

## Referate

(zu No. 10; ausgegeben am 22. Juni 1896).

### Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die specifischen Wärmen der Gase und die Eigenschaften der Isothermen, von H. Amagat (*Compt. rend.* 122, 120 bis 121). Vor Kurzem hatte Verf. eine Arbeit über das Verhalten der specifischen Wärmen der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen und Drucken veröffentlicht. (*Diese Berichte* 29, Ref. 70). Nachdem er nun das Ergebniss einer neuen Arbeit von Witkowski aus Krakau über die specifischen Wärmen der Luft unter wechselnden Bedingungen kennen gelernt hat, stellt er einige Vergleiche an.

Le Blanc.

Ueber die Löslichkeit des Natriumhyposulfits in Alkohol, von P. Parmentier (*Compt. rend.* 122, 135—137). Bruner hatte einige Bestimmungen (*diese Berichte* 28, Ref. 1047) über die Löslichkeit von festem und unterkaltetem flüssigem unterschwefligsaurem Natrium in Alkohol-Wassergemischen gemacht; beim normalen Schmelzpunkt  $47.9^{\circ}$  sollten sich nach ihm die Löslichkeitskurven schneiden. Da es noch eine zweite Modification vom unterschwefligsauren Natrium giebt, die bei  $32^{\circ}$  schmilzt, schien ein gleicher Versuch hiermit lohnenswerth. Diese Experimente und die Wiederholung der von Bruner führten jedoch nicht zu dem erwarteten Ergebniss. Es wurde gefunden, dass der Schmelzpunkt der beiden mit einem Alkohol-Wassergemisch überschichteten Modificationen mit der Zusammensetzung dieses Gemisches sich ändert. Sodann ergab sich, dass die Löslichkeit des überkalteten Hypo-sulfits von der absoluten mit ihm in Berührung stehenden Menge des Gemisches abhing; es treten hier augenscheinlich complicirte Gleichgewichtsverhältnisse auf. Die Löslichkeit des gewöhnlichen krystallisirten Hypo-sulfits wurde innerhalb der angewandten Grenzen — 20 g Salz wurden in 75 und in 225 ccm 80 proc. Alkohols gelöst — gleich gefunden.

Le Blanc.

**Ueber die Eigenschaften der aus ihren Amalgamen gewonnenen Metalle**, von Guntz (*Compt. rend.* 122, 465—467). Nach verschiedenen Untersuchungen befinden sich die Metalle in den Amalgamen als Atome gelöst. Es wird nun die Frage aufgeworfen, ob die Metalle, wenn das Quecksilber bei möglichst niedriger Temperatur im luftleeren Raum abdestillirt wird, in atomistischem Zustand zurückbleiben oder sich zu Molekülen zusammenballen. Zur Entscheidung wird die Oxydationswärme von auf diesem Wege gewonnenen pyrophorischem Mangan mit der des geschmolzenen Mangans verglichen und erstere ca. 4 pCt. grösser gefunden, woraus geschlossen wird, dass ersteres sich in atomistischem Zustand befindet, der eine grössere Reactionsfähigkeit nicht nur in Folge seiner grossen Zertheilung, sondern auch seines grösseren Energieinhaltes besitzen soll. Eine Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens solcher Modificationen wäre nicht uninteressant.

Le Blanc

**Thermochemische Studie der o-Chlorbenzoësäure und einiger Derivate**, von P. Rivals (*Compt. rend.* 122, 480—482). Die Bildungswärme der festen o-Chlorbenzoësäure aus den Elementen (C-Diamant) ist = 103.0 Cal., ihre Neutralisationswärme mit Kalilauge = 15.5 Cal. Die Lösungswärme einer Molekel des Salzes  $2\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  ist = 0.72 Cal. Die Bildungswärme des Chlorids  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$  (flüssig) beträgt 64 Cal. —  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$  (fl.) +  $\text{H}_2\text{O}$  (fl.) =  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$  (fest) +  $\text{HCl}$  (Gas) — 7.2 Cal. Schliesslich noch einige Vergleiche.

Le Blanc.

**Ueber einige Bedingungen, welche die Bildung gasförmiger Verbindungen regeln.** — Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen, von A. Gautier und H. Hélier (*Compt. rend.* 122, 566—573). In eine aus Berliner Porzellan gefertigte glasierte Röhre, die mit kleinen Stücken aus gleichem Material angefüllt war, wurde Knallgas bei verschiedenen Temperaturen gebracht. In Folge der grossen Masse und Wärmecapazität des festen Materials konnte das zugeführte Gas schnell auf die gewünschte Temperatur gebracht und diese Temperatur auch trotz der bei der Verbindung der Gase frei werdenden Wärme annähernd constant erhalten werden. Die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff begann gegen  $200^\circ$  merkbar vor sich zu gehen; die Vereinigung ging auch bei höheren Temperaturen ruhig vor sich, erst bei  $840^\circ$  trat Explosion ein. Bei der Temperatur  $300\text{—}310^\circ$  wurden beim Verfolg der Reactionsgeschwindigkeit folgende Beobachtungen gemacht. In den ersten 13" der Erhitzung ging die Reaction ziemlich schnell und porportional der Zeit vor sich, dann wuchs die Schnelligkeit stark an, um nach 17" gleich Null zu werden; in weiteren 170" war keine Wasserbildung mehr wahrzunehmen. Eine Erklärung für diese Beobachtungen ist nicht vorhanden. Wurden die Gase in einem Glas-

fläschchen von ca. 250 ccm Inhalt auf 420—430° erhitzt, so schritt die Reaction, wenn auch unregelmässig, bis zum Ende fort. (Vergl. die betreffenden Arbeiten van't Hoff's und Victor Meyer's.

Le Blanc.

