

werden kann. Das Widerstandsgefäß setzten wir behufs Innehaltung einer konstanten Temperatur in ein Bad (Fig. 4), welches Doppelwände mit zwischenliegender Luftschicht hatte und dessen Oberfläche tunlichst zugedeckt

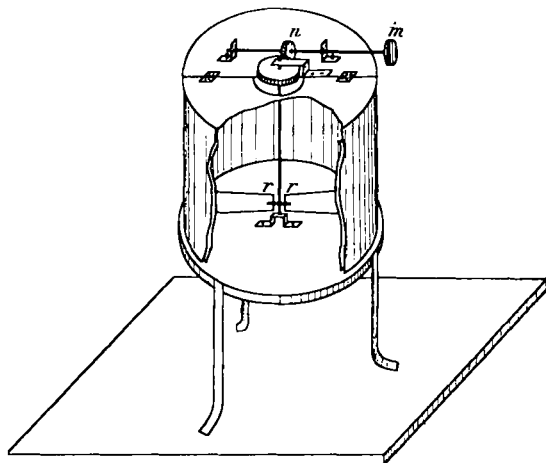


Fig. 4.

war. Als Badeflüssigkeit diente Wasser und sorgte ein Rührwerk  $r$ , welches ein Elektromotor an der Riemscheibe  $m$  durch Zahnradübertragung  $n$  antrieb, für gleichmäßige Temperatur des Wassers. Den Gaszutritt regelte ein Thermoregulator. Die Bestimmung der Kapazität des Widerstandsgefäßes mit Hilfe einer gesättigten Kochsalzlösung ergab unter Berücksichtigung der Zuleitungswiderstände  $C = 0,0599$ .

Die Leitfähigkeit des für die Magnesia behufs Lösung benutzten mehrfach destillierten Wassers wurde zu  $0,000\,015\,23$  bei  $18^\circ\text{C}$ . ermittelt.

Wir erzielten auf Grund einer Reihe von Widerstandsmessungen der Magnesialösung

einen Mittelwert von  $W = 769,9$  Ohm bei  $18^\circ\text{C}$ .  $W$  ist der Widerstand der gelösten Magnesia plus Widerstand des zum Lösen verwendeten Wassers.

Die Leitfähigkeit ist

$$\kappa = \frac{C}{W} = \frac{0,0599}{769,9} = 0,00007782.$$

Um die Leitfähigkeit der Magnesia zu erhalten, muß man die Leitfähigkeit des Wassers von diesem Wert abziehen.

$$\kappa_{18} = 77,82 - 15,23 = 62,59 \cdot 10^{-6}.$$

Zur Ausführung der weiteren Rechnung dienten einer Tabelle von Kohlrausch<sup>5)</sup> entnommene Werte über die Beweglichkeiten der Ionen  $\text{Mg}$  und  $\text{OH}$ . Die Tabelle gibt in der einen Spalte zu den Konzentrationen  $\eta$  das Äquivalentleitvermögen  $\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}$  bei  $18^\circ\text{C}$ ., in der anderen Spalte das Leitvermögen  $\kappa$ .

Der zu dem ermittelten Werte  $\kappa = 62,59 \cdot 10^{-6}$  aus der Tabelle berechnete Näherungswert ergab die Zahl  $1000 \eta = 0,000\,288\,463$ . Ferner wurde gefunden das Äquivalentleitvermögen  $\Lambda = 217,4$ . Der genauere Wert von  $\eta$  ist daher  $\left(\eta = \frac{\kappa}{\Lambda}\right) \eta = 0,287\,902 \cdot 10^{-6}$  d. h. die Lösung hat die Konzentration  $0,287\,902 \cdot 10^{-6}$  g Äqv./ccm. 1 Teil  $\text{MgO}$  löst sich also in rund 172 000 Teilen Wasser von  $18^\circ\text{C}$ . Die Löslichkeitsziffer des Zinkoxydes in analoger Weise durch Bestimmung des elektrischen Leitvermögens ermittelt, ergab: 1 Teil Zinkoxyd löslich in rund 236 000 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ\text{C}$ . Die gewichtsanalytische Feststellung der Löslichkeit von  $\text{ZnO}$  durch Fällung als Zinksulfid lieferte die Zahl: 1 Teil  $\text{ZnO}$  löslich in rund 217 000 Teilen  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ\text{C}$ .

