

Chemische Sektion

Autor(en): **[s.n.]**

Objektyp: **AssociationNews**

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

Band (Jahr): **95 (1912)**

PDF erstellt am: **11.07.2024**

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.

III

Chemische Sektion

zugleich Versammlung der Schweizerischen Chemischen
Gesellschaft.

Sitzung : Dienstag den 10. September 1912.

Präsident: Herr Prof. Fr. Fichter (Basel).

Sekretär: » Dr. J. Schmidlin (Zürich).

1. M. Ph.-A. GUYE (Genève) rend compte de divers travaux, effectués en 1910 dans son laboratoire, sur la *densité et la composition de l'air*, auxquels ont collaboré à des titres divers MM. J. KOVACS, E. WOURTZEL et H.-E. WATSON.

Une série de 30 déterminations de la densité de l'air de Genève, faites en février, mars et avril 1910 avec la collaboration de MM. Kovacs et Wourtzel, conduit à une valeur du poids du litre normal d'air $L = 1,2930$ gr., légèrement supérieure aux valeurs, 1,2928 gr. et 1,2927 gr., qui résultent des mesures antérieures de Rayleigh et de Leduc ; les moyennes journalières extrêmes sont comprises entre 1,29275 et 1,2933. Deux mesures récentes, faites à Genève par M. German, confirment les valeurs de 1910. En outre, les minima de densité observés en 1910 sont très voisins de maxima barométriques, résultat déjà observé en 1880-81 par M. Morley, à Cleveland (U. S. A.), pour la teneur en oxygène, et qui s'explique en admettant qu'il y a alors chute d'air des régions supérieures dans les régions inférieures de l'atmosphère.

En présence de ces faits, M. Guye a repris avec M. Watson l'étude théorique de la variation de la composition de l'air,

supposé tranquille, en fonction de l'altitude et de la température, jusqu'à l'altitude de 15 kilomètres ; la théorie indique des variations de composition beaucoup plus fortes que celles observées, ce qui doit être attribué au brassage de l'air à la surface de la terre, qui tend à remener une composition homogène. Néanmoins, pour préciser ce point, M. Guye a organisé des expéditions en vue de recueillir simultanément, à la même heure et de la même manière, le 19 mai 1910, de l'air à Genève (400 m. d'altitude), au Mont-Salève (1280 m.) et aux Rochers de Naye (2045 m.). M. Watson en a déterminé la teneur en oxygène par une méthode très exacte, élaborée par lui, et a trouvé des teneurs variables en oxygène ; 21,03, 20,94 et 21,02 volumes sur 100 volumes d'air ; à Genève même, les 19 mai et 11 et 12 juillet 1910, M. Watson a trouvé des variations du même ordre. Il est à remarquer que le plus grand écart constaté par M. Watson, soit 0,09, correspond à celui observé au cours des séries d'analyses antérieures faites par Bunsen, Regnault et Morley.

M. Guye fait aussi remarquer que les limites entre lesquelles oscille la densité sont beaucoup plus étendues que celles que l'on devrait trouver si ces variations de densité dépendaient seulement des variations dans la teneur en oxygène. Il a donc cru bien faire de revoir de plus près les observations antérieures d'autres expérimentateurs modernes ; des renseignements qu'il doit à l'obligeance de Lord Rayleigh, il résulte que les minima de densité de l'air constatés par ce dernier correspondent bien à des maxima barométriques, comme à Genève ; d'autre part, M. A. Jaquerod lui a signalé qu'en élaborant sa méthode pour la mesure des densités des gaz, basée sur le principe d'Archimède, il n'était pas parvenu à calibrer exactement le flotteur en prenant l'air comme gaz de référence ; on trouvait entre les diverses déterminations des différences beaucoup plus grandes que celles correspondant aux variations admises de teneur en oxygène. C'est là une confirmation assez importante des faits observés à Genève.

