

Sektion für Chemie und chemische Technologie

Autor(en): **Lunge, G. / Werner, A. / Bamberger, E.**

Objektyp: **Protocol**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **79 (1896)**

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

D. Sektion für Chemie und chemische Technologie.

Sitzung, den 4. August 1896,

vormittags 8¹/₄ Uhr,

im Hörsaal 7d des eidg. Chemiegebäudes.

Einführende: Herr Prof. Dr. G. Lunge.

„ „ Dr. A. Werner.

„ „ Dr. E. Bamberger.

Präsident: „ Geheimrat Prof. Dr. J. Wislicenus,
Leipzig.

Sekretär: „ Dr. Fr. Feist, Zürich.

-
1. Herr Prof. Dr. A. Hantzsch, Würzburg, spricht:
„Ueber Isomerie bei Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.“

Aromatische Nitrokörper sind in zwei sehr leicht in einander übergehenden Isomeren aufgefunden worden:

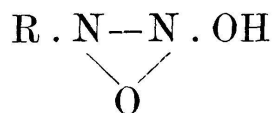
1) $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$, Echte Nitrokörper, völlig indifferent, in freiem Zustand stabil.

2) $R \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH—N}} \cdot \text{OH}$ Isonitrokörper, sauer, in Form von Salzen stabil,

woraus zu schliessen ist: Methanderivate bleiben durch den Eintritt der negativen Nitrogruppe (und analoger Gruppen) an sich indifferent. Die Salze derartiger Verbindungen leiten sich von einer durch Umstellung erzeugten hydroxylhaltigen Form her, enthalten also das Metall am Sauerstoff.

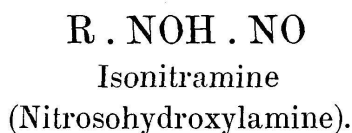
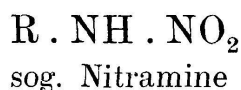
Analoges gilt auch für die Ammoniakderivate. Wie die säureähnlichen Körper von der Formel $R \cdot NN \cdot OH$ bekanntlich jetzt nicht mehr angesehen werden als primäre Nitrosamine, $R \cdot NH \cdot NO$, sondern als Diazotate,

RN:N.OH; so werden die ebenfalls säureähnlichen sog. primären Nitramine entgegen den üblichen Anschauungen ebenfalls nicht wirkliche primäre Nitramine, R.NH.NO₂, sein, sondern Diazoxyverbindungen



also die Analoga der Isonitrokörper darstellen, ableitbar aus jenen durch Ersatz von (CH) durch (N). Die sehr labile Structur-Isomerie der Phenylnitromethane hat bei dem sog. Phenylnitramin nicht nachgewiesen werden können.

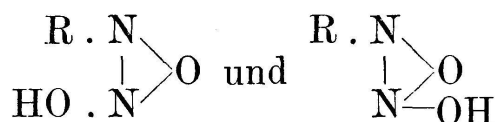
Wohl aber existieren bekanntlich andere Isomere, die sog. Isonitramine; beide Verbindungen R.N₂O₂.H wurden bisher betrachtet als Structurisomere:



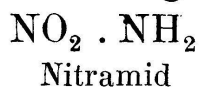
Für diese Isomerie wird jedoch Structuridentität gemäss der Formel R.N—N.OH und Stereoisomerie



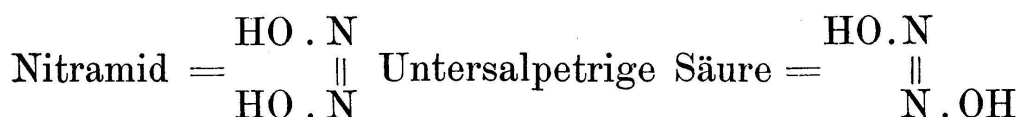
gemäss den Formeln



wahrscheinlich gemacht. Dasselbe gilt für die bisher ebenfalls als Structurisomere angesehenen rein anorganischen Verbindungen N₂O₂H₂



Auf Grund der Untersuchung der (bisher noch nicht bekannten) freien untersalpetrigen Säure und ihres Vergleiches mit dem Nitramid wird man für beide Körper zu derselben Structurformel HO.N:N.OH geführt, und damit wieder zur Annahme von Stereoisomerie:

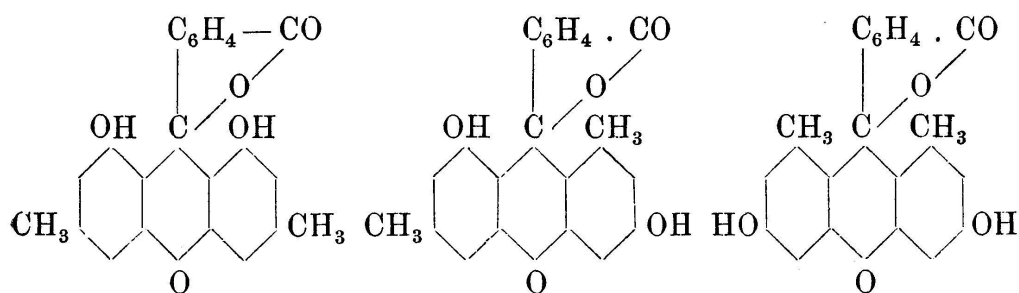


Diese Versuche sprechen dafür, dass Structurisomerie infolge verschiedener Absättigung von Valenzen bei anorganischen Verbindungen oder im anorganischen Teile des Moleküls organischer Verbindungen mindestens höchst zweifelhaft ist; vielmehr dürften die übrigen Elemente im Gegensatz zum Kohlenstoff nur in einer einzigen Verkettungsart stabil sein; eine etwa aufgefundenene Isomerie wird sich eher auf verschiedene räumliche Lagerung einer structurell identischen Gruppierung, also auf Stereoisomerie zurückführen lassen.

Die Diskussion wird benutzt von Herrn Prof. Dr. Werner, Zürich.

2. Herr Prof. Dr. Rich. Meyer, Braunschweig, macht drei Mitteilungen:

a) „Ueber Orcinphtaleine.“ (Gemeinsam mit H. Meyer.) Es wurde festgestellt, dass bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Orcin drei isomere Phtaleine entstehen, welchen die Formeln



zuzuschreiben sind. Der dritte Körper ist ein wahres Homofluoresceïn; es löst sich in Alkali mit bräunlicher Farbe und grüner Fluorescenz und giebt ein wahres Homoeosin.

b) „Ueber die Ester der Phtalsäure.“ (Gemeinsam mit A. Ingilewitsch.) Um neue Beiträge zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob dem Phtalyl-

chlorid die symmetrische oder unsymmetrische Struktur zukommt, wurde eine Reihe von Estern der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure einerseits aus phtalsaurem Silber und Alkyljodiden, anderseits aus Phtalylchlorid und Alkalialkoholaten dargestellt und zwar die Benzyl-, p-Nitrobenzyl- und Cetylester. Die Körper sind wohl krystallisiert und durch den Schmelzpunkt scharf charakterisiert; in allen Fällen erwiesen sich die aus beiden Reaktionen hervorgehenden Produkte als identisch.

c) „Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidverbindungen.“ (Gemeinsam mit A. Seeliger.) Anilin giebt glatt Phenylloxamid;

o-Phenylendiamin liefert den Körper $C_6 H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ | \\ NH-CO \end{array} \right\rangle$;

o-Toluyldiamin die homologe Verbindung; aus m- und p-Phenylendiamin dagegen entstehen die isomeren

Körper $C_6 H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot COO C_2 H_5 \\ | \\ NH \cdot CO \cdot COO C_2 H_5 \end{array} \right\rangle$. Dieselben zeichnen

sich besonders durch die ausserordentlich leichte Verseifbarkeit aus; verdünnte Alkalilauge verwandelt sie bei gewöhnlicher Temperatur in die Säuren; Ammoniak eben so leicht in die Oxamide.

o-Amidophenol giebt $C_6 H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH-CO-CO \cdot NH \\ | \\ OH \quad HO \end{array} \right\rangle C_6 H_4$.