Chemisches Laboratorium des städtischen höheren technischen Instituts Cöthen.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien.** Vom 18. Dezember 1902.

Hofrat Prof. Dr. Zd. H. Skraup überseudet zwei Abhandlungen. 1. Über die Einwirkung von Brom auf die isomeren Cinchoninbasen, von Dr. R. Zwirger. (Aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Graz.) Der Verfasser berichtet, daß, während bei der Einwirkung von Brom auf das Cinchonin selbst Addition zweier Bromatome an die ungesättigte Gruppe erfolgt, beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -i-Cinchonin und beim Allocinchonin die Einwirkung von Brom in ganz anderem Sinne verläuft. Die Isobasen bleiben nämlich hierbei entweder völlig unverändert, oder es konnte die Bildung eines Perbromids festgestellt werden. Beim Allocinchonin erfolgte entweder auch die Bildung eines Perbromids, oder es wurde Hydrobromcinchonin er-

halten. Der Verfasser spricht die Vermutung aus, daß das Allocinchonin dem Cinchonin näher verwandt ist als die beiden Isobasen, da das Allocinchonin sich zwar nicht für Brom, aber doch für Bromwasserstoff als additionsfähig erwiesen hat.

2. Über das Ononin, von Prof. Franz von Hemmelmayr. (Aus dem chemischen Laboratorium der steiermärkischen Landesoberrealschule in Graz.) Der Verfasser hatte in seiner ersten Publikation über das Ononin dargelegt, daß die bisher bekannte Methode zur Isolierung des genannten Glukosides zu Gemischen führt, deren einzelne Bestandteile nur schwierig zu erhalten sind. Es wird zunächst die Trennungsmethode

<sup>5)</sup> Kohlrausch und Holborn. Das Leitvermögen der Elektrolyte. Seite 200, 8a.

beschrieben; der Verfasser geht dann zur Charakterisierung einiger aus der Ononiswurzel gewonnener Glukoside, nämlich des Onons, Pseudoononins und schließlich des eigentlichen Ononins über; namentlich wird das Verhalten aller dieser Körper gegenüber Säuren wie auch Alkalien untersucht. Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf das Ononin erfolgte Aufspaltung in Formononetin und Zucker; bei der Einwirkung siedender Alkalien auf das Formononetin erfolgte unter Anlagerung von 2 Mol. Wasser Zerfall in Ameisensäure und Ononetin. Wurden auf das Ononin selbst Basen zur Einwirkung gebracht, so wurde Onospin und Ameisensäure erhalten. Aus dem Onospin wurde durch Behandlung mit Säuren neben Zucker Ononetin gewonnen. Übrigens konnte das Ononetin auch direkt aus dem Ononin durch anhaltende Behandlung desselben mit Alkalien erhalten werden. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Formononetin konnte durch Acetylierung, die Anwesenheit einer Methoxylgruppe nach Zeisel ermittelt werden; es wurde ferner eine Bestimmung des Molekulargewichtes des Acetylformononetins vorgenommen.

In der eingereichten Abhandlung wird zunächst ein Verfahren zur Gewinnung eines reineren Ononins, als es nach der bisher angewandten Methode sich darstellen ließ, beschrieben und sodann über die Darstellung des Ononetins berichtet. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Ononetin wurden je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte erhalten. Bei kurzer Einwirkung wurde ein Tetraacetylderivat des Ononetins gewonnen; bei längerer Einwirkung resultierte neben anderen Körpern ein Diacetylderivat, das einer Verbindung entspricht, die durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus dem Ononetin hervorgehen würde. Die Acetylierung des Onospins erfolgte ohne Wasserabspaltung und führte zu einem vollständig acetylierten Produkt. Bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Formononetin in methylalkoholischer Lösung in Anwesenheit von Natriummethylat bei einer Temperatur von 140–150° konnte eine Methylgruppe in das Formononetin eingeführt werden. Das so erhaltene Methylformononetin lieferte bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel

Werte, die für zwei Methoxylgruppen scharf stimmen. Durch Analyse der eadmethylierten Substanz wurde dargetan, daß der Ameisensäurerest bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nicht abgespalten worden war. Bei der Digestion des Methylformononetins mit Kalilauge in der Wärme wurde Ameisensäure abgespalten und es resultierte Methylononetin; dasselbe wurde zum Unterschiede vom Ononetin als in Kalilauge in der Kälte nur schwer lösliche Substanz erkannt. Diese Beobachtung muß immerhin auffällig erscheinen, da aus der Untersuchung des Ononetins hervorgeht, daß das Methylononetin noch drei Hydroxylgruppen enthalten muß. — Bei der Kalischmelze des Formononetins blieb ein Teil der Substanz unangegriffen; außerdem entstand hierbei eine amorphe Säure, die noch nicht näher untersucht wurde, und 2-4-Dioxybenzoesäure ( $\beta$ -Resorcyssäure). Somit enthält das Molekül des Ononins zwei metaständige Hydroxyle und wahrscheinlich benachbart zu einer dieser Hydroxylgruppen eine kohlenstoffhaltige Seitenkette.

Hofrat Prof. Dr. Lieben überreicht eine im zweiten chemischen Universitätslaboratorium in Wien ausgeführte Arbeit: Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyläthylakrolein, von Arthur von Lenz. Der Verfasser berichtet, daß bei der Einwirkung geringer Mengen alkoholischen Kalis auf das Methyläthylakrolein (das von Lieben und Zeisel studierte Kondensationsprodukt des Propionaldehyds) der Ester  $C_{18}H_{30}O_3$  entsteht; bei Einwirkung größerer Kalimengen werden statt des Esters die Produkte seiner Verseifung, ein Glykol  $C_{12}H_{22}O_2$  und die Methyläthylakrylsäure  $C_6H_{10}O_2$ , erhalten. Unter bestimmten Versuchsbedingungen wurden auch alle drei Körper, Glykol, Ester und Methyläthylakrylsäure nebeneinander erhalten. Bei der Behandlung des Glykols mit verdünnter Schwefelsäure wurden die Elemente des Wassers abgespalten und es resultierte der Körper  $C_{12}H_{20}O$ . Der Verfasser vermutet in dieser Substanz ein Keton oder ein 1-4-Oxyd. Die Entscheidung dieser Frage konnte nicht erfolgen, da auch eine Konstitutionsermittlung des Glykols  $C_{12}H_{22}O_2$  noch nicht vorgenommen wurde.

M. K.

## Referate.

### Physikalische Chemie.

H. Erdmann und M. v. Unruh. Molekulargewichtsbestimmungen fester und flüssiger Körper im Weinhold'schen Vakuumgefäß. (Z. anorgan. Chem. 32, 413).

Verf. beschreiben eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung, welche Schwefelkohlenstoff durch Auflösen bestimmter Mengen der betreffenden Substanz erfährt. Die Ermittlung des Siedepunkts des Lösungsmittels und der Lösung geschieht in einem Weinhold'schen Vakuumgefäß, welches statt der Kolbenform der gewöhnlichen Dewar-Weinhold'schen Vakuumgefäße die Form

eines unten geschlossenen zylindrischen Rohrs besitzt. Das Gefäß ist nicht durch Silberbelag geschützt, weil es zu Zwecken dienen soll, bei denen die Beobachtung der im Innenraum befindlichen Substanz erforderlich ist. Einen ziemlich weitgehenden Ersatz für den durch den Metallbelag gewährten Schutz gegen die strahlende Wärme erzielt Weinhold dadurch, daß er die äußere Wand des Gefäßes dreimal faltet, sodaß Wärme- und Lichtstrahlen vier Glaswände und drei zwischen diesen liegende luftleere Räume zu passieren haben.

Dieses Vakuumgefäß nimmt bei der beschriebenen Molekulargewichtsbestimmung die Lösung, ein Zuleitungsrohr und das Thermometer auf und dient zugleich zur Bestimmung des Volumens der