De leur discussion, M. Guye conclut qu'il faut reprendre l'étude de l'air et rechercher, en particulier si celui-ci ne con-

tient pas, dans les périodes de haute pression, quelques gaz très légers provenant des régions supérieures de l'atmosphère ; les éléments hypothétiques coronium, nébulium et protofluor, dont les poids atomiques, d'après M. J.-W. Nicholson, seraient voisins de 0,5, 1,6 et 2,4, constitueraient certainement des gaz très légers, et pourraient en effet ne se trouver que dans les régions supérieures de l'atmosphère et ne parvenir à la surface de la terre que dans les périodes de maxima barométriques. Cette hypothèse, ainsi que d'autres qui se présentent à l'esprit, seront examinées de plus près lorsque de nouvelles expériences, actuellement projetées, auront été faites dans le sens qui vient d'être indiqué.

2. Georges BAUME et Mario BASADONNA (Genève). — *Recherches sur la cémentation par les gaz.*

Après avoir rappelé l'importance qu'a prise le problème de la cémentation par suite des progrès récents de la construction métallique, et le rôle que jouent les gaz carbonés dans ce phénomène, dont ils sont les véritables agents — ainsi que l'établissent les travaux classiques de Charpy, Guillet, etc. —, M. Baume rend compte des premières recherches qu'il a entreprises, en collaboration avec M. le D^r Basadonna, sur la cémentation du fer pur¹ par les gaz et les systèmes gazeux.

Les expériences de Charpy, Schenck, Giolitti et ses élèves, etc., ainsi que les études de A. Portevin², montrent l'importance que présentent la nature chimique et le mode d'action du ciment gazeux sur le résultat final de la cémentation. Après avoir indiqué les divers facteurs dont dépend le phénomène, l'auteur signale les différentes formes que peut prendre la courbe de pénétration du carbone dans le métal selon la vitesse (et la limite) de dissociation du gaz étudié ; l'ensemble des résultats obtenus, soit avec l'oxyde de carbone à différentes températures, soit avec les gaz CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2N_2 ,

¹ Le fer électrolytique pur dont nous avons fait usage, nous a été gracieusement remis par Mr le D^r Honegger, que nous remercions sincèrement de sa grande aimabilité.

² Cf. A. Portevin, *Revue de Métallurgie*, t. VII, p. 859 (1910).

gaz d'éclairage¹, à la température de 875°, légèrement supérieure à la température de transformation du fer, permet de retrouver expérimentalement les divers types de courbes qu'il est possible d'imaginer :

1° Si la vitesse d'apport du carbone est très lente, la courbe devient sensiblement une droite à pente d'autant plus faible que la vitesse de pénétration, qui croît avec la température, est plus grande ; tel est le cas de la plupart des gaz carburants employés. L'auteur rappelle à ce propos les résultats que donne la dissociation de l'oxyde de carbone, dont une masse déterminée fournit des quantités de carbone d'autant plus petites que la température est plus élevée : l'expérience² prouve que la profondeur de cémentation croît avec la température, mais que la *teneur totale* en carbone de la couche cémentée diminue dans les mêmes conditions.

2° Si la vitesse de dépôt du carbone est, au contraire, très grande, celui-ci peut se déposer dans certains cas sur le métal ; la variation de la teneur en carbone est alors plus rapide, et la courbe de pénétration peut présenter parfois un point d'inflexion dont la tangente se rapproche plus ou moins de la verticale, ce qui conduit à des variations brusques de la composition de la couche cémentée : les avaries des pièces cémentées n'ont souvent pas d'autre origine. Tel est le cas de l'acétylène, qui donne des courbes de pénétration présentant un point d'inflexion extrêmement net, dans les conditions des expériences de MM. Baume et Basadonna.

L'auteur indique, en terminant, les résultats curieux auxquels conduit la cémentation par le cyanogène, et rappelle qu'une note sommaire, relative à ces divers essais, a paru récemment dans ce recueil ; on y trouvera plusieurs photographes s'y rapportant³. L'état actuel des recherches permet d'espérer que la publication d'un mémoire détaillé sur l'ensem-

¹ Tous ces gaz, sauf le gaz d'éclairage, ont été amenés à un grand état de pureté par les méthodes modernes de liquéfaction et fractionnements successifs.

² Ces résultats ont été obtenus par l'analyse métallographique.

³ G. Baume et M. Basadonna, *Arch. des Sc. phys. et nat.*, Genève, septembre 1912.

ble du problème pourra être faite dans un avenir assez rapproché, tant au point de vue du phénomène de la cémentation elle-même que des équilibres qui en sont l'origine.