3. Herr Prof. H. Goldschmidt, Amsterdam, spricht „über Esterbildung.“ Die Ansicht, dass die Beschleunigung der Esterbildung bei Zusatz von Salzsäure durch die Wasserstoffionen bedingt ist, wird durch folgende Versuche bestätigt: Die Geschwindigkeitskonstante von Phenyllessigsäure und Aethylalkohol bei 35° unter Anwendung von $\frac{1}{100}$ n-Pikrinsäure = 0.0178; setzt man $\frac{1}{100}$ n.p Toluidin-pikrat zu, so sinkt sie auf 0.0086, setzt man $\frac{2}{100}$ p

Toluidinpikrat zu, auf 0.0072. Also wird die Geschwindigkeit durch Rückdrängung der Dissociation der Pikrinsäure verringert. Beim Arbeiten ohne Katalysator ist Trichloressigsäure geeignet. Versuche bei 25° ergaben, dass eine $\frac{1}{4}$ n. Lösung, wenn man nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

rechnet, die Constante 0.000685 ergibt, eine $\frac{1}{2}$ n. Lösung hingegen 0.00148. Daher kann hier keine monomolekulare Reaktion vorliegen, denn die Geschwindigkeit ist bei derselben unabhängig von der Konzentration. Nach den Methoden von Van't Hoff und Noyes lässt sich aus den Versuchsergebnissen berechnen, dass hier eine bimolekulare Reaktion vorliegt. Nimmt man eine Autokatalyse der Trichloressigsäure an, so kommt man unter der Annahme, dass sich der Dissociationsgrad der Säure bei zunehmender Verdünnung nicht stark ändert, was durch Versuche nachgewiesen ist, zu der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$$

für die Reaktion, die thatsächlich die Gleichung für bimolekulare Reaktionen ist. Rechnet man nach derselben, so findet man k für

$$\frac{1}{4} \text{ normal} = 0.00676$$

$$\frac{1}{2} \text{ normal} = 0.00689$$

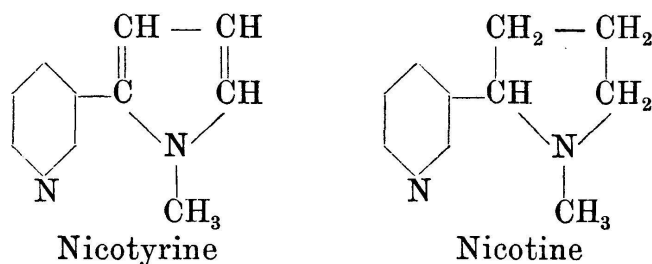
also übereinstimmende Werte. Die Esterbildung ohne Zusatz von Katalysatoren geht also durch Autokatalyse vor sich. Es besteht kein Unterschied zwischen der Esterbildung mit und der ohne Katalysator.

Die Diskussion benutzt kurz Herr Dr. Schall, Zürich.

4. Herr Prof. E. Drechsel, Bern, macht einige Mitteilungen über „Derivate des Lysins.“ Durch Benzoylierung desselben nach Schotter-Baumann erhält man Dibenzoyllysin oder Lysursäure, die in Blättchen krystallisiert, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich ist und ein in Wasser äusserst schwer lösliches saures Barytsalz bildet. Durch Behandlung mit Schwefelsäure oder mit einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und Alkohol wird die Lysursäure leicht zersetzt unter Abspaltung von Lysin. Dieses, aus dem Sulfat durch Baryt erhalten, krystallisiert in sehr leicht in Wasser löslichen Nadeln; das Sulfat krystallisiert in sehr leicht löslichen Prismen. Durch salpetrige Säure wird das Lysin unter N-Entwicklung und vermutlich Bildung einer Dioxycapronsäure zersetzt, die indessen noch nicht rein erhalten werden konnte. Bezüglich des Lysatins weist der Vortragende gegenüber Hedin darauf hin, dass dasselbe möglicherweise ein Derivat des Tetramidokohlenstoffs sein könnte, und dann, wie dieses in Ammoniak und Guanidin, so seinerseits in Lysin und Arginin zerfallen würde.
5. Mr. Amé Pictet, Genève, parle d'un travail qu'il a fait en collaboration avec M. le Dr. Crépieux pour chercher à déterminer par voie synthétique la constitution de la nicotine. Se basant sur la formule de Pinner, d'après laquelle la nicotine dériverait d'un pyridylpyrrol, les auteurs ont préparé le N- β -pyridylpyrrol en distillant le mucate de β -aminopyridine; ce corps, distillé à travers un tube chauffé au rouge sombre, subit une transposition intramoléculaire qui le convertit en $\alpha\beta$ -pyridylpyrrol. Si l'on traite le sel de potassium de celui-