**Thermochemische Studie der Amide und der Ammoniak-salze einiger chlorirter Säuren**, von P. Rivals (*Compt. rend.* 122, 617—619). Die Neutralisationswärmen der Benzoësaure und der Essigsäure sind gleich; die gechlorten Säuren haben höhere. —  $C_2H_3ClO_2$  (fest) +  $NH_3$  (gasf.) =  $C_2H_3ClONH_2$  (fest) +  $H_2O$  (fl.) + 19.5 Cal.;  $C_2Cl_3O_2H$  (fest) +  $NH_3$  (gasf.) =  $C_2Cl_3ONH_2$  (fest) +  $H_2O$  (fl.) + 19.2 Cal.;  $C_2H_5ClO_2$  (fest) +  $NH_3$  (gasf.) =  $C_2H_4ClONH_2$  (fest) +  $H_2O$  (fl.) + 17.3 Cal.

Le Blanc.

**Kryoskopische Untersuchungen**, von A. Ponsot (*Compt. rend.* 122, 668—670). Nach der früher (*diese Berichte* 27, Ref 488) beschriebenen Methode sind weitere Gefrierpunktsbestimmungen gemacht worden (*siehe auch diese Berichte* 28, Ref. 267). Aus den gefundenen Resultaten schliesst er, dass die Arrhenius'sche Theorie nicht stichhaltig ist. Die molekulare Erniedrigung für Zucker soll mit steigender Concentration dauernd zunehmen. Zum Schluss werden einige nicht neue Betrachtungen über den osmotischen Druck gegeben.

Le Blanc.

**Ueber die Isomerie in der aromatischen Reihe**, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 122, 736—737). Vergleich der Siede- und Gefrierpunkte von einigen  $\sigma$ -,  $\mu$ - und  $\pi$ -Derivaten. Le Blanc.

**Ueber die Geschwindigkeit intramolekularer Reactionen bei raumisomeren Oximen**, von H. Ley (*Z. physik. Chem.* 18, 376 bis 398). Die Synaldoxime zerfallen unter der Einwirkung gewisser Reagentien in Nitrile; dieser Vorgang hat sich quantitativ verfolgen lassen und sich als eine Reaction erster Ordnung erwiesen (Hantzsch, *diese Berichte* 27, Ref. 702). Vorstehende Arbeit giebt einige Ergänzungen zu den schon bekannten Thatsachen und stellt insbesondere den Einfluss der Temperatur fest. Die Constanten steigen bei höheren Temperaturen stark an. Die van't Hoff-Arrhenius'sche Formel  $K_t = K_0 \cdot e^{a \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1 \cdot T_0}}$  ergab zwischen Theorie und Erfahrung genügende Uebereinstimmung.  $K_t$  und  $K_0$  sind die Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten bei den Temperaturen  $T_t$  und  $T_0$  in absoluter Zählung,  $a$  ist eine Constante und  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen. Sodann wurde die intramolekulare Umlagerung der Synaldoximacetate in die Antialdoxime studirt; sie erwies sich ebenfalls als Reaction erster Ordnung und verlief vollständig. Zur Messung wurden 0.01  $n$ -Lösungen der Acetate in 0.01  $n$ -alkoholischer Salzsäure benutzt. Spuren von Wasser haben auf die Reaktionsgeschwindigkeit wenig Einfluss, einige Procenete vermindern dagegen den Werth der Constanten auf etwa ein Zehntel. Untersucht wurden Benzaldoximacetat,

$\pi$ -Chlorbenzsynaldoximacetat, Anissynaldoximacetat, deren Constanten in der angegebenen Reihenfolge abnehmen. Die obige Formel war auch hier brauchbar.

Le Blanc.

Ueber die von der Batterie während der Zersetzung gelöster Elektrolyte zu leistende Arbeit, sowie über die an den Elektroden polarisirter Zersetzungszellen lokalisirten Wärmetönungen, von H. Jahn (*Z. physik. Chem.* 18, 399—425). I. Energieverlust der Batterie während der Elektrolyse. — Früher hatte Verf. versucht (*diese Berichte* 19, Ref. 525), die bei Stromschluss in einem Elektrolyten auftretende Polarisation mit Hülfe einer den Strom unterbrechenden Stimmgabel zu bestimmen, doch schien es zweifelhaft, ob nicht die erhaltenen Werthe zu niedrig seien. Zur Prüfung wurden jetzt calorimetrische Messungen vorgenommen. Eine Batterie befand sich in einem Eiscalorimeter, in dem äusseren Stromkreis war die Zersetzungsstelle von verhältnissmässig geringem Widerstand mit zwei unpolarisirbaren Elektroden, z. B. Kupferelektroden in Kupfersulfatlösung. Aus der bekannten Stromstärke konnte mit Hülfe eines Nebenstromkreises die im äusseren Stromkreis auftretende Joule'sche Wärme leicht ermittelt werden. Addirt man zu ihr die im Eiscalorimeter auftretende Wärmetönung, so erhält man die von der Batterie entwickelte Gesamtwärme. Nun wurde die unpolarisierbare Anode ohne Aenderung des äusseren Widerstandes durch eine Platinanode ersetzt und von Neuem die von der Batterie gelieferte Gesamtwärme berechnet. Die Differenz der beiden Grössen stellt das Wärmeäquivalent der von der Batterie bei der Zersetzung des Elektrolyten geleisteten Arbeit dar. Die auf diese Weise ermittelten Polarisationswerthe waren thatsächlich etwas grösser als die früheren. Wird von den vorstehend ermittelten Wärmewerthen die Bildungswärme des betreffenden Elektrolyten abgezogen, so erhält man die Summe der an den Elektroden der Zersetzungsstelle lokalisirten Wärmetönung. Die an der umkehrbaren Kathode auftretende Wärmetönung wurde experimentell bestimmt; es ist dies nichts anderes als die Helmholtzwärme, und die vermittelst des Thomson'schen Satzes aus den thermoelektrischen Messungen anderer Forscher berechneten Wärmemengen stimmten mit den gefundenen gut überein. Hieraus folgt auch die Richtigkeit der seinerzeit von Ostwald für die Berechnung der Ionisirungswärme der Metalle angewendeten Methode (*diese Berichte* 26, Ref. 434).

Le Blanc.