3. Prof. Dr. Eduard SCHÆR (Strassburg i. E.) *Beobachtungen über chemischen Blutnachweis.*

Der Vortragende weist zunächst darauf hin, dass bei dem Nachweise von Blut, resp. Blutfarbstoff in vielen Fällen, namentlich wenn es sich um sehr kleine Mengen oder um starke Verunreinigungen des Blutes mit fremden Materien handelt, neben der spektroskop. Untersuchung und der bekannten Herstellung der sog. Häminkristalle nach Teichmann noch anderweitige Methoden des Nachweises durch gewisse chemische Reaktionen in hohem Grade wünschenswert sein können. Es gilt dies sowohl bei der Identifizierung von Blutflecken, als bei dem Blutnachweise in Sekreten und Exkreten wie Harn, Faeces u.s.w.

Im Laufe der letzten 50—60 Jahre sind zu diesem Zwecke eine Anzahl von Methoden aufgefunden und empfohlen worden, unter denen vom Vortragenden fünf verschiedene Reaktionen kurz besprochen und mit einigen kritischen Bemerkungen begleitet werden.

Diese Reaktionen zeichnen sich, wie kurz ausgeführt wurde, ungeachtet verschiedener Empfindlichkeit durch vollständigste Korrelation aus, da sie sämtlich auf der Bildung gefärbter Oxydationsprodukte unter der Einwirkung des durch Blutfarbstoff aktivierten Hydroperoxydes beruhen und abgesehen von der Verschiedenheit der verwendeten oxydablen Substanzen unter sonst gleichen Umständen in gleicher Weise auftreten.

Die älteste dieser Blutnachweisungsmethoden ist die als *Van Deen-Schönbein'sche* Reaktion bekannte Blaufärbung des *Guajakharzes*, bei der ursprünglich als oxydierendes Agens insoliertes Terpentinöl, später die sog. Hünefeld'sche Lösung verwendet wurde, welche vorteilhaft durch eine analog zusammengesetzte Hydroperoxyd-Lösung ersetzt werden kann, ebenso wie auch das Guajakharz sich durch die empfindliche Guajakonsäure ersetzen lässt. Etwas neueren Datums ist die zuerst von *Klunge* beobachtete, später von dem Verfasser weiter bearbeitete

Aloin-Reaktion, bei der ein intensiv himbeerrot gefärbtes Oxydationsprodukt des Aloins bzw. des Isobarbaloins entsteht; sodann die von *Adler* empfohlene *Benzidin-Reaktion* mit grünblauem Oxydationsprodukt, ferner die von *Adler* und von *Fürth* beschriebene Methode mit *Leukomalachitgrün*, bei der durch Oxydation das intensiv färbende Malachitgrün entsteht, endlich die von dem Vortragenden unlängst beschriebene *Hydrocoerulignon*-Probe, welche auf der Oxydation dieser letztern Verbindung zu purpurrot gefärbtem Coerulignon beruht.

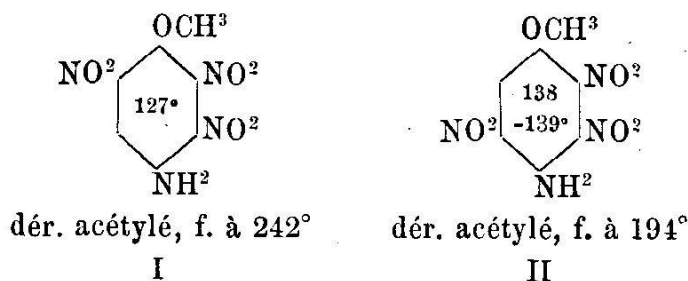
Als bemerkenswerte Tatsache ist die einer neuen Mitteilung von *Fürth's* zu entnehmende Beobachtung zu erwähnen, wonach selbst kleine Mengen von Pyridin, wenn dasselbe als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel des Blutfarbstoffes verwendet oder bei der Reaktion der bluthaltigen Flüssigkeit zugesetzt wird, die Leukomalachitgrün-Reaktion in erheblichem Maasse verstärkt. Dies gilt nach Beobachtungen des Vortragenden auch für die Guajakblau- und Benzidinblau-Reaktion, in geringerem Grade für die Aloinrot- und Coerulignonprobe.