ci par l'iodure de méthyle on obtient un corps qui est identique à l'iodométhylate de nicotyrine. Chauffé avec de la chaux vive, cet iodométhylate perd sa molécule d'iodure de méthyle d'addition, et l'on obtient une base qui est identique avec la nicotyrine, qui prend naissance par l'oxydation modérée de la nicotine.

Il résulte de ces observations pour la nicotyrine et la nicotine les formules constitutionnelles suivantes



Pause von 10³⁰—12^h.

6. Herr Traugott Sandmeyer, Basel, hält einen Vortrag: „Ueber den Einfluss der Stellung der Sulfogruppe in Triphenylmethanfarbstoffen“. Mitteilung aus dem Laboratorium der Anilinfabrik der Herren Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. Alle basischen Triphenylmethanfarbstoffe werden bekanntlich durch Alkalien in farblose Verbindungen, ihre Carbinole, übergeführt. Bis 1888 galt diese Regel auch für alle bis dahin bekannten Sulfosäuren dieser Reihe, wie die verschiedenen Säuregrün, Säureviolett, Alkaliblau etc., die alle die fatale Eigenschaft besaßen, alkaliunecht zu sein.

Im Jahre 1888 nun wurden von den Farbwerken vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main unter dem Namen Patentblau eine Anzahl blaugrüner Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe in den Handel gebracht, die sich durch stark blaue Nuance, gutes Egalisierungsvermögen, besonders aber durch eine ganz

ungewöhnliche Alkaliechtheit auszeichneten. Die Darstellung derselben erfolgte in der Weise, dass man metasubstituierte, aromatische Aldehyde, z. B. Metaoxybenzaldehyd, mit alkylierten, aromatischen Aminen kondensierte, die erhaltenen Leukoverbindungen sulfurierte und durch Oxydation in die Farbstoffe überführte.

Allgemein wurden deshalb, auch von den Patentinhabern, die typischen Eigenschaften dieser Farbstoffe in Verbindung mit jenen Metasubstituenten gebracht. In einer Patentschrift vom Jahre 1892 heisst es ausdrücklich: „Ein wesentliches Moment bei diesem Verfahren ist die Anwendung der Metaoxyverbindung, da die vortrefflichen Eigenschaften der entstehenden Säurefarbstoffe offenbar mit dem Vorhandensein der Substituenten in der Metastellung im Zusammenhang stehen.“

Zu einer andern Auffassung jener Verhältnisse wurde ich bei Gelegenheit einer vor cirka fünf Jahren unternommenen Arbeit über die Sulfosäuren des Tetramethyldiamidodiphenylmethans und der davon derivierenden Farbstoffe geführt. Durch Sulfurierung unter bestimmten Bedingungen lässt sich Tetramethyldiamidodiphenylmethan in eine Monosulfosäure überführen, die durch Oxydation in ein Hydrol übergeht, welches sich mit alkylierten, aromatischen Aminen zu Leukoverbindungen von Farbstoffen kondensiert. Nun zeigte es sich aber, dass z. B. die Kombination mit Dimethylanilin bei der Oxydation nicht einen violetten, sondern blauen Farbstoff lieferte, der zudem, wie Patentblau, vollkommen alkaliecht war. Da derselbe von dem Krystallviolett sich nur durch eine zum Methankohlenstoff wahrscheinlich orthoständige Sulfogruppe unterschied, so konnte einzig diese und ihre Stellung die Ursache sowohl der blauen Nuance als der Alkaliechtheit sein.

Zur Prüfung wurde die Orthosulfosäure des Malachitgrüns, durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metanilsäure, Eliminierung der Amidogruppe und Oxydation der nun resultierenden Leukomalachitgrünorthosulfosäure zum Farbstoff dargestellt. Derselbe zeigte sich wiederum alkaliecht und von einer prachtvoll blaustichigen Nuance. Da nach diesem Verfahren nur die Ortho- oder Parasulfosäure des Malachitgrüns entstehen konnte, letztere aber bereits als grüner, unechter Farbstoff bekannt war, so musste sich also die Orthosulfosäure gebildet haben.