Zur Wirkung ungeformter Fermente, von G. Tammann (*Z. physik. Chem.* 18, 426—442). Der Verlauf hydrolytischer Reactionen wird, wie bekannt, durch die Gegenwart von Wasserstoff- und von Hydroxylionen beschleunigt. Ausser diesen üben hauptsächlich noch gewisse andere Stoffe von unbekannter Constitution, die man ungeformte Fermente oder Enzyme nennt, dieselbe beschleunigende Wirkung

aus. Jedoch kann nicht jede Hydrolyse durch jedes Ferment beschleunigt werden; es verhalten sich vielmehr die Fermente zu den Säuren wie Special- zu Gruppenreagentien. Die Fermente selbst bleiben während der Dauer der Reaction nicht unverändert. Sie zerfallen mehr oder weniger schnell. Für gelöstes Emulsin wurde indirect — durch Einwirken auf Salicin und nachfolgende Titration mit Fehling'scher Lösung zur Bestimmung der zersetzten Menge — festgestellt, dass oberhalb  $50^{\circ}$  der Verlust seiner Wirkungsfähigkeit sich wie eine monomolekulare Reaction vollzieht; unterhalb  $50^{\circ}$  muss noch eine andere Ursache mitwirken, die die Wirkungsfähigkeit vermindert; wahrscheinlich sind dies die sich bildenden Bacterien. Auch festes Emulsin scheint bei höheren Temperaturen seine Wirkungsfähigkeit nach der für monomolekulare Reactionen gültigen Formel einzubüssen. Die van't Hoff-Arrhenius'sche Gleichung für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten von der Temperatur bewährte sich. Sodann werden noch einige allgemeine Bemerkungen über die Grenzen der Fermentwirkung und über Quantitäts- und Identitätsbestimmungen von Fermenten gemacht. Le Blanc.

**Experimentelle Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von Salzlösungen**, von S. de Lannoy. I. (*Z. physik. Chem.* 18, 443—472). Nach eingehender Beschreibung der Versuche und der Genauigkeit der Ergebnisse werden die Beobachtungen über die thermische Ausdehnung bei folgenden Lösungen mitgetheilt:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{KBr}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Le Blanc.

**Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. III. Bestimmung von Constanten zur Siedepunktmethode**, von E. Beckmann, G. Fuchs und V. Gernhardt (*Z. physik. Chem.* 18, 473—513). Von Beckmann ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass man die unbekannte molekulare Siedepunktserhöhung von Lösungsmitteln dadurch ermitteln kann, dass man zunächst einen Siedeversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht macht. Ist die Substanz mit dem als bekannt angenommenen Molekulargewicht im Lösungsmittel nicht in Gestalt von Einzelmolekeln vorhanden, so wird natürlich die gefundene Constante unrichtig; es ist deshalb von Werth, dass man letztere auch aus der Verdampfungswärme  $w$  des Lösungsmittels mit Hilfe der von Arrhenius-Beckmann aufgestellten Beziehung finden kann. Zur Berechnung von  $w$  nach der Clausius'schen Formel gehört die Kenntniss des Differentialquotienten  $dp/dt$ , die unter Benutzung des Siedeapparates erlangt werden kann (*diese Berichte* 26, Ref. 133). Schliesslich lässt sich der Werth der Constanten wenigstens angenähert noch aus der Trouton'schen Regel berechnen, nach der die molekulare Verdampfungswärme  $M_w$  der absoluten Siedetemperatur  $T$  proportional ist:  $M_w = T \cdot K$ . Die Con-

stante  $K$  ist für viele Stoffe nahe 20.6. Es ist nun untersucht worden, ob die auf so verschiedenen Wegen ermittelten Constanten unter einander für chemische Zwecke genügend übereinstimmen. Aus der grossen Anzahl mit Sorgfalt ausgeführter Bestimmungen ist zu ersehen, dass dies im Allgemeinen der Fall ist.

Le Blanc.

**Notiz über den Dissociationsgrad einiger Elektrolyte bei Null Grad**, von R. W. Wood (*Z. physik. Chem.* 18, 521—523). Die vermittelst Gefrierpunktmethode für den Dissociationsgrad in Wasser gelöster Elektrolyte ermittelten Werthe sind stets etwas kleiner als die aus dem Leitvermögen bei 18° und 25° berechneten. Es ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass der Grund hierfür in der Temperaturdifferenz liege. Um diese Vermuthung zu prüfen, wurde die Leitfähigkeit einiger Salze und Säuren bei 0° und daraus der zu dieser Temperatur gehörige Dissociationsgrad bestimmt; sie wurde nicht bestätigt gefunden. Wahrscheinlich sind die Gefrierpunkte der verdünnten Lösungen noch ungenau bestimmt.

Le Blanc.

**Spectrochemische Untersuchung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -mesityloxyd-oxalsäuren Methyls und Aethyls**, von Claisen; vorläufiger Bericht von J. W. Brühl (*Lieb. Ann.* 291, 137—146). Die  $\alpha$ -Verbindungen sollten als Enole stets grössere Molekularrefraction- und dispersion zeigen als die correspondirenden  $\beta$ -Verbindungen (Keto- resp. Aldoformen): diese Voraussicht wird durch Beobachtungen des Verfassers bestätigt.

Gabriel.

**Spectrochemische Untersuchung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formylphenyl-essigesters**, vorläufiger Bericht von J. W. Brühl (*Lieb. Ann.* 29, 217—225). Das Gesamtergebniss ist: »Beide tautomeren Formen existiren, wenigstens in Lösung. In reinem Zustande entspricht der flüssige  $\alpha$ -Ester der Enolform, während der feste Ester sowohl die zweite stereomere Enolform, als auch die sterisch eindeutige Aldoform darstellen könnte.«

Gabriel.

