

Das Präparat aus Pseudoapokodein zeigte in absolut-alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{15} = -48^\circ$ ($c = 1.6205$).

Das Präparat aus Methylapomorphin zeigte in absolut-alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{15} = -46^\circ$ ($c = 2.696$).

Nach Pschorr, Jäckel und Fecht ist die Drehung dieses Präparates in wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{21} = -42.03^\circ$ ($c = 2.67$).

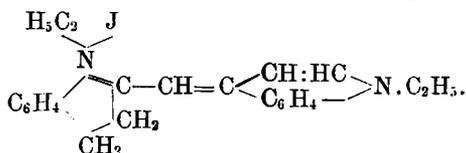
509. E. Vongerichten und C. Höfchen: Zur Konstitution der Cyaninfarbstoffe.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

Eingehendere Beschäftigung mit dem »Äthylrot« oder Diäthylisocyaniniodid hat uns neue Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution dieser Farbstoffgruppe gegeben. Wir wollen in Folgendem kurz darüber berichten.

Vor einigen Jahren haben Miethé und Book¹⁾, gestützt auf die Beobachtungen von Hoogewerff und van Dorp²⁾, Spalteholz³⁾ u. a., insbesondere aber auf die Forschungen H. Deckers⁴⁾ über Cyclammoniumhydroxyde und auf Grund eigener Beobachtungen und eingehender analytischer Arbeit eine Konstitutionsformel für das Äthylrot diskutiert. Nach den genannten Autoren besteht das Molekül des Äthylrots aus einem Chinolin- und einem Chinaldinrest, beide mit Hilfe des Methyls im Chinaldin an einander gekuppelt:



Eine solche Formel deutet eine gewisse Analogie mit den Diphenylmethanfarbstoffen an und beruht auf der Voraussetzung, daß aus den Jodalkylaten des Chinolins resp. Chinaldins unter dem Einfluß des Alkalis γ -Chinolone sich bilden, was noch nicht beobachtet ist, unter gleichzeitiger Entstehung von Dihydrochinaldinen, und daß endlich letztere mit den γ -Chinolonen zu Äthylrot sich kondensieren.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2008, 2821 [1904].

²⁾ Rec. trav. chim. **2**, 41—43, **3**, 317—326.

³⁾ Diese Berichte **16**, 1848 [1883]. ⁴⁾ Diese Berichte **36**, 2568 [1903].

Sie trägt den Tatsachen Rechnung, daß Chinaldinalkyljodid allein schon ein Isocyanin gibt, obwohl dieses Jodid kein α -Chinolon zu liefern im Stande ist, und daß Lepidin unter gleichen Bedingungen nicht in einen Farbstoff der Cyaningruppe überführbar ist.

W. Koenig¹⁾ unterwarf später die Miethe-Booksche Formulierung der Cyanine einer kurzen Kritik. Er zieht die wasserstoffärmere Formel von Hoogewerff und van Dorp jener vor.