Es war somit bewiesen, dass Triphenylmethanfarbstoffe durch Sulfogruppen in Orthostellung zum Methankohlenstoff nicht nur in blaustichigere, sondern auch in alkaliechte Farbstoffe übergehen, sowie, dass die Rolle, welche in den Farbstoffen der Patentblaureihe den Metasubstituenten zukommt, einzig darin besteht, dass durch ihren bestimmenden Einfluss die Sulfo-Gruppe in die Orthostellung gewiesen wird, dass diese Metasubstituenten jedoch auf die Eigenschaften der Farbstoffe kaum einen Einfluss ausüben.

Um ein technisch wertvolles Resultat aus dieser Erkenntnis zu ziehen, galt es, ein Verfahren zur Darstellung der noch unbekanntenen Benzaldehydorthosulfosäure ausfindig zu machen.

Zuerst wurde versucht, in der Paranitrotoluolorthosulfosäure, die bekanntlich durch Alkalien in Azoxystilbendisulfosäure übergeführt wird, die intramolekulare Oxydation der Methylgruppe durch den Sauerstoff der Nitrogruppe in Schwefelsäure vor sich gehen zu lassen, unter Vermittlung eines passenden Sauerstoffüberträgers. Einen solchen fand ich im Schwefelsesquioxid S_2O_3 , auf dessen Zusatz (in Form einer Lösung von Schwefelblumen in rauchender Schwefelsäure) nicht nur die

Methylgruppe zur Aldehydgruppe sich oxydierte, sondern auch die Nitrogruppe gleichzeitig zur Amidgruppe reduciert wurde unter Bildung von Paraamidobenzaldehydorthosulfosäure.

Kontrollversuche führten dann zu dem überraschenden Ergebnis, dass auch eine alkalische Schwefellösung (durch Lösen von Schwefelblumen in Natronlauge bereitet) unter Bildung derselben Verbindung auf die Paranitrotoluolsulfosäure einwirkt, ja selbst Nitrotoluol mit einer solchen Lösung und etwas Alkohol gekocht, äusserst glatt neben Paratoluidin, Paraamidobenzaldehyd liefert.

Zur Darstellung blaugrüner Farbstoffe war die Paraamidobenzaldehyd-o-sulfosäure nicht zu gebrauchen, so lange es nicht gelang, die Amidgruppe zu entfernen. Die Eliminierung dieser letztern liess sich leider nicht in technisch befriedigender Weise ausführen, weshalb nach einer andern Darstellungsweise der gewünschten Benzaldehydorthosulfosäure gesucht wurde. Eine solche fand ich schliesslich, indem ich die von Strecker gefundene und in der Fettreihe so glatt verlaufende Umsetzung von Halogenderivaten mit neutralen Sulfiten auf die Orthohalogenderivate des Benzaldehyds übertrug.

Infolge der festern Bindung der Halogene in aromatischen Körpern, schien es bis jetzt, als ob in letztern nur bei Gegenwart von benachbarten Nitrogruppen ein Chloratom gegen die Sulfogruppe sich austauschen lässt; nun zeigte es sich, dass bei Erhöhung der Temperatur die Aldehydgruppe schon genügt, um orthoständiges Chlor reaktionsfähig zu machen.

Die Darstellung der Benzaldehydorthosulfosäure wird gegenwärtig im Grossen in der Weise ausgeführt, dass man Orthochlorbenzaldehyd mit einer neutralen Lösung von Natriumsulfit in einem Autoclaven zehn

Stunden auf 190—200° C. erhitzt. Nach vollendeter Umsetzung wird die erhaltene Lösung der Sulfosäure angesäuert und aufgekocht, um überschüssiges Sulfit zu zersetzen, worauf sie sofort zu Kondensationen verwendet werden kann.

