bekanntlich wird dieser heutzutage durch folgende Gleichungen versinnbildlicht:



Nach dem obigen ist kein Zweifel, daß der Sachverhalt durch diese Gleichungen nicht richtig wiedergegeben wird. Damit ist nicht gesagt, daß die obigen Gleichungen nicht etwa einzeln für sich realisiert werden könnten. Es ist nur gesagt, daß in einem und demselben Phasensystem beide Reaktionen nicht gleichzeitig vor sich gehen können. Findet sich in der Bleikammer Nitroschwefelsäure, so kann diese unmöglich ein Zwischenprodukt sein<sup>1)</sup>. Sie ist lediglich ein Nebenprodukt.

Es bleibt abzuwarten, ob man meinen Überlegungen wird Fehler nachweisen können. Sollte das nicht der Fall sein, so wird man nicht umhin können, die Theorie der Zwischenreaktionen, wie auch sonst, aus der herrschenden Theorie des Bleikammerprozesses auszuschalten, d. h. die letztere völlig zu verwerfen und durch zweckmäßigere Gedanken zu ersetzen.

Iserlohn, im April 1903.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg.** Vom 10./23. April 1903.

S. Ssalaskin macht in seinem und Fr. E. Kowalewskys Namen Mitteilung über die Verdauung von krystallinischem Hämoglobin aus dem Pferdeblut. Beim mehrtägigen Behandeln desselben mit Magensaft vom Hunde bei 37° wurden folgende Spaltungsprodukte isoliert: Alanin, Leucin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Tyrosin und, wie es scheint, Pyrrolidincarbonensäure. Magensaft ist also im stande, Eiweißkörper nicht nur bis zu Peptonen, sondern auch bis zu krystallinischen Produkten zu spalten. Auch mit Eieralbumin wurden Versuche angestellt.

S. Ssalaskin berichtet in Th. Rotarskys Namen über das Antialbumid. Der Verf. kommt zur Überzeugung, daß dasselbe, sowie auch Anti-pepton, im Eiweißmolekül nicht vorhanden ist, sondern sich erst bei Spaltung des Moleküls unter gewissen Bedingungen bildet.

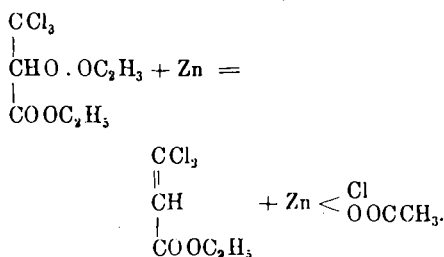
D. Konowaloff macht eine vorläufige Mitteilung über die Beziehung zwischen der Wärmetönung des Lösen und Änderung der Tension des Dampfes. — Derselbe Forscher berichtet über die Wirkung von organischen Säuren (Butter-, Isobutter-, Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure)

auf Äther. Die starken Säuren (die drei letzteren) drücken stark die Dampftension des Äthers in Lösungen herab, sie bilden anscheinend mit Äther Verbindungen, die wahrscheinlich den Oxoniumderivaten angehören; dabei werden auch bedeutende Wärmemengen frei.

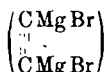
A. Ginsberg berichtet über den Nachweis der Äthylensbindung in Aminen mit Kaliumpermanganat. Alle Amine entfärben Permanganat; wenn man aber dieselben mit Chloranhydrid der Benzolsulfosäure nach O. Hinsberg behandelt, wird der Stickstoff so zu sagen fixiert und nun entfärben nur die ungesättigten Amine Permanganat. Diese Reaktion kann auch in Essigesterlösung bequem vorgenommen werden; Kaliumpermanganat, mit Wasser befeuchtet, löst sich in Essigester mit dunkelvioletter Farbe auf.

<sup>1)</sup> Ostwald hat dies bereits in seinem „Grundriß“ pag. 517 als Vermutung ausgesprochen. Daß er auch noch aus besonderen Gründen der herrschenden Theorie des Bleikammerprozesses abhold ist, geht aus folgenden Worten hervor: „Man hat der Nitroschwefelsäure auch noch eine besondere Rolle bei der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer zuschreiben wollen. Indessen ist diese Rolle einstweilen noch so hypothetisch, daß sie keiner eingehenden Schilderung bedarf.“ (Grundlinien d. anorg. Chemie, p. 341.)