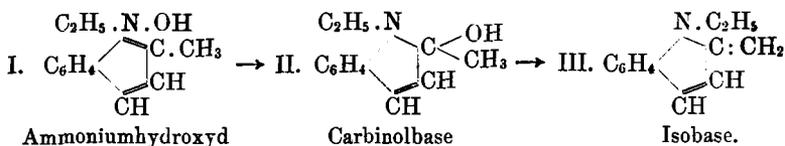
Darstellung und Untersuchung des Diäthylchlorisocyaninjodids aus den Jodäthylaten des 6-Chlorchinolins und Chinaldins bestätigten uns die Richtigkeit der bisher angenommenen Äthylrotformel $C_{23}H_{23}N_2J$ resp. $C_{23}H_{23}N_2J$. Die Anwesenheit eines tertiären Stickstoffs konnte durch Anlagerung von Jodäthyl nachgewiesen werden. Um ferner den Beweis zu erbringen, daß bei der Äthylrotbildung das Methyl des Chinaldins an der Reaktion teilnimmt, wurde dieses Methyl in passender Weise verändert; zwei Wasserstoffatome wurden durch Benzyliden und durch zwei Methyle ersetzt. In keinem der beiden Fälle, weder bei Anwendung von Benzylidenchinaldin, noch von α -Isopropylchinolin an Stelle des Chinaldins in der Isocyaninreaktion konnte die Bildung eines Isocyaninfarbstoffs beobachtet werden. Das unberührte Chinaldin-Methyl spielt also in der Tat die vermutete wichtige Rolle bei der Äthylrotbildung. Dazu kommt nun das eigentümliche, von dem der nicht α -substituierten Chinolinjodalkylate abweichende Verhalten der Chinaldinjodalkylate gegen Alkalien. Während sich erstere rasch verändern im Sinne der H. Deckerschen Reaktion²⁾, verhält sich die Base aus Chinaldinjodäthylat ganz anders; sie ist sehr beständig, behält lange ihre stark alkalische Reaktion, ist löslich in Benzol und Äther, läßt sich daraus als Jodäthylat wieder gewinnen, geht bei Behandlung mit Jodmethyl in Benzollösung unter Methylalkohol-Abscheidung in das Jodäthylat zurück, kurz, verhält sich wie jene von H. Decker genau untersuchten tertiären Carbinolbasen aus Phenylacridinjodalkylaten oder wie die Isopapaverine³⁾ und die Brunnerschen Indoliniumbasen. Mit letzteren, z. B. der E. Fischerschen Base, hat die Chinaldiniumbase sogar die Neigung zur Farbstoffbildung gemein, und der durch Oxydation an der Luft aus der Fischerschen Base entstehende Farbstoff scheint seinem Verhalten nach in naher Beziehung zu den Cyaninfarbstoffen zu stehen. Das Verhalten

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **73**, 100—108.

²⁾ Diese Berichte **36**, 1215, 2568 [1903].

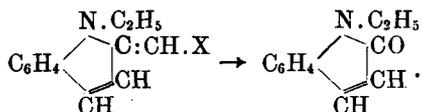
³⁾ H. Decker und Klauser, diese Berichte **37**, 520 [1904]; Ann. d. Chem. **358**, 288.

des Chinaldinjodäthylats gegen Alkalien ließe sich durch folgende Formelbilder ausdrücken:



Letztere scheint der eigentliche Träger der Isocyaninreaktion zu sein. Denn es ist uns gelungen, diese Gruppierung durch Abbau des Äthylrots als im Äthylrot vorhanden nachzuweisen, und weiter den Beweis dafür zu erbringen, daß diese Gruppierung einzig und allein von dem bei der Bildung des Äthylrots in Anwendung kommenden Chinaldinjodäthylat herrührt.

Äthylrot gibt nämlich bei der Oxydation mit überschüssigem Ferricyankalium in der Kälte *N*-Äthyl- α -chinolon, es enthält also die Gruppierung:



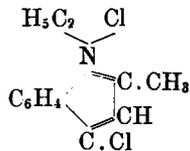
Diese Gruppe gehört dem Chinaldinrest des Äthylrots an, denn das gechlorte Äthylrot, das mit Hilfe des 6-Chlorchinolins dargestellt wurde, gibt ebenfalls *N*-Äthyl- α -chinolon und kein gechlortes Chinolon. Das erhaltene Chinolon rührt unzweifelhaft von dem nicht gechlorten Teil des gechlorten Äthylrots, dem Chinaldinrest, her.

Die Untersuchung der anderen Oxydationsprodukte des Äthylrots wird weiter geführt.

Auch für die Beurteilung der Konstitution des Chinolinrestes im Äthylrot sind einige wichtige Anhaltspunkte gefunden worden, jedoch müssen wir die Frage nach dem Mechanismus der Isocyaninreaktion und nach der Konstitution des mit der Isobase sich kondensierenden Chinolinrestes vorerst unentschieden lassen.

Das *N*-Methyl- γ -chinaldon aus γ -Oxychinaldinchloromethylat, von welchem uns Hr. Prof. Dr. Conrad in Aschaffenburg in liebenswürdigster Weise eine Probe zur Verfügung stellte, läßt sich in eine Form bringen, in der es mit der Carbinolbase aus Chinaldinjodäthylat unter Bildung von Farbstoffen, welche die allgemeinen Eigenschaften der Isocyaninfarbstoffe besitzen, reagiert. Solche Farbstoffe entstehen

dann, wenn das Reaktionsprodukt des *N*-Methyl- γ -chinaldons mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung, dem folgende Struktur zukommen dürfte:



mit der benzolischen Lösung der Carbinolbase aus Chinaldinjodmethylat zusammengebracht wird. Weder *N*-Methyl- α -chinolon, noch das *N*-Methyl-lepidon geben, mit Phosphorpentachlorid behandelt, unter gleichen Bedingungen mit der Base aus Chinaldin-jodäthylat Farbstoffe.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung von Äthylrot wurde beobachtet, daß bei Verwendung größerer Mengen Kali als 2 Mol. auf 2 Mol. Chinolinjodäthylat und 1 Mol. Chinaldinjodäthylat bei zunehmendem Alkalizusatz die Ausbeute an Farbstoff unter stärkerer Verharzung abnahm und bei 24-stündigem Stehen noch weiter zurückging. Da Äthylrot selbst alkalibeständig ist, so muß hier eine Reaktion des schon gebildeten Farbstoffes mit Nebenprodukten angenommen werden. Am deutlichsten zeigt sich der Rückgang der Farbstoffbildung bei Anwendung eines sehr starken Alkaliüberschusses; es tritt hierbei momentan eine Aufhellung der gelben Lösung ein, die dann binnen kurzem über gelbbraun eine schmutzig braune Färbung annimmt. Eine Isocyaninbildung tritt hierbei überhaupt nicht ein.

Diäthyl-monochlor-isocyaniniodid.

Verwendet wurde 6-Chlorchinolin, das nach Angabe von La Coste¹⁾ hergestellt wurde. Nitrat: Weiße, seidenartige Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmp. 176°. Das Chromat, welches sich zum Reinigen der Base gut eignet, bildet goldgelbe Nadeln vom Schmp. 168°. Jodäthylat: Gelbe, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 168—169°.

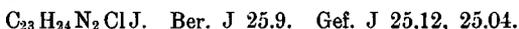
$\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ber. J 39.74. Gef. J 39.85, 40.29.

Zur Darstellung des chlorierten Farbstoffes wurden nach der Äthylrot-Vorschrift 2 Mol. 6-Chlorchinolinjodäthylat, 1 Mol. Chinaldinjodäthylat und 2 Mol. Kali benutzt. Der resultierende Farbstoff bestand aus einem Krystallgemenge von dunkelbraun-violetten, flachen, zuge-

¹⁾ Diese Berichte 15, 559 [1882].

spitzten Nadeln und den den Isocyaninen eigentümlichen canthariden-grünen Krystallen. Da die alkoholischen Lösungen beider Krystallformen dieselbe Nuance zeigten, die übrigens etwas bläulichiger als die des Äthylrots ist, und da ferner beim Umkrystallisieren des Krystallgemenges aus Chloroform einheitlich grüne Krystalle erhalten wurden, so ist anzunehmen, daß hier zwei allotrope Modifikationen desselben Farbstoffes vorliegen.

Jodbestimmung (unter Zugrundelegung der von Miethé und Book¹⁾ aufgestellten Formel):



Anlagerung von Jodmethyl an Äthylrot.

Der sorgfältig zerriebene Farbstoff wurde im geschlossenen Rohr 15 Stunden mit Jodmethyl auf 100° erhitzt. Da das erhaltene Produkt zum Teil noch unangegriffenes Äthylrot eingeschlossen enthielt, so wurde es nochmals fein zerrieben und zum zweiten Mal mit durch Chloroform verdünntem Jodmethyl 15 Stunden im Rohr bei 100° digeriert. Hierbei resultierte ein gleichmäßiges, aus feinen Nadeln bestehendes, braunes Krystallpulver, das bei 230° unscharf schmolz.

Jodbestimmung. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. J 42.45. Gef. J 42.6, 42.15.

Das so erhaltene Jodmethylat löst sich in Alkohol mit Isocyaninfärbung. Aus der Lösung wurden, neben geringen Mengen eines braunen, schmierigen Körpers, hauptsächlich die cantharidengrünen Isocyaninkrystalle erhalten. Es wird also schon beim Lösen in Alkohol leicht Jodmethyl wieder abgespalten. Diese Tatsache ergab sich auch durch den Rückgang des Jodgehalts, als der Körper mit Methylalkohol oberflächlich ausgewaschen wurde.

Gef. J 41.08, 39.83.

Kondensationsversuche mit Jodalkylaten von Benzylidenchinaldin und α -Isopropyl-chinolin.