Von den zahlreichen, mit Hilfe derselben erhältlichen, alkaliechten, blaugrünen Farbstoffen sei hier nur die dem gewöhnlichen Säuregrün entsprechende Kombination mit Aethylbenzylanilinsulfosäure erwähnt, die sich durch besonders reine Nuance und gutes Ausziehen der Farbbäder auszeichnet und unter dem Namen Erioglaucin nächstens im Handel erscheinen wird.

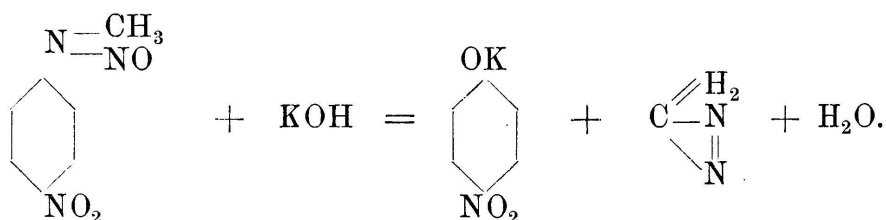
7. Herr Prof. Dr. Bosshard, Winterthur, spricht „Ueber Hirzels Ausfrierverfahren zur Gewinnung von Kochsalz aus Soolen.“ Mitteilungen über Versuche, welche mit diesem Verfahren (D. R. P. 73162 vom 28. IX. 1892) in der Saline Ryburg bei Rheinfelden angestellt worden sind. Bei Abkühlung gesättigter Soole auf — 16 bis 17° C. scheiden sich 10—12% des Kochsalzgehaltes derselben als beweglicher Krystallbrei $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Dieser Brei giebt beim Trocknen im Luftstrom sehr reines Kochsalz. Die Kühlung der Soole geschieht mittelst der Verdampferspiralen einer Kältemaschine. Wird letztere durch Wasserkraft betrieben, so ist die Möglichkeit gegeben, Salz ohne Anwendung von Kohlen herzustellen. Bei Anwendung einer Compounddampfmaschine lassen sich mit 1 kgr. Kohle 8,3 kgr. Salz herstellen.

Die kontinuierlich aus dem Apparat abfließende kalte Soole, die einen Teil ihres Salzgehaltes abgegeben hat, wird zum Vorkühlen der frisch zufließenden, gesättigten Soole benutzt und fließt dann in das Bohrloch zurück, wo sie sich wieder sättigt.

In der Diskussion sprechen die Herren Prof. Dr. Lunge, Zürich, und Prof. H. Goldschmidt, Amsterdam.

8. Herr Prof. Noeltling, Mühlhausen, macht zwei Mitteilungen:

a) „Eine Bildungsweise von Diazomethan.“ Ersetzt man Paranitromethyl-phenyl-nitros-Amin mit alkoholischem Kali, so erhält man das von v. Pechmann entdeckte Diazomethan



Die Methode eignet sich gut als Vorlesungsversuch und wird, wegen des billigen Preises des Ausgangsmaterials, sich vielleicht auch für die präparative Darstellung empfehlen.

b) „Ueber Indazolbildung.“ Die Diazoverbindungen substituierter Orthotoluidine geben in vielen Fällen beim Erhitzen mit Wasser nicht die entsprechenden substituierten Orthokresole, sondern entweder ein Gemisch von Indazolen und Kresolen, oder sogar auch Indazole allein. Je mehr die basische Eigenschaft der substituierten Orthotoluidine durch die Gegenwart saurer Gruppen, NO_2 , Br und, bis zu einem gewissen Grade auch SO_3H , abgeschwächt ist, desto mehr tritt die Indazolbildung in den Vordergrund.

In der Diskussion spricht Herr Dr. Schall, Zürich.

9. Mr. le Prof. Thomas-Mamert, Fribourg, donne deux notices:

a) Sur les formules des acides crotonique et isocrotonique.