Der zweite von dem Vortragenden berührte Gegenstand betrifft die Aufschliessung und Auflösung auf Leinwand oder auf Textilstoffen und anderweitigen Substraten befindlichen Blutflecken nach der schon mehrfach veröffentlichten, aber vielleicht noch ungenügend bekannten Methode der Behandlung der Blutflecken mit konzentrierter (75—80 prozentiger), wässriger *Chloralhydratlösung* (bei sehr alten Flecken nach vorheriger Befeuchtung mit stärkerer Essigsäure). Es gelingt auf diese Weise, selbst sehr alte Blutflecken restlos in Lösung zu bringen, was der Vortragende durch Vorweisung einiger Leinwandstücke illustriert, deren dunkel-rotbraune Blutfärbung durch Behandlung mit Chloralhydrat bis auf einen schwachen, bräunlich-grauen Schatten verschwunden ist.

Schliesslich behandelt der Vortragende noch in Kürze die aus der Litteratur genügend bekannten Fehlerquellen der auf Oxydations-Erscheinungen beruhenden Blutreaktionen und die zur Vermeidung von Irrtümern zu verwendenden Cautelen.

4. D^r Frédéric REVERDIN (Genève). — *Sur les deux trinitro-p-anisidines isomères et sur une trinitro-p-phénétidine.*

Les deux trinitro-p-anisidines isomères, théoriquement possibles,



sont connues; la première a été préparée par l'auteur lui-même en 1909, et la seconde par Meldola et Kuntzen en 1910.

M. Reverdin parle des travaux qui ont été faits et publiés en partie déjà, pour établir leur constitution, des réactions qui sont en leur faveur et de celles qui ont pu laisser quelques doutes; il a entrepris des recherches pour apporter une nouvelle preuve directe de la constitution de la trinitro-p-anisidine, f. à 127° en particulier, en la transformant en un dérivé connu.

Les trinitro-p-anisidines sont particulièrement intéressantes à étudier, car elles renferment un groupe « nitro » mobile (en 3), elles peuvent conduire à un grand nombre de dérivés dont il sera bon de connaître les caractères et qui seront utiles pour des identifications et des déterminations de constitution.

L'étude un peu complète de la *trinitro-2-3-6-p-anisidine* a été plus ou moins entravée jusqu'ici par le fait que son mode de préparation laissait beaucoup à désirer au point de vue du rendement. L'auteur a donc commencé par étudier cette question, avec la collaboration de M. DE LUC, et les recherches ont conduit à un procédé qui, sans être complètement satisfaisant, constitue cependant un progrès sensible, puisqu'il permet d'obtenir environ 40% du rendement théorique. Il consiste à nitrer la toluène-sulfonyl-p-anisidine en deux phases : 1° en solution acétique et à 20-30° par l'acide nitrique de D = 1.52 et 2° à 70° environ par l'acide nitrique de D = 1.4.

Parmi les nouveaux dérivés de la trinitro-p-anisidine, f. à 127°, l'auteur a préparé dernièrement par substitution du groupe

« nitro » mobile : l'éther phénylique de la dinitro-2-6-p-anisidine, l'amino-3-dinitro-2-6-p-anisidine ainsi que son dérivé acétylé, etc.

Des recherches parallèles ont été faites dans la série de la p-phénétidine, avec la collaboration de M. FÜRSTENBERG. On a obtenu par un procédé analogue, en partant de la toluène sulfonyl-p-phénétidine et dans des conditions qui paraissent au premier abord plus avantageuses, une trinitro-p-phénétidine qui possède des caractères très semblables à ceux de la trinitro-2-3-6-p-anisidine.

Elle cristallise en belles aiguilles rouges, f. à 124-125°, son dérivé acétylé en aiguilles blanches, f. à 241-245°.

Cette nouvelle combinaison renferme, de même que la trinitro-anisidine un groupe « nitro » mobile, ce qui a permis, en admettant la même constitution, d'obtenir les dérivés suivants : méthylamino-3-dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 169-170°; hydroxy-3-dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 167°; éther phénylique-3- de la dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 151°; amino-3-dinitro-2-6-p-phénétidine, f. à 243-246°, etc.