Benzylidenchinaldin wurde nach Angabe von Wüst und Wallach²⁾ hergestellt und in das Jodäthylat übergeführt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde letzteres in orangeroten, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Schwer löslich in Wasser. Schmp. 216°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NJ}$. Ber. C 58.91, H 4.56, N 3.62, J 32.81.

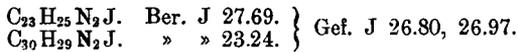
Gef. » 58.33, » 4.77, » 3.80, 3.73, » 33.57, 33.54.

Die alkoholische Lösung des Benzylidenchinaldinjodäthylats gibt beim Erhitzen mit Kali keinen Farbstoff, während Chinaldinjodäthylatlösung dies tut. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Chinolinjodäthylat und

¹⁾ Diese Berichte 37, 2012 [1904].

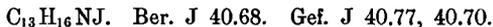
²⁾ Diese Berichte 16, 2008 [1883].

1 Mol. Benzylidenchinaldinjodäthylat mit 2 Mol. Kali trat Isocyaninbildung ein. Erhalten wurde eine geringe Menge (ca. $\frac{1}{8}$ der üblichen) sehr stark verschmierten Farbstoffes, der sich als Äthylrot auswies.



Die Bildung von Äthylrot kann nur erklärt werden durch Abspaltung von Benzaldehyd, welcher sich übrigens auch durch den Geruch deutlich bemerkbar macht. Es hat sich gezeigt, daß Benzylidenchinaldin-jodäthylat stets beim Kochen mit Alkali Benzaldehyd abspaltet, und zwar um so leichter, je konzentrierter die Alkalilauge ist. Benzylidenchinaldin selbst ist gegen Alkali beständig.

Ein ebenfalls negatives Resultat ergab sich bei Anwendung von α -Isopropylchinolinjodmethylat, welches nach Angaben von Doebner¹⁾ über α -Isopropylcinchoninsäure dargestellt wurde. (Der Schmp. der bei 110° scharf getrockneten α -Isopropylcinchoninsäure wurde bei 150° gefunden; bisheriger Schmp. 146°). Das aus Alkohol umkrystallisierte Jodmethylat bestand aus graubraunen Tafeln vom Schmp. 182°.



Der Versuch, α -Isopropylchinolinjodmethylat mit Chinolinjodäthylat analog dem Äthylrot zu kondensieren, mißlang vollständig. Es wurde hierbei nur ein braunrotes Harz erhalten, das keine Spur von Isocyaninkristallen enthielt.

Änderungen in der Darstellung des Äthylrots.

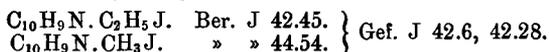
Da Miethe und Book annehmen, daß die Bildung der Isocyanine durch Kondensation der Reaktionsprodukte von Kali auf Chinolinjodäthyl mit Chinaldinjodäthylat zustande kommt, so wurden, um dies eventuell feststellen zu können, 2 Mol. Chinolinjodäthylat in alkoholischer Lösung zunächst mit 2 Mol. Kali erhitzt und darauf 1 Mol. Chinaldinjodäthylat zugegeben. Isocyaninbildung blieb hier völlig aus, trat jedoch noch ein, wenn man Kali in der Kälte auf Chinolinjodäthylatlösung einwirken ließ und dann kalt Chinaldinjodäthylat zugegab, wobei die Isocyaninbildung in dem Maße abnahm, als man den Zusatz von Chinaldinjodäthylat verzögerte. Beim Kochen zersetzt sich nämlich die in der Kälte etwas länger haltbare Carbinolbase des *N*-Äthylchinolins nach Decker²⁾ zu *N*-Äthyl- α -chinolon und *N*-Äthyltetrahydrochinolin. Diese beiden Körper können also nach Ausfall obigen Versuches nicht Zwischenprodukte der Isocyaninreaktion sein.

Darauf wurde das Verhalten der durch Einwirkung von Alkali auf Chinaldinjodäthylat entstehenden Base festgestellt. Da Chinaldinjodäthylat in alkoholischer Lösung beim Behandeln mit Alkali ein Iso-

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 274—299.

