

fachen Gewichtsmenge Wasser lösen; beim raschen Abkühlen scheidet es sich, öfter erst nach Reiben oder Impfen, unverändert wieder aus. Als normales Anhydrid des Oxymethyl-glycin-bleis kann es also nicht aufgefaßt werden. Wird die konzentrierte wäßrige Lösung ohne Wasserverlust etwa 15 Minuten gekocht, so entweicht viel Formaldehyd, und jetzt scheidet sich beim Abkühlen auch durch Reiben oder Impfen nichts mehr aus; auch bildet sich nicht die ölartige Trübung, wie sie für Oxymethyl-glycin-blei charakteristisch ist. Setzt man vorsichtig unter fortwährendem Schütteln 90-proz. Alkohol hinzu, so erhält man eine durch feine Tröpfchen von Salzlösung bewirkte Trübung der Flüssigkeit. Nach einigem Stehen wird die Ausscheidung krystallinisch; sie besteht teils aus Blättchen, teils aus Nadeln und ist offenbar ein Gemisch des Anhydro-Salzes mit Glykokollblei.

Dresden, im April 1919.

132. Hugo Krause: Neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure. (Erwiderung an Hrn. Erwin Ott.)

(Eingegangen am 23. April 1919.)

In Heft 4, S. 752 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte weist Hr. Ott darauf hin, daß er den meiner neuen Methode¹⁾ zugrunde liegenden Vorgang bereits 1913 veröffentlichen konnte. Hr. Ott hat gefunden, daß Oxalsäure durch Essigsäure-anhydrid nach Zusatz einer Spur Schwefelsäure innerhalb 12 Stunden bei Zimmertemperatur ziemlich genau die berechnete Menge Kohlenoxyd liefert und diese Beobachtung am Schluß seiner Abhandlung: Über die Ketonspaltung bei β -Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene²⁾ erwähnt. Die Stelle ist von mir übersehen worden; Hr. Ott wird mir aber gewiß zugeben, daß ich die Angabe der Reaktion in seiner eben zitierten Abhandlung nicht gerade erwarten durfte; auch im Zentralblatt³⁾ ist die Beobachtung nicht referiert.

Eine Richtigstellung muß ich Hrn. Ott gegenüber jedoch noch geltend machen. Hr. Ott hat seinen Versuch mit schwefelsäurehaltigem Essigsäure anhydrid angestellt und nimmt für diese Reaktion offenbar mit Recht die Priorität in Anspruch. Er irrt aber, wenn er mir die Behauptung unterlegt, daß die Zerlegung der Oxalsäure durch schwefelsäure-haltiges Anhydrid neu sei. Ich habe tatsächlich gesagt, daß die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Oxalsäure, also ohne Schwefelsäurezusatz, anscheinend in der Literatur bisher

¹⁾ B. 52, 426 [1919].

²⁾ A. 401, 159 [1913].

³⁾ C. 1914, I 124.

unerwähnt sei, und habe für mein quantitatives Verfahren auch in erster Linie die Anwendung von reinem Anhydrid empfohlen. Schwefelsäure-haltiges Anhydrid gibt, wie ich gezeigt habe, nicht so sichere Resultate; man wird sich dieser Methode daher »nur da bedienen, wo man sie benutzen muß« bei Anwendung meines Verfahrens, nämlich bei schwer zersetzlichen Oxalaten.

Dresden, am 14 April 1919.

133. Otto Ruff: Über die Flüchtigkeit.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Breslau.]

(Eingegangen am 1. April 1919.)

Die Chemie der Fluoride ist, wenigstens bezüglich all derjenigen Elemente, von welchen leicht flüchtige Verbindungen erwartet werden können, zu einem gewissen Abschluß gekommen. Das Gleiche gilt auch für diejenige der Chloride, Oxyde, Hydride und Nitride. Die Entdeckung leicht flüchtiger Stoffe, welche neue Gedanken in die Erörterung der Gründe für die Flüchtigkeit bringen könnten, ist kaum mehr zu erwarten; denn leicht flüchtige¹⁾, d. h. bis zu etwa 100° siedende Verbindungen, liefern nur das Fluor, das Chlor, der Sauerstoff, der Stickstoff und der Wasserstoff. Es muß darum nunmehr versucht werden, die für die Flüchtigkeit wesentlichen Umstände zu finden und von den weniger wesentlichen zu trennen, damit auf solcher Grundlage allmählich anschauliche Vorstellungen von den Ursachen der Flüchtigkeit entwickelt, oder aber die Lücken festgestellt werden können, welche durch neue Versuchsreihen ausgefüllt werden müssen.

Hinsichtlich der Zahl und Mannigfaltigkeit der leicht flüchtigen Verbindungen stehen, wie die nächstfolgenden 4 Tabellen zeigen, diejenigen des Fluors an erster Stelle, ihnen folgen die des Wasserstoffs, des Chlors, dann des Sauerstoffs und zuletzt des Stickstoffs.

Fluoride und Chloride (Tabellen I und II).

Was in Tabelle I zunächst auffällt, sind die gewaltigen Unterschiede in der Flüchtigkeit der Metallfluoride. Auf der einen Seite

¹⁾ Als Maß der Flüchtigkeit gilt im Folgenden die Temperatur des Siedens der unzersetzten Verbindung unter Atmosphärendruck. Die Berechtigung hierfür ergibt sich aus der Troutonschen Regel, nach welcher die absolute Siedetemperatur in erster Annäherung auch als Maß für die Verdampfungswärme angesehen werden kann.