**Weitere Versuche über die Umkehrung der Doppelbrechung leimgebender Gewebe durch Reagentien**, von V. von Ebner (*Monatsh. Chem.* 17, 121—126). Nachdem frühere Untersuchungen (*Sitz.-Ber. K. Akad. Wiss. Wien* CIII [III] 162, 1894) gezeigt hatten, dass leimgebendes Bindegewebe, Knorpel, entkalkte Knochen und Zähne etc. durch Einwirkung von Benzophenol, sowie von anderen Phenolen und Phenolderivaten eine Umkehrung der Doppelbrechung erfahren, dass dagegen anorganische und aliphatische Körper diese Wirkung nicht zeigen, hat Verf. einige weitere Versuche mit chemisch reinen Substanzen angestellt. Als Object dienten entkalkte Röhrknochen, welche positive Doppelbrechung zeigen. Die Versuche ergaben, dass Anilin, Eugenol, Carvacrol (nicht Thymol), Salicylaldehyd, *o*-Kresol und Guajacol eine Umkehrung der Doppelbrechung bewirken, dass dagegen die aliphatischen Körper, Crotonaldehyd, Citronellaldehyd, Pro-

pionaldehyd, Isovaleraldehyd, Acetessigester und Geraniol, ferner die hydrocyclischen Verbindungen, Menthylvalerianat und Bornylacetat, unwirksam sind, oder höchstens die normale Doppelbrechung etwas vermindern.

Gabriel.

**Synthetische Versuche in der Topasreihe;** von A. Reich (*Monatsh. Chem.* 17, 149—171). Daubrée hat durch Ueberleiten von Fluorsilicium über reine wasserfreie Thonerde bei Rothgluth ein Product erhalten, welches er für Topas hielt, doch enthielt das Product nur 6.3 pCt. Fluor, während es nach der Gewichtsvermehrung von 68—74 pCt., die die Thonerde während der Operation erfahren hatte, 30—31 pCt. Fluor enthalten sollte. Sainte Claire-Deville konnte dagegen bei seinen Arbeiten über das Verhalten der Thonerde niemals fluorhaltige Producte bei Weissgluth erzielen und ist der Meinung, Topas könne sich nur auf wässrigem Wege gebildet haben. Verf. hat bei diesen widersprechenden Angaben die Frage nach der künstlichen Topasbildung aufgenommen und dabei gefunden, dass durch Einwirkung von Fluorsilicium sowohl auf amorphe wie auf krystallisirte Aluminiumsilicate bei heller Rothgluth Producte entstehen, die nach Zusammensetzung und krystallographischen Verhältnissen unbedingt als Topas anzusprechen sind.

Gabriel.

**Ueber ein basisches Magnesiumnitrat,** von G. Didier (*Compt. rend.* 122, 935—936). Zwei basische Magnesiumnitrate sind bisher bekannt geworden, sie besitzen die Formeln  $3\text{MgO}, \text{N}_2\text{O}_5$  und  $4\text{MgO}, \text{N}_2\text{O}_5$  und sind durch Schmelzen des neutralen Salzes dargestellt worden. Durch Erhitzen einer sehr concentrirten Lösung von normalem Magnesiumnitrat mit Magnesiumoxyd und Krystallisirenlassen der filtrirten Lösung hat Verf. ein drittes basisches Magnesiumnitrat gewonnen, dem er die Formel  $3\text{MgO}, \text{N}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$  ertheilt. Das Salz bildet mikroskopische Nadelchen, die auf das polarisirte Licht wirken und die durch Wasser in normales Nitrat und Magnesiumhydroxyd zerlegt werden.

Täuber.

**Ueber krystallisirtes Eisensesquiphosphür,** von A. Granger (*Compt. rend.* 122, 936—937). Erhitzt man ein schwer schmelzbares Glasrohr, welches ein mit Phosphor und ein mit Eisenchlorid gefülltes Schiffchen enthält, und durch welches ein Strom von Kohlendioxyd geleitet wird, langsam und nur so hoch, dass das Glas noch nicht erweicht, so erhält man das Sesquiphosphür  $\text{Fe}_2\text{P}_3$ . Von kleinen Mengen beigemengten Eisenchlorürs durch Waschen mit heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser befreit, bildet es hellgraue Krusten, die aus mikroskopischen, metallisch glänzenden Kryställchen bestehen. Es ist unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser und verändert sich beim Erhitzen an der Luft erst bei lichter Rothgluth. Im Chlorstrom auf dunkle Rothgluth erhitzt, wird es langsam zer-  
setzt.

Täuber.

**Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphorsulfochlorid,** von A. Besson (*Compt. rend.* 122, 1057—1060). Phosphorsulfochlorid, welches beiläufig in reinem Zustande bei  $-35^{\circ}$  schmilzt, setzt sich unter denselben Bedingungen wie Phosphoroxychlorid (*diese Berichte* 29, Ref. 410) mit Bromwasserstoff um, unter Bildung von  $\text{PSCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{PSClBr}_2$  und  $\text{PSBr}_3$ . Die Reactionsproducte lassen sich durch häufig wiederholte Destillation im Vacuum trennen.  $\text{PSCl}_2\text{Br}$  bildet eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.12 bei  $0^{\circ}$ , die unter 60 mm bei  $80^{\circ}$  siedet, und durch sehr starke Abkühlung zu einer bei  $-30^{\circ}$  schmelzenden, weissen Masse erstarrt. Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet die Verbindung, ebenso wie die folgende, Zersetzung;  $\text{PSClBr}_2$  bildet eine hellgrüne Flüssigkeit vom spec. Gew. 2.48 bei  $0^{\circ}$ , und siedet unter 60 mm Druck bei  $95^{\circ}$ . Die durch starke Abkühlung erstarrte Verbindung schmilzt bei  $-6^{\circ}$ .

Täuber.

**Einwirkung von Luft und von Stickstoffdioxyd auf einige Halogenverbindungen des Wismuths,** von V. Thomas (*Compt. rend.* 122, 1060—1062). Anschliessend an seine Untersuchungen über die Einwirkung von Stickstoffdioxyd und von Luft auf Wismuthchlorür (*diese Berichte* 29, Ref. 343) hat Verf. nun auch andre Halogenverbindungen des Wismuths in der gleichen Richtung untersucht. Die Resultate seiner Untersuchungen fasst er in folgender Tabelle zusammen:

	Einwirkung von Luft	Einwirkung von $\text{NO}_2$
$\text{BiCl}_3$ . . .	$\text{BiOCl}$	$\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ später $\text{BiOCl}$
$\text{BiBr}_3$ . . .	$\text{BiOBr}$	$\text{BiOBr}$
$\text{BiJ}_3$ . . .	$\text{BiOJ}$ später $\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
$\text{BiCl}_2$ . . .	$\text{BiOCl}$	$\text{BiOCl}$

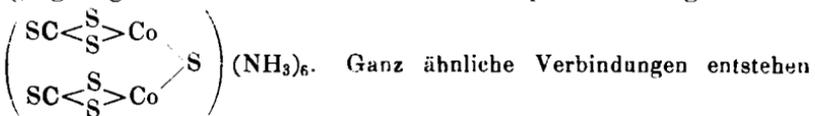
Täuber.

**Kritische Präparatenstudien. IV. Darstellung reiner Strontianverbindungen,** von S. P. L. Sørensen (*Z. anorg. Chem.* 11, 305—378). Die umfangreiche Arbeit behandelt eingehend die Verfahren zum Nachweis von Calcium und Baryum in Strontiumverbindungen und zur sicheren Scheidung der alkalischen Erden von einander. Hierbei werden manche neue Belege zu der alten Erfahrung beigebracht, dass sich Salze verwandter Metalle viel schwerer von einander trennen lassen, wenn sie isomorph sind, als wenn dies nicht der Fall ist. Da die Einzelheiten der Arbeit doch von Jedem, der sich die Erfabrungen des Verfassers zu Nutze machen will, in der Abhandlung selbst nachgelesen werden müssen, seien hier nur die Grundzüge des Verfahrens kurz angegeben, welches schliesslich zur Darstellung reiner Strontiumverbindungen führte. Es wird käufliches Strontiumcarbonat in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Strontiumhydrat alkalisch gemacht, Chlor eingeleitet, schwach salzsauer gemacht und nun die Hauptmenge des Baryts als Baryum-

chlorid durch die geeignete Menge concentrirter Salzsäure gefällt. Nunmehr schlägt man Baryt und Strontian durch Schwefelsäure nieder, setzt die Sulfate mit Ammoniumcarbonat um, nimmt die dabei entstandenen Carbonate mit Salpetersäure auf und fällt den Baryt fractionirt mit Schwefelsäure aus. Das Filtrat dampft man zu einem Brei ein, behandelt diesen mit Weingeist und wiederholt dies Verfahren, bis das so gereinigte Strontiumnitrat sich als kalkfrei erweist. Das so erhaltene Strontiumsalz enthält keine durch die empfindlichsten Reactionen nachweisbaren Mengen von Baryt und Kalk; seiner Menge nach wird es in 75 bis 77 v. H. von der im Strontiumcarbonat vorhandenen gewonnen.

Foerster.

**Eine neue Klasse von Metallammoniakverbindungen**, [Vorläufige Mittheilung], von O. F. Wiede und K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* 11, 379—384). Behandelt man Kobalhydroxyd mit concentrirtem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff und erwärmt gelinde, so färbt sich das Gemisch schmutziggelb, dann gelblichgrün, und es scheiden sich dann diamantglänzende, schwarze rhomboëdrische Krystalle eines Salzes  $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$  aus, welche in Wasser schwer und wahrscheinlich unter Zersetzung löslich sind und nicht umkrystallisirt, wohl aber durch Abschlämmen von Verunreinigungen getrennt werden können. Der Körper wird aufgefasst als



auch aus Nickelhydroxyd bezw. Eisenhydroxyd durch Ammoniak und Schwefelkohlenstoff:  $CS_3Ni \cdot (NH_3)_3$  bildet rubinrothe Nadeln und  $C_2S_7Fe(NH_3)_6, 2H_2O$  erscheint in schwarzen, anscheinend tetragonalen, violet schimmernden Prismen, die an der Luft äusserst leicht wie pyrophorisches Eisen verglühn.

Foerster.

**Ueber die Darstellung von reinem Molybdän**, von Ad. Vandenberghé (*Z. anorg. Chem.* 11, 385—396).

**Einwirkung einiger Gase auf erhitztes Molybdän**, von Ad. Vandenberghé (*Z. anorg. Chem.* 11, 397—403). Siehe *diese Berichte* 29, Ref. 109.

Foerster.

**Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen**, von J. M. Lovén (*Z. anorg. Chem.* 11, 404—415). Die für die Thatsache, dass Ammoniumsalze die Fällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak mehr oder weniger verhindern, bisher übliche Erklärung, dass Doppelsalze der Magnesiumsalze mit den Ammoniumsalzen entständen und diese von Ammoniak nicht fällbar seien, steht mit den beobachteten Erscheinungen in jeder Hinsicht im Widerspruch. Denn dann sollte, wenn man zu einer Magnesiumlösung

immer steigende Ammoniakmengen hinzufügte, zunächst alles Ammoniak verbraucht werden, bis das betreffende Doppelsalz gebildet ist, worauf dann weiterhin zugesetztes Ammoniak keine Wirkung mehr ausüben dürfte. Die Versuche des Verfassers, welche sich auf verdünnte Lösungen des Nitrats, Chlorids, Acetats, Sulfoeyanats und Sulfats von Magnesium erstrecken, zeigen aber, dass unter den genannten Bedingungen stets freies Ammoniak in der Lösung bleibt, dessen Menge eine stetige Aenderung zeigte, wenn der Magnesiumgehalt der Lösung sich änderte. Es handelt sich also offenbar bei der Einwirkung von Ammoniak auf Magnesiumlösungen um einen Gleichgewichtszustand zwischen gelöstem Magnesiumsalz, Ammoniak, Ammoniumsalz und Magnesia. Je mehr Ammoniumsalz entsteht, umso mehr wird die obnehin nicht sehr starke Dissociation des freien Ammoniumhydrates herabgemindert, umso weniger Magnesiumhydrat entsteht und schliesslich kann sich nicht mehr soviel bilden, als die Löslichkeitsgrenze des Hydrats in der Flüssigkeit überschritten wird; es wird dann kein Magnesiumhydrat mehr gefällt. Aus diesen Betrachtungen liess sich durch Anwendung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes vom chemischen Gleichgewicht aus den Mengenverhältnissen, in denen die in der Lösung verbleibenden Mengen Magnesiumsalz, Ammoniumsalz und freies Ammoniak zu einander standen, die Löslichkeit des Magnesiumhydrates in Wasser bestimmen. Die erhaltene Zahl erwies sich, wie es die Theorie verlangt, für fast alle untersuchten Lösungen als nahezu constant und war der Grössenordnung nach in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen anderer für Magnesiumhydrat ausgeführter Löslichkeitsbestimmungen. Die Auffassung des Verf. von der Art des Vorganges zwischen Magnesiumsalzen und Ammoniak steht daher mit den Beobachtungen in bestem Einklange; jedenfalls darf man nicht, wie es Ostwald in seinen »Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie« thut, annehmen, dass es sich hier um ähnliche Verhältnisse handelt wie z. B. bei der Fällung der Kupfersalze durch Ammoniak; denn beim Magnesium nimmt mit wachsender Ammoniakmenge die gefällte Menge Magnesia beständig zu, bei Kupfer aber verschwindet das Hydrat in diesem Falle wieder. Aehnliche Untersuchungen über das Verhalten anderer Hydrate gegen Ammoniak dürften gleich denen des Verf. sehr dankenswerth sein. Foerster.

**Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen,** von S. M. Jörgensen (*Z. anorg. Chem.* 11, 416—453). Verf. hat, ausgehend von einigen von Gibbs entdeckten, aber ihrer Natur nach bisher noch nicht genügend aufgeklärten, bei Behandlung von Pentaminroseokobaltsulfat mit Oxalsäure entstehenden Verbindungen, die Einwirkung der Oxalsäure auf ammoniakalische Kobaltverbindungen etwas eingehender untersucht und dabei mehrere neue Reihen von Kobaltaminverbindungen aufgefunden. Hinsichtlich der Beschreibung der

zahlreichen dargestellten Salze muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. I. Beim Kochen von Pentaminroseosalzen mit Oxalsäure entstehen saure Salze der Pentaminoxalopurpureoreihe  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4\text{H})\text{X}_2$ , welche bei der Neutralisation mit Ammoniak in neutrale Salze  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4)\text{X}$  übergehen. In beiden Salzreihen lässt sich der Oxalsäurerest in essigsaurer Lösung nicht durch Chlorcalcium nachweisen, ist also nicht als selbstständiges Ion, sondern mit dem Kobalt zu einem besonderen Ion gebunden vorhanden. Die neutralen Oxalopurpureosalze sind vollkommene Analoga der früher vom Verf. dargestellten Sulfatopurpureoverbindungen. Er fasst sie als nach der Formel  $\text{C}_2\text{O}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right. \text{X}$  constituirt auf und glaubt,

dass ihre Existenz der Werner'schen Theorie zuwiderlaufe, da dieser in der ersten Sphäre nur immer 6 Bindungen annimmt, so dass neben  $\text{C}_2\text{O}_4$  nur 4  $\text{NH}_3$  möglich wären. Da jedoch nicht gesagt ist, dass beide Bindungen von  $\text{C}_2\text{O}_4$  in der ersten Sphäre sich bethätigen müssen, sondern ebenso gut, zumal angesichts der Bildung der sauren Salze, eine der freien Bindungen in der zweiten Sphäre (neben dem X) wirksam gedacht werden kann, ohne dass darum  $\text{C}_2\text{O}_4$  sich anders zu verhalten brauchte, als es beobachtet ist, so ist es nicht nothwendig, die Oxalo- und Sulfatopurpureoverbindungen gegen Werner ins Feld zu führen. II. Aquotetraminchlorid  $[\text{Cl Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}_2$  geht beim Kochen mit wässriger Oxalsäure in Tetraminoxalopurpureochlorid  $[\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$  über, in welchem der Oxalsäurerest nicht mehr nachweisbar ist, und von welchem sich die Reihe der schön krystallisirten Tetraminoxalopurpureosalze ableitet. Diese gehen durch Salzsäure in Praseosalze über, welche ihrerseits durch Erhitzen mit Oxalsäure wieder in die ersteren zurückverwandelt werden; Ammoniak ist ohne Einfluss auf die neuen Verbindungen. III. Dichrokobaltchlorid  $[\text{Cl}_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}] \text{Cl}$  giebt mit Oxalsäure das indigoblaue, in Wasser ganz unlösliche Salz,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cl} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . IV. Auch ein Theil der  $\text{NO}_2$ -Gruppen in den Diaminokobaltnitriten kann durch den Oxalsäurerest ersetzt werden, und man gelangt zu den Salzen einer Dinitrooxalodiaminreihe  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4] \text{M}^\text{I}$ , von denen eine Anzahl in schönen Krystallen dargestellt wurde. Diese haben die Eigenthümlichkeit, dass in ihnen leicht die Oxalsäure auf einen Theil des Kobalts reducirend einwirkt, so dass für M zweiwerthiges Kobalt eintritt. So entsteht bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Ammoniumdiaminokobaltnitrit,  $[(\text{NO}_2)_4 \text{Co}(\text{NH}_3)_2] \text{NH}_4$ , im siedenden Wasserbade das Doppelsalz  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]_2 \text{Co} + [(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4] \text{NH}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$ , und nur bei etwa  $50^\circ$  wird das reine Dinitrooxalodiaminammoniumsalz erhalten. Dieses wird durch verdünnte Salzsäure nicht verändert, durch mässig concentrirte Salzsäure in obiges Doppelsalz und

durch concentrirte Salzsäure in das grüne Diaquochloropraseochlorid  $[\text{Cl}_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$  (*diese Berichte* 28, Ref. 222) verwandelt. Durch Behandlung mit kalter concentrirter Salpetersäure geht das Ammoniumsalz in eine Verbindung von der Zusammensetzung  $[(\text{NO}_2)_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  über. Die Existenz eines solchen Salzes lässt sich mit der Werner'schen Theorie nicht vereinbaren. Dafür, dass ihm obige Formel zukommt, führt Verf. an, dass es die durch folgende Gleichungen ungezwungen darstellbaren Umsetzungen giebt:

1.  $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_2]_2 \text{C}_2\text{O}_4 + (\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_4)_2$   
 $= 2[(\text{NO}_2)_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_2 \text{C}_2\text{O}_4]\text{NH}_4$
2.  $(\text{NO}_2)_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{NH}_3$   
 $= [(\text{NO}_2)_2 \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_2 \text{C}_2\text{O}_4] \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{Co}(\text{NO}_2)_2$
3.  $(\text{NO}_2)_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{NaNO}_2$   
 $= [(\text{NO}_2)_2 \text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{Na} + [\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_2 \text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Na}$

Jedenfalls erscheint eine noch eingehendere Untersuchung des neuen Salzes nicht unangezeigt.