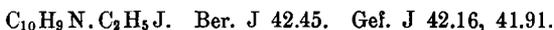
²⁾ Diese Berichte 36, 2568 [1903].

cyanin gibt, so wurde die Base aus wäßriger Lösung kalt mit Kali gefällt und mit Benzol oder Äther¹⁾ aufgenommen. Schon hierdurch unterscheidet sich diese Base von den analogen *N*-Alkylchinoliniumbasen, die nach Decker²⁾ weder von reinem Äther, noch von Benzol aufgenommen werden. Die Lösungen zeigten nach Auswaschen mit Wasser noch stark alkalische Reaktion und schieden nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat auf Zusatz von Jodmethyl binnen 24 Stunden einen schmutzig grünen Niederschlag ab, der sich nach Umkrystallisieren aus Wasser durch den Schmp. 234—235° und durch den Jodgehalt als Chinaldinjodäthylat erwies.



Eine völlig wasserfreie benzolische Lösung der *N*-Äthylchinaldiniumbase schied beim Einleiten von völlig trockenem Salzsäuregas Chinaldinchloräthylat ab unter Abspaltung von Wasser, welches durch Bläuung von entwässertem Kupfersulfat deutlich zu erkennen war (trocknes Benzol, in gleicher Weise behandelt, zeigte keine Bläuung). Die Base scheint demnach eine Carbinolbase zu sein.

Weiterhin zeigte sich, daß die Base unter teilweiser Verharzung³⁾ unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig war. Die übergegangene Base wurde mit Salzsäure aufgenommen und konnte in wäßriger Lösung mittels Jodkalium in Chinaldinjodäthylat übergeführt werden. Schmp. 234—235°.



Befreit man nun eine ätherische oder benzolische Lösung der *N*-Äthylchinaldiniumbase durch Verdampfen vom Lösungsmittel und nimmt die Base mit alkoholischer Chinolinjodäthylatlösung auf, so tritt, rascher noch beim Erhitzen, die Kondensation zu Äthylrot ein, ohne daß ein Kalizusatz notwendig wäre.



Die niedrigen Analysenwerte dürften durch die beim Verdampfen des Lösungsmittels eingetretene teilweise Verharzung⁴⁾ der Base und dadurch bedingte Verunreinigung des Farbstoffes zu erklären sein.

Übrigens entsteht auch beim Lösen der Base in reinem Alkohol ein Isocyanin, das dem durch Einwirkung von Kalihydrat auf Chinaldinjodäthyl entstehenden Farbstoffe entsprechen dürfte. Diese Reaktionen zeigen deutlich, daß die Isocyaninbildung nicht durch Einwirkung von

¹⁾ Moeller, Ann. d. Chem. **243**, 301; Bernthsen und Hess, diese Berichte **18**, 33 [1885].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1211—1212 [1903].

³⁾ Moeller, Ann. d. Chem. **242**, 305.

⁴⁾ Bernthsen und Hess, diese Berichte **18**, 33 [1883].

Kali auf Chinolinjodalkylat, sondern auf Chinaldinjodalkylat eingeleitet wird. Hierdurch und durch das verschiedene Verhalten der *N*-Alkylchinaldiniumbasen wird auch eine Erklärung möglich, warum man bei Anwendung von 2 Mol. Chinolinjodäthylat auf 1 Mol. Chinaldinjodäthylat die besten Ausbeuten an Äthylrot erhält, obwohl theoretisch nur 1 Mol. Chinolinjodäthylat notwendig ist. Beim Zusatz von Kalihydrat zur Lösung der Jodäthylate tritt dieses sowohl mit dem Chinolinjodäthylat, wie mit dem Chinaldinjodäthylat in Reaktion. In der heißen Lösung zersetzt sich die entstehende *N*-Äthylchinoliniumbase sofort zu Chinolon und Tetrahydrochinolin, welche Körper, wie oben gezeigt, für die Isocyaninbildung verloren sind, während die *N*-Äthylchinaldiniumbase mit noch unzersetztem Chinolinjodäthylat zu Isocyanin zusammentritt. Es muß also einerseits ein genügender Überschuß von Chinolinjodäthylat vorhanden sein, andererseits muß an Stelle der theoretischen Menge von 1 Mol. Kali das doppelte Quantum zugesetzt werden, damit auch sämtliches Chinaldinjodäthylat in die reaktionsfähige *N*-Äthylchinaldiniumbase übergeführt werden kann.

Oxydation des Äthylrots.