Les auteurs se réservent de poursuivre les recherches dont il vient d'être question.

5. E. BRINER et E. DURAND (Genève). — *Formation des acides nitreux et nitrique à partir des oxydes d'azote et de l'eau.*

Plusieurs expérimentateurs ont déjà étudié ces systèmes, mais en opérant sur des solutions relativement diluées ou à des pressions d'oxyde d'azote ne dépassant pas 1 atm. Ces essais ont montré que la réaction :



est réversible, d'où :

$$\text{const.} = \frac{C^3_{\text{NO}_2\text{H}}}{C^2_{\text{NO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{NO}_3\text{H}}} \quad 1)$$

En étudiant ce problème dans toute sa généralité, c'est-à-dire en opérant également sur des solutions concentrées et à des pressions plus élevées que 1 atm., les auteurs ont été ame-

nés, pour expliquer les résultats obtenus, à formuler les suppositions suivantes, qui d'ailleurs sont confirmées par de nombreux faits : dans tous ces systèmes, le corps qui est l'origine des teintes vertes ou bleues est l'oxyde N_2O_3 , lequel à l'état liquide possède une coloration bleue très foncée. Mis en présence de l'eau, il y est soluble et réagit suivant :



d'où :

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H}}{C_{N_2O_3} \cdot C_{H_2O}} \quad 2)$$

Dans la phase aqueuse il y a donc N_2O_3 libre coloré en présence de NO_2H incolore. Lorsque la concentration de N_2O_3 atteint la limite de solubilité, il y a séparation d'une phase N_2O_3 liquide. N_2O_3 se comporte donc à l'égard de l'eau comme SO_2 ou CO_2 , à la seule différence qu'à l'état gazeux N_2O_3 se dissocie en oxyde et peroxyde. En combinant les relations 1) et 2) on arrive à :

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H} \cdot C^4_{NO}}{C_{H_2O} \cdot C^3_{N_2O_3}},$$

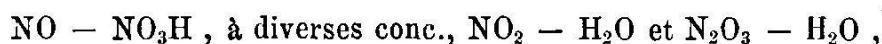
ou puisque la pression de NO est proportionnelle à C_{NO}

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H} \cdot P^4_{NO}}{C_{H_2O} \cdot C^3_{N_2O_3}}$$

ou encore si N_2O_3 forme une nouvelle phase à l'état pur :

$$\text{const.} = \frac{C^2_{NO_2H} \cdot P^4_{NO}}{C_{H_2O}}$$

Ces relations permettent d'interpréter très facilement les phénomènes qui se manifestent dans les systèmes :



soit les variations des concentrations des différents constituants, les changements de teintes et les apparitions de phases nouvelles.

Si l'on opère sur de l'acide nitrique pur ou très concentré, il faut envisager en outre les deux relations :



qui expliquent les processus (formation d'une phase NO_2) dans les systèmes :



Au point de vue de la loi de phases, ces systèmes comportent trois constituants indépendants.

D'autres gaz liquéfiés (NOCl) ou d'autres corps liquides aux température et pression ordinaires (SO_2Cl_2 , SOCl_2 , etc.) donnent également lieu avec l'eau à des réactions équilibrées, qui feront l'objet de recherches ultérieures.

6. Fritz EPHRAIM (Bern). *Ueber die thermische Dissociation von Einlagerungsverbindungen.*

Es wurde eine Anzahl von Druck-Temperaturkurven von Verbindungen des Typus $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$ aufgenommen und aus diesen nach der Formel

$$Q = \frac{2T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{p^1}{p^2}$$

die Bildungswärme berechnet. Die so erhaltenen Zahlen für die Bildungswärme sind in befriedigender Uebereinstimmung mit denjenigen, die sich nach der Formel

$$\log p = - \frac{Q}{4,571T} + 1,75 \log T + 3,3$$

ermitteln lassen, letztere Formel besteht aber nur dann zu Recht, wenn die Dissociation nach dem Schema $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}_2 + \text{NH}_3$ verläuft, nicht aber etwa nach dem Schema $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2 + 2\text{NH}_3$. Es geht also hieraus hervor, dass die Hexammine primär stets in Pentammine übergehen und da die Kurven der niederen Ammine denen der Hexammine analog sind, so ist zu schliessen, dass ein allmählicher Abbau durch Fortnahme je eines Ammoniakmoleküls möglich ist, dass also alle stöchiometrisch denkbaren Ammine von $(\text{NH}_3)_1$ bis $(\text{NH}_3)_6$ auch wirklich, wenn auch nur vorübergehend, existieren.