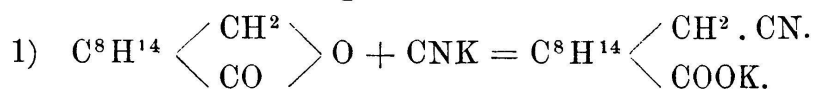
b) Des deux éthers β -chlorocrotoniques dérivés de l'éther acétyl-acétique, formulés par Fittig :



le premier seul fournit par l'ammoniaque alcoolique à froid l'aminocrotonate d'éthyle dérivé de l'éther acétylacétique. Or ce corps renferme certainement la double liaison en α - β . Il doit en être de même pour le chlorisocrotonate d'éthyle, et la formule de Tittig doit être repoussée. On doit alors admettre les formules de Wislicenus avec la double liaison en α - β , soit pour les acides β -chlorocrotoniques, soit pour les deux acides crotoniques.

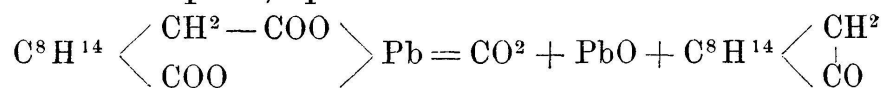
10. Monsieur le Prof. A. Haller, Nancy, expose

a) un résumé de ses dernières recherches sur „la fonction de l'acide camphorique“ et fait voir 1^o que vis-à-vis de l'isocyanate de phényle l'acide camphorique se comporte comme l'acide glutarique, c'est-à-dire qu'il se forme de la dianilide camphorique, tandis qu'avec l'acide succinique ou l'acide orthophtalique l'isocyanate donne les phényimides. — 2^o que l'anhydride camphorique fournit par réduction avec l'amalgame de sodium de la campholide qui, chauffée avec du cyanure de potassium, fournit de l'acide cyanocamphorique identique avec celui qui prend naissance quand on traite le camphre cyané par de la potasse caustique.



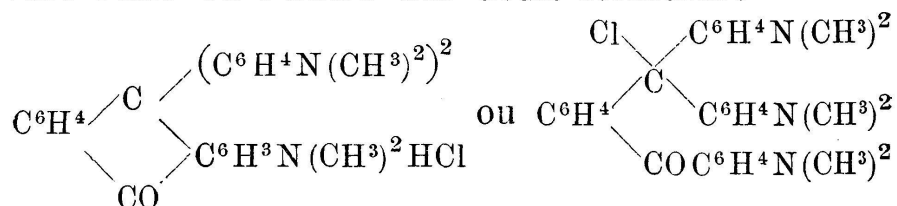
Cet acide fournit par saponification l'acide homo-

camphorique dont le sel de plomb donne naissance à du camphre, quand on le chauffe :



L'ensemble de ces expériences et celles déjà publiées par l'auteur semblent prouver que l'acide camphorique renferme les deux groupes C O O H en méta.

b) M. A. Haller présente encore en son nom et au nom de M. A. Guyot ses recherches „sur un vert obtenu en faisant agir le tetrachlorure de phtalyle sur la dimethylaniline“ en présence du chlorure d'aluminium. Les auteurs attribuent à ce vert l'une ou l'autre des deux formules :



et croient que c'est aussi ce produit qui paraît se former quand on traite la dimethylaniline par le chlorure de phtalyle en présence de chlorure de zinc.

11. Mr. le prof. A. Guntz, Nancy, parle „Sur quelques propriétés du lithium.“ Le lithium chauffé au rouge absorbe avec une très grande facilité l'Hydrogène. La combinaison se produit avec une vive incandescence en donnant un produit solide blanc cristallisé qui est l'Hydru de lithium de formule Li H. Chauffé avec de l'éthylène, le lithium donne du carbure de lithium et de l'hydru de. Le carbure de lithium se forme chaque fois qu'on chauffe fortement du lithium métallique avec du carbone soit libre soit combiné. Le lithium absorbe également l'azote à froid et à chaud ; cette propriété peut être utilisée pour montrer facilement l'argon dans l'azote de l'air.

Die Diskussion benutzt Herr Prof. Drechsel, Bern.

12. Herr Prof. v. Kostanecki, Bern, legt einen Versuch vor, organische Farbstoffe systematisch zu ordnen. Bei Zusammenstellung der Chromophore, die in den organischen Farbstoffen angenommen werden, ergibt sich, dass alle Chromophore doppelte Bindungen enthalten. Ordnet man nun die Chromophore nach den Elementen, zwischen welchen die doppelte Bindung sich findet, untereinander, so lassen sich die Farbstoffe nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Chromophore ordnen.

a) Farbstoffe mit einem Chromophor:

$C = C$ Dibiphenylenäther.