Um für die Oxydation ein gut wasserlösliches Isocyanin zur Hand zu haben, wurde das Äthylrot mittels Silberchlorid in das Chlorid übergeführt. Eine verdünnte, wäßrige Lösung dieses Chlorids wurde dann tropfenweise zu einer kalten, stark alkalischen Lösung von überschüssigem Kaliumferricyanid unter kräftigem Umrühren zugegeben. Aus der Oxydationsflüssigkeit konnte mit Äther ein bräunliches Öl ausgeschüttelt werden, das nach mehrtägigem Stehen unter Abkühlung zu einem braunen Krystallkuchen erstarrte. Nach Absaugen auf der Tonplatte wurden schwach gelbe bis farblose Krystalle vom Schmp. 52—53° erhalten. Dieser Schmelzpunkt, sowie die Analysenzahlen und die Möglichkeit, den Körper nach Angabe von O. Fischer¹⁾ mittels Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in α -Chlorchinolin überzuführen, charakterisierten das Oxydationsprodukt als *N*-Äthyl- α -chinolon (Schmp. 53—55°).

$C_9H_6ONC_2H_5$. Ber. C 76.03, H 6.36, N 8.09.

Gef. » 75.37, » 6.45, » 8.65, 8.06.

Um feststellen zu können, von welchem Chinolinkerne des Äthylrots das α -Chinolon stammt, wurde der oben erwähnte, aus 6-Chlorchinolinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat dargestellte chlorhaltige Farbstoff in derselben Weise oxydiert. Das hierbei erhaltene Chinolon war chlorfrei und zeigte ebenfalls den Schmp. 52—53°, kann also nur

¹⁾ Diese Berichte 31, 611 [1898].

aus dem Chinaldinrest herrühren. Da nun aber Chinaldinjodalkylate bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid kein Chinolon, sondern einen blauen Farbstoff¹⁾ liefern, so liegt es nahe, die Bildung der im theoretischen Teil angegebenen Isobase anzunehmen.

In verschiedener Weise ausgeführte Reduktionsversuche gaben keinen Aufschluß über die Konstitution der Isocyanine.

Versuche mit *N*-Methyl- γ -chinaldon.

N-Methyl- γ -chinaldon wurde in Chloroform gelöst und mit äquivalenter Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Es scheidet sich ein weißes, schmieriges Produkt ab, das in analysenreiner Form bisher nicht erhalten werden konnte. Beim Übersättigen mit Kali trat eine blaßrosa Färbung ein, die sich auch bei längerem Stehen nicht vertiefte, bei Zusatz von benzolischer Lösung von *N*-Äthylchinaldiniumbase jedoch sofort die tief karmoisinrote Färbung der Isocyanine zeigte. Auch auf Zusatz von Chinaldinjodäthylat zur alkalischen Lösung trat die Reaktion ein. Die Farblösung zeigte die charakteristischen Eigenschaften der Isocyanine, die Alkalibeständigkeit und die große Empfindlichkeit gegen Säuren. Nach längerem Stehen zeigten sich auch die cantharidengrünen Isocyaninkryställchen. Mangelnden Ausgangsmaterials halber konnten bisher Analysen nicht ausgeführt werden. Da jedoch *N*-Äthyl- α -chinolon und Methyl-lepidon²⁾, auf dieselbe Weise behandelt, die Farb-reaktion nicht geben, so scheint hier ein Beweis vorzuliegen, daß die Bindung über die γ -Stellung zum Stickstoff des einen Chinolinkernes geht.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

510. M. Mayer und V. Altmayer: Über die Beziehungen zwischen Nickel und Wasserstoff.

[Aus dem Chemisch-technischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. August 1908.)

Die allgemein übliche Annahme, daß Nickel bei der Reduktionsmethode von Sabatier intermediär über die Stufe eines Nickelhydrürs als Katalysator wirkt, gab den Anlaß, die Absorption von Wasserstoff durch Nickel eingehender zu behandeln.

Die Verhältnisse bei der Absorption von Gasen in Metallen lassen sich an der Hand der Gibbschen Phasenregel in einfacher Weise darstellen.

1. Die beiden Stoffe lösen sich gegenseitig vollkommen, das System bleibt dauernd bivariant.

¹⁾ D. R. P. 155 541, Friedlaender VII, 329.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 236, 106.