Dies steht im Widerspruch mit den bei den Hydraten gesam-

melten Erfahrungen, denn es existieren durchaus nicht alle stöchiometrisch denkbaren Hydrate. Auch unterscheiden sich die Dampfdruckkurven der Hydrate von denen der Ammoniakate dadurch, dass sie Knickpunkte aufweisen, dass also die Hydrate nur beschränkte Existenzgebiete besitzen, während die Ammoniakatkurven stetig verlaufen. Der Grund dieses Unterschieds ist der, dass beim Zerfall des Hydrates ausser dem Bodenkörper noch eine gesättigte Lösung entsteht, während beim Zerfall des Ammoniakates nur der feste Bodenkörper zurückbleibt, das Ammoniak aber entweicht. In der aus $M(H_2O)_6X_2$ entstehenden Lösung können aber verschiedene Systeme vorhanden sein, z. B. $M(H_2O)_5X_2 + 1M_2O$ oder $M(H_2O)_4X_2 + 2H_2O$ oder $M(H_2O)_3X_2 + 3H_2O$ u.s.w. und es wird ein Hydrat nur dann in Erscheinung treten können, wenn es unter den gegebenen Umständen eine genügend kleine Löslichkeit besitzt. So ist die Frage nach der Existenzfähigkeit der Hydrate eine Frage nach ihrer Löslichkeit.

7. Erwin Ott. *Ueber symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride.*

Die Frage nach der Konstitution des Succinyl- und Phtalylchlorids ist trotz zahlreicher, bis in die neueste Literatur sich erstreckender Untersuchungen noch nicht völlig aufgeklärt, wenn auch besonders durch die neueren Arbeiten über das Phtalylchlorid die Annahme der asymmetrischen Formel immer unwahrscheinlicher geworden ist. Sämtliche Beweise von V. Auger für die Laktonformel des Succinylchlorids sind schon 1897 von Vorländer als unzureichend erklärt worden, und es erschien daher wünschenswert, zunächst an möglichst günstigen Fällen die Möglichkeit des Vorkommens asymmetrischer Dicarbonsäurechloride zu prüfen. Als solche wurden die Chloride von Maleinsäuren gewählt, da mit der Einführung einer Aethylenbindung aus stereochemischen Gründen gegenüber dem Succinylchlorid eine Steigerung der Beständigkeit des γ Laktonrings zu erwarten war.

Als zweckmässigste Darstellungsmethode für die Maleinsäurechloride wurde die Umlagerung der entsprechenden Fumar-

säurechloride durch Aluminiumchlorid angewandt. Diese Darstellungsmethode beweist aufs neue die Unbrauchbarkeit der Aluminiumchloridsynthesen für Konstitutionsermittlungen, worauf schon Vorländer bei der Kritik der Beweise Auger's, deren wichtigster auf der Reaktion des Succinylchlorids mit Benzol nach Friedel und Crafts beruht, hingewiesen hat.

Die Annahme der asymmetrischen Konstitution der Maleinsäurechloride wird durch folgende Gründe gestützt :

1. Während fumaroide Chloride gegenüber Alkoholen und primären Basen auch in sehr starker Verdünnung mit sehr grosser, nicht mehr messbarer Geschwindigkeit reagieren, zeigen die maleinoiden Chloride dabei starke Verzögerungen. Der Grund dafür ist in dem Fehlen der Halogenacylgruppen, die bei normal gebauten Dicarbonsäurechloriden infolge der Additionsfähigkeit der Carbonyle den schnellen Austausch der Chloratome ermöglichen, zu suchen.