$C = O$ Oxyketone, Oxycumarine, Oxyxanthone, Oxyflavone.

$C = N$ Auramin, Thioflavin.

$N \begin{smallmatrix} \ll O \\ \ll O \end{smallmatrix}$ Nitrofarbstoffe.

$N = N$ Azofarbstoffe.

$N = \overset{\overset{O}{\parallel}}{N}$ Azoxyfarbstoffe.

b) Farbstoffe mit mehreren Chromophoren:

α. Chromophore streptostatisch (Farbstoffe vom Typus des Ketons):

$\begin{smallmatrix} C = C \\ C = O \end{smallmatrix}$ Ungesättigte Oxyketone, Indogenide, Oxindogenide.

$\begin{smallmatrix} C = O \\ C = O \end{smallmatrix}$ Oxydiketone, Oxydixanthone.

$\begin{smallmatrix} C = N \\ C = N \end{smallmatrix}$ Hydrazonfarbstoffe.

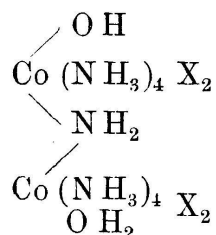
$\begin{smallmatrix} N = N \\ N = N \end{smallmatrix}$ Disazofarbstoffe.

CO
C=C Indigo.
CO

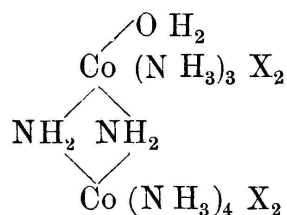
β. Chromophore cyclostatisch (Farbstoffe vom Typus des Chinons):

	$C = C$	$C = O$	
$C = O$	Aurine Benzeine Phtaleine	Oxychinone	$C = N$
$C = N$	Rosanilinfarbstoffe Pyrorine	Indophenole Nitrosophenole	Indamine Azine Safranine Induline

13. Herr Prof. Dr. A. Werner, Zürich, spricht über „Neue Kobaltiake“. Die weitere Untersuchung des Dichrochlorids hat ergeben, dass sich äusserst leicht Salze darstellen lassen, die sich vom Radikal $\left(\text{Co} \begin{matrix} \text{OH}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right)$ ableiten, so das Nitrat und das Bisulfat. Auch vom Diaquopraseochlorid wurden die entsprechenden Salze $\left(\text{Co} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{OH}_2 \end{matrix} \right) \text{NO}_3$ und $\left(\text{Co} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{OH}_2 \end{matrix} \right) \text{SO}_4\text{H}$ erhalten. Die Bestimmungen der Leitfähigkeiten haben mit obiger Annahme stimmende Resultate ergeben. Das Vortmann'sche Fuskosulfat ist ein Gemisch zweier Sulfate, eines grünen und eines roten. Die grünen Salze entsprechen folgender Konstitution



die roten dagegen wahrscheinlich der Formel



Von beiden leiten sich Nitritoreihen ab.

Schluss der Sitzung um 2⁵⁰.

E. Sektion für Mineralogie und Petrographie.

Sitzung, den 4. August 1896,
im Auditorium 16 d, Polytechnikum.

Einführende: Herr Prof. Dr. U. Grubenmann, Zürich.

» Dr. Leo Wehrli, Zürich.

Präsident: » Prof. Dr. L. Duparc, Genève.

Sekretäre: » J. Erb, Zürich.

» Em. Künzli, Zürich.

1. Herr Prof. Dr. H. Baumhauer, Freiburg (Schweiz), spricht über die Resultate seiner Untersuchung der Mineralien des Binnenthales, speciell des Jordanit, Dufrénoysit, Rathit und Binnit. Er fand, dass der Jordanit nicht, wie von vom Rath angenommen wurde, rhombisch, sondern monoklin krystallisiert und sich durch einen ausserordentlichen Flächenreichtum auszeichnet (bis jetzt wurden 105 Formen beobachtet). Die wiederholte, sehr charakteristische Zwillingsbildung nach $(10\bar{1})$ scheint nach den an einem vortrefflichen Krystall ange-