Foerster.

**Dimorphie des Eises** [Vorläufige Mittheilung], von H. P. Barendrecht (*Z. anorg. Chem.* 11, 454—455). Lösungen von Wasser in bei sehr niedriger Temperatur erstarrenden Flüssigkeiten, wie z. B. in Alkoholen, geben die bekannten sechsstrahligen hexagonalen Eiskrystalle; manchmal gesellen sich diesen aber reguläre Krystalle hinzu, und aus Acetaldehyd erscheinen drei aufeinander senkrecht stehende Querbalken mit Querästen, welche dem regulären System angehören. Verf. hält es für wahrscheinlich, dass diese Krystalle nur aus Eis bestehen, einem sicheren Nachweise stehen aber grosse Versuchsschwierigkeiten im Wege.

Foerster.

**Ueber das molekulare Lösungsvolumen und Molekularvolumen organischer Verbindungen** [VIII. Abhdlg.], von J. Traube (*Lieb. Ann.* 290, 43—122). Die umfangreiche Arbeit enthält im Wesentlichen das Material für die Berechnung der in *diesen Berichten* 28, 2724 mitgetheilten Volumconstanten der die organischen Verbindungen zusammensetzenden Elemente. Das molekulare Lösungsvolumen der Verbindungen setzt sich aber nicht rein additiv aus diesen Constanten zusammen, sondern es machen auch Constitution und Configuration in manchen Fällen ihren, wenn auch nur secundären Einfluss auf das Volumen geltend. So haben Hydrochinon und Resorcin das gleiche, Brenzkatechin aber ein kleineres molekulares Lösungsvolumen; ähnlich ist es bei den Kresolen, indem die beiden in Orthostellung befindlichen Gruppen gegenseitig in ihre Wirkungssphären eindringen (vergl. auch Victor Meyer, *diese Berichte* 28, 1254). Bei den Natriumsalzen der Nitrobenzoesäuren hat die *p*-Verbindung das grösste, die *m*-Verbindung das kleinste Volumen, und bei den Natrium-

salzen der Amidobenzoësäuren nimmt das Volumen von der *p*- zur *m*- zur *o*-Verbindung zu. Dieser letztere Umstand erklärt sich nur

durch Annahme einer Ringverbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_3 \\ \diagdown COO \end{matrix}$ , welche unter

Zugrundelegung der Sachse'schen Benzolformel für die *m*-Verbindung die grösste Spannung im Ringe erfordert. Ferner zeigen die Na-Salze der *p*- und *m*-Oxybenzoësäure gleiches, das der *o*-Oxybenzoësäure aber ein erheblich grösseres molekulares Lösungsvolumen. Von geometrischen Isomeren zeigten die *cis*-Verbindungen ganz allgemein ein kleineres Volumen als die *trans*-Verbindungen. Weiterhin gestattet das molekulare Lösungsvolumen in gewissen Fällen Schlüsse auf die Constitution von Verbindungen; so ist es nach den Volumenverhältnissen ausgeschlossen, dass den Zuckern in wässriger Lösung die Aldehydformel zukommt; sie gehen vielmehr schneller oder langsamer in Alkohole mit der Gruppe  $-CH(OH)_2$  über. Weitere Folgerungen aus der Kenntniss der molekularen Lösungsvolumina organischer Verbindungen sind vom Verf. in *diesen Berichten* 28, 2728, 2924, 3292 und 29, 1023 mitgetheilt.

Foerster

Ueber die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser. I. Methylalkoholische Lösungen, von G. Carrara (*Gazz. Chim.* 26, 1, 119—195). Die auf eine grosse Zahl von Elektrolyten ausgedehnte Untersuchung zeigt, wie es schon aus mehreren Einzelarbeiten für gewisse Stoffe hervorging, dass dem Methylalkohol eine ähnliche elektrolytisch-dissociirende Kraft wie dem Wasser zuzuschreiben ist. Das Verhalten der Elektrolyte in diesem Lösungsmittel entspricht ganz demjenigen ihrer wässrigen Lösungen, indem das molekulare Leitungsvermögen mit der Verdünnung anwächst (oft stärker als in wässrigen Lösungen) und einem Maximum entgegengeht, welches jedoch für methylalkoholische Lösungen, zumal von Neutralsalzen, nicht experimentell gefunden werden kann, wie vielfach für deren wässrige Lösungen; in Methylalkohol ist also die Dissociation in sehr hohen Verdünnungen nicht so vollständig wie in Wasser. Das Maximum des Leitvermögens wurde in solchen Fällen durch eine bei wässrigen Lösungen als berechtigt erkannte Extrapolation berechnet; meist liegen die so gefundenen Werthe unter den für die wässrigen Lösungen geltenden, manchmal aber sind sie diesen gleich oder auch grösser als diese (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 106). Die Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen in methylalkoholischer Lösung sind bisher nur von Campetti (*Nuovo Cimento* 35, 225) für die Ionen von Lithiumchlorid und Silbernitrat ermittelt worden; berechnet man nun mit Hülfe dieser Bestimmungen aus den gefundenen Grenzwerten die Wanderungsgeschwindigkeit anderer Ionen, so zeigt sich, dass diese für das gleiche Ion nur