2. Die Molekularvolumina der Fumarsäurechloride sind um den von der Theorie verlangten Betrag grösser als die der entsprechenden Maleinsäurechloride, während die Annahme von nur durch cis-trans Isomerie unterschiedenen Formeln gleiche Molekularvolumina verlangt.

Diese Ergebnisse wurden auf den Fall des Succinyl- und Phtalylchlorids angewandt. Beim Phtalylchlorid bestätigten beide Methoden die ausschliesslich symmetrische Formel und ergänzen daher die von Brühl auf die Molekularrefraktion und die von Scheiber auf die Bestimmung des Absorptionsvermögens für ultraviolettes Licht gegründeten Beweise. Beim Succinylchlorid konnte nur auf Grund des Molekularvolumens auf ein teilweises Vorkommen der Laktonformel geschlossen werden, die grosse Reaktionsfähigkeit des Chlorids beweist dagegen die sehr geringe Beständigkeit der asymmetrischen Form.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Succinylchlorid wurde dementsprechend kein neues Chlorid erhalten, das Phtalylchlorid dagegen lieferte dabei ein zweites *o*-Phtalylchlorid, für welches auf Grund der charakteristischen Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit die asymmetrische Formel anzunehmen ist.

Bezüglich weiterer bei dem besonders eingehend untersuchten Chlormaleïnsäurechlorid vorhandener physikalischer und chemischer Eigenschaften, die eine weitere Stütze für die bei Maleïnsäurechloriden angenommene Laktonformel bilden, sei auf die in Lieb. Ann., Bd. 392, 245 (1912) erschienene Originalarbeit hingewiesen.

8. J. SCHMIDLIN (Zurich). — *Sur le tribiphénylméthyle.*

Le tribiphénylméthyle, découvert par Schlenk, est un mélange de deux corps isomères, l'un de couleur rouge, l'autre de couleur bleue. Les observations de Schlenk permettent déjà de s'en assurer. La solution du chlorure de tribiphénylméthyle dans le benzène, chauffée avec du cuivre en poudre, prend d'abord une teinte bleu-vert, puis elle se colore en rouge-violet, pour devenir enfin d'un violet presque noir.

A ces deux méthyles de couleur différente correspondent deux carbinols et deux chlorures, qui donnent cependant en solution acétique-sulfurique des spectres d'absorption identiques. Les deux méthyles possèdent des poids moléculaires qui correspondent au radical tribiphénylméthyle, ce qui confirme pleinement les expériences de Schlenk.

Les rendements dans la préparation du tribiphénylcarbinol, très faibles jusqu'ici, sont devenus presque quantitatifs. Les seuls produits secondaires qu'on y retrouve toujours sont deux hydrocarbures nouveaux : le dibiphényle et le tribiphénylméthane. Ce dernier se forme sous l'action réductrice des grandes quantités d'acide iodhydrique qui sont mises en liberté et proviennent du magnésium activé par l'iode.

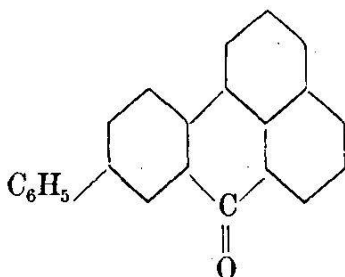
Un intérêt particulier s'attache à la propriété que possèdent l'iodure et le bromure de biphénylmagnésium, d'émettre au contact de l'air une lumière bleuâtre très intense. Les magnésiens des iodure et bromure de phényle, du bromure de naphthyle, de l'iodure d'éthyle, du chlorure de benzyle et du chlorure de triphénylméthyle, ne présentent aucunement ce phénomène.

9. J. SCHMIDLIN et A. GARCIA-BANUS (Zurich). — 1° *Sur le phényl-biphényl-naphtyl-méthyle.*

Le chlorure de l'acide α -napthoïque et le biphényle ont fourni, par l'action du chlorure d'aluminium, la *p*-phényl- α -naphtyl-cétone ; celle-ci, traitée par l'iodure de phénylmagnésium, a conduit au phényl-biphényl-naphtyl-carbinol. Le dédoublement de ce carbinol en ses deux modifications optiques présente un grand intérêt, non seulement à cause du méthyle brun que l'on peut obtenir, mais aussi à cause des réactions de substitution, qui ont lieu dans la série des triarylcabinols avec une facilité particulière.