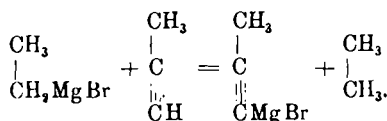
Sch. Jocitsch untersuchte die Wirkung von Zink auf die alkoholische Lösung des Essigesters des Äthylesters der Trichlormilchsäure; es entstand der Äthylester der  $\beta$ -Dichloracrylsäure (Siedep. 173—175°):



Sch. Jocitsch berichtet weiter über das Glycol, das er aus Acetaldehyd und Dibromdimagnesiumacetylen



synthetisiert hat. Das Glycol stellt eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit (Sdp. 116 bis 116,5° unter 9 mm Druck) vor. Derselbe Forscher macht Mitteilung über die Wirkung von Allylen auf Magnesiumbromäthyl. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Magnesiumbromallylen verbindet sich mit Äther, beim Behandeln mit Kohlensäure liefert es Methylacetylen-carbonsäure (Schmp. 77°—78°; Siedep. 99°—100° unter 18 mm Druck).

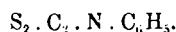
Von P. Melikoff und P. Kasanetzki ist eine Mitteilung über die Übernichtsäure eingesandt. — In N. Orloffs Namen wird über einige Salze des vierwertigen Urans berichtet.

M. Gurewitsch studierte die Wirkung der Alkalien auf die Geschwindigkeit des Entwickelns mit organischen Entwicklern; das Maximum der Geschwindigkeit entspricht derjenigen Menge von Alkali, die zum Ersetzen des Hydroxylwasserstoffs des Entwicklers durch Metall nötig ist; anstatt Alkalien können auch Amine der Fettreihe oder aromatischen Reihe genommen werden. Der Verf. vergleicht die beschleunigende Wirkung verschiedener Alkalien, so wie auch die Wirkung der Struktur des Entwicklers auf die Geschwindigkeit des Entwickelns.

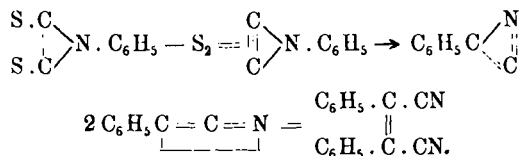
N. Zelinsky berichtet über einen Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$  (Sdp. 181°—183°), der durch Einwirkung von Trioxymethylen auf die Magnesiumverbindung des Chlorides  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ , welches beim Chlorieren von Benzin (Sdp. 80°—82°) erhalten wurde, entsteht. — N. Zelinsky und W. Tsche-

linzoff machen über einige neue cyclische optisch aktive Kohlenwasserstoffe Mitteilung. — Über die Wirkung von Stickstoffdioxyd auf den Äthylester der Crotonsäure, sowie auf Croton-, Isocroton- und Metacrylsäure wird in J. Egoroffs Namen berichtet. Der Äthylester und Metacrylsäure addierten teils  $\text{N}_2\text{O}_4$ , teils Salpetersäure; Croton- und Isocrotonsäure lieferten dieselbe Nitrooxybuttersäure. L. Baidakowsky hat durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Anisaldehyd und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester den Ester der p-Anisylloxypivalinsäure (Schmp. 71°) erhalten. Auch die freie Säure (Schmp. 110°—111°), so wie ihre Salze und die Spaltungsprodukte, die beim Erwärmen derselben mit starken anorganischen Säuren entstehen, wurden der Untersuchung unterworfen.

A. Ssabanejeff und E. Rakowsky beschreiben die Darstellungsmethode und Eigenschaften des Dithioxanils

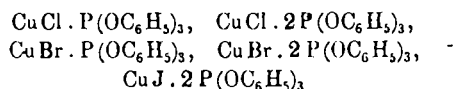


Beim Entziehen von Schwefel durch Behandeln mit Kupfer liefert dasselbe Dicyanostilben (Schmp. 157°) nach den Gleichungen:



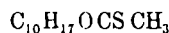
F. Selewanoff berichtet über ein „anormales“ Anilinsalz  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , welches aus wässriger oder alkoholischer Lösung beim Überschuß von Anilin, sowie beim Einwirken von tertiärem Amyl- oder Butylchlorid auf Anilin erhalten werden kann. An der Luft verliert das Salz leicht Anilin unter Zurücklassung von gewöhnlichem Anilinsalz. Andere Säuren, sowie auch andere Amine bilden keine derartigen Salze.

A. Arbasoff hat eine Mitteilung über die Verbindungen der Monohalogensalze des Kupfers mit den Estern der phosphorigen Säure eingesandt. In reinem Zustande wurden die krystallinischen Verbindungen:



isoliert.

L. Tschugaeff hat aus dem d-Ester



ein neues l-Bornylen (Schmp. 103°;  $[\alpha]_D = -12,61$ ) dargestellt. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Bornylamin erhielt der Verf. einen flüssigen Kohlenwasserstoff (Sdp. 160°) und einen krystallinischen Alkohol, der weder mit Borneol, noch mit Isoborneol identisch zu sein scheint. Sk.