unter Umständen constant sind, oft aber je nach dem anderen mit jenem verbundenen Ion, auch recht verschiedene Werthe haben können. Wenn eine solche gegenseitige Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen eines Elektrolyten nicht als unmöglich bezeichnet werden darf, so würde doch eine solche Annahme schwer damit vereinbar sein, dass sonst die Eigenschaften der Elektrolyte sich wesentlich als additiv gekennzeichnet haben. Den beobachteten Thatsachen würde aber auch die Annahme genügend Rechnung tragen, dass in methylalkoholischer Lösung der Grenzwert im Leitvermögen nicht der vollständigen Dissociation entspräche, sondern einem Gleichgewicht zwischen Ionen, undissociirten und complexen Molekeln. Auf Unvollständigkeit der Dissociation dürfte vielleicht die Thatsache zurückzuführen sein, dass die Leitfähigkeit methylalkoholischer Lösungen von Säuren und Basen, für welche die Grenzwerte experimentell bestimmbar sind, gegenüber der ihrer wässrigen Lösungen viel mehr als bei den Neutralsalzen vermindert erscheint; bei den Säuren und für Kali und Natron beträgt sie etwa  $\frac{1}{3}$ , bei Tetraäthylammoniumhydrat und Trimethylsulfoniumhydrat die Hälfte derjenigen in wässriger Lösung. Die Halogenwasserstoffsäuren besitzen in Methylalkohol etwa das gleiche Leitvermögen; dasselbe wird aber schon durch sehr kleine Mengen des vollständig wohl kaum auszuschliessenden Wassers sehr erheblich vermindert, offenbar weil das Wasser im Methylalkohol ein Elektrolyt ist und seine Wasserstoffionen die Dissociation der Säure unvollständig machen. Ferner ist das Leitvermögen von Kali und Natron in Methylalkohol fast genau das gleiche, wie das von Kalium- bzw. Natriummethylat in diesem Lösungsmittel, man darf daher wohl annehmen, dass in beiden Fällen nahezu dasselbe Gleichgewicht besteht, was nicht ohne die Voraussetzung einer theilweisen Dissociation des Methylalkohols möglich ist, (Verf. nimmt freilich in der Lösung von Kali- und Natronhydrat in Methylalkohol OH-Ionen an). Auch der Umstand, dass der nach dem Siedepunktverfahren ermittelte Dissociationsgrad der methylalkoholischen Lösungen ein anderer ist als der aus den Leitfähigkeiten berechnete, spricht dafür, dass die in methylalkoholischen Lösungen vorliegenden Gleichgewichte wesentlich verwickeltere sind, als diejenigen in wässrigen Lösungen. Die Grössenordnung der Leitfähigkeit kann für gewisse Stoffe in Methylalkohol eine ganz andere sein, als in Wasser. So ist Trichloressigsäure in Wasser eine schon in mässigen Verdünnungen nahezu vollkommen dissociirte starke Säure; in Methylalkohol unterscheidet sie sich aber in Bezug auf ihr Leitvermögen kaum von der in wässriger und methylalkoholischer Lösung gleich wenig dissociirten, schwachen Essigsäure. Das Dissociationsvermögen eines Lösungsmittels hängt also, wie man aus diesem Beispiele sieht, nicht allein von irgend einer oder mehreren physikalischen Constanten

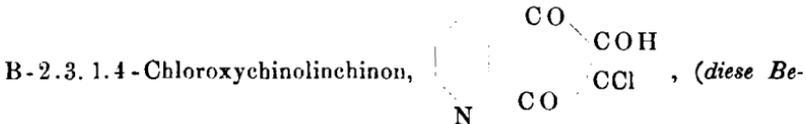
desselben ab, sondern es können dabei auch gewisse gegenseitige Beziehungen von Lösungsmittel und gelöstem Elektrolyt sehr erheblich störende Wirkungen ausüben.

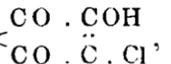
Foerster.

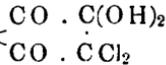
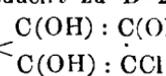
### Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Oxychinoline, von Th. Zincke (*Lieb. Ann.* 290, 321—382).

III. Mittheilung: Ueber Chloroxy- $\alpha$ -chinolinchinon und dessen Umwandlungsproducte: Hydrinden-, Inden- und Acetophenonderivate der Pyridinreihe, von Th. Zincke und E. Winzheimer (*Lieb. Ann.* 290, 321—359). Verff. constatiren, dass das



richte 24, Ref. 744) ähnliche Umwandlungsproducte liefert, wie sie früher (*ebend.* 20, 3216, 21, 2379 und 2396) aus dem analog constituirten Chloroxynaphtochinon,  $C_6H_4$   gewonnen worden

sind. Der erst genannte Körper <sup>1)</sup> geht nämlich durch Chlor bei Gegenwart von Eisessig über in 2-Dichlor-1.3.4-Triketohydrochinolinhydrat,  $C_6H_3N$   , welches aus seinem Chlorhydrat,  $C_9H_3Cl_2NO_3 \cdot HCl \cdot 4 H_2O$  (krystallinisches Pulver) durch Wasser abgeschieden wird, aus Aceton-Benzol in schnell verwitternden Prismen anschießt und je nach der Art des Erhitzens wenig über oder unter 100° unter Röthung, Aufschäumen und Bildung von Chloroxychinolinchinon schmilzt. Das Triketoderivat sowie das Chloroxychinolinchinon wird durch Zinn und Salzsäure reducirt zu B-2.1.3.4-Chloroxychinolinhydrochinon,  $C_6H_3N$   , welches aus

<sup>1)</sup> Genaue Angaben über die Darstellung des Chloroxychinolinchinons s. i. Orig. S. 332 ff. Bezüglich einiger Derivate desselben sei Folgendes angeführt: Das Natriumsalz,  $C_9H_3ClNO_3Na$  krystallisirt aus Wasser in dunkel granatrothen Blättchen; die Acetylverbindung,  $C_{11}H_5ClNO_4$ , gelbliche Nadelchen, schmilzt bei 176—177° unter Zerfall; das Anilinsalz,  $C_{15}H_{11}ClN_2O_3$ , ziegelrothe Nadelchen, entfärbt sich von 180° und schmilzt unter Zerfall bei 194°; das Monoxim ist ein amorphes, gelbes Pulver.