L'union du radical phényl-biphényl-naphtyl-méthyle avec des corps actifs se fait très difficilement. Il est impossible d'obtenir un éther avec l'alcool menthylique, mais nous avons pu en préparer un avec l'alcool amylique et nous espérons pouvoir le dédoubler.

La biphényl-naphtyl-cétone, traitée par le chlorure d'aluminium, nous a fourni la phényl-benzanthrone,



qui forme des cristaux jaune d'or comme sa substance mère.

2° *Réduction des alcools aromatiques au moyen des alcools aliphatiques.*

Le triphénylméthane et ses analogues se préparent le plus facilement par l'action de l'alcool éthylique ou méthylique sur la solution des carbinols ou de leurs chlorures dans l'acide sulfurique concentré. On peut préparer ainsi le tribiphénylméthane et le diphénylméthane en partant du benzhydrol. La réduction ne se fait pas dans tous les cas, car il se produit souvent, soit une perte d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique, soit d'autres transformations plus compliquées, comme dans le

cas de l'alcool benzylique. L'hydrate de toluylène ne fournit que du stilbène.

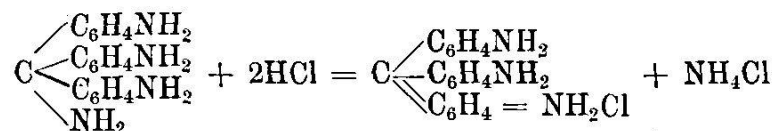
Cette nouvelle réaction rappelle les expériences antérieures de M. Fosse, qui a réduit les xanthydrols par l'alcool et l'acide bromhydrique. Mais ce dernier procédé ne s'applique, comme M. Fosse l'a démontré, qu'aux xanthydrols, ce qui l'avait conduit à admettre une action de l'oxygène du noyau ; celui-ci formerait des sels d'oxonium d'où résulterait le pouvoir oxydant du produit. Notre réaction démontre maintenant que les carbinols aromatiques secondaires et tertiaires jouissent de la même propriété oxydante vis-à-vis des alcools, si l'on emploie le dissolvant convenable, qui est l'acide sulfurique.

10. E. NOELTING et J. SAAS (Mulhouse). — *Sur les bases des colorants triphénylméthaniques.*

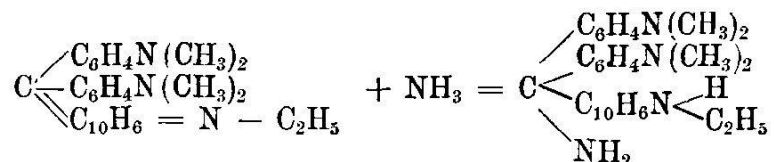
Si l'on traite les colorants triphénylméthaniques par les alcalis caustiques, on obtient d'abord une solution colorée dans laquelle est contenue la base ammonium. Peu à peu cette solution se décolore et il se précipite la base carbinol incolore, ou, dans certains cas, une base imide fortement colorée, par exemple dans le cas du Bleu Victoria. Avec l'ammoniaque, le phénomène est analogue et la décoloration et la précipitation ont lieu bien plus rapidement. Pour le Bleu Victoria B, le Bleu de Nuit et quelques autres colorants, le précipité coloré est également la base imide, mais dans le cas de la Fuchsine, du Violet cristallisé, du Violet éthylique, du Naphtobleu, du Vert Malachite, les précipités blancs ne sont pas les carbinols, mais les carbinolamines, pour la fuchsine par exemple :



Toutes ces bases sont bien cristallisées et faciles à purifier. Dans les acides dilués elles se dissolvent d'abord sans coloration, mais si l'on chauffe, il y a élimination d'ammoniaque et formation du sel coloré.



Avec le Bleu Victoria R et le dérivé méthylé correspondant, il y a d'abord précipitation de la base imide, mais celle-ci, chauffée pendant quelque temps avec l'ammoniaque, se transforme en carbinolamine.



Avec le Bleu Victoria B et le Bleu de Nuit, la transformation en carbinolamine n'a jusqu'à présent pas pu être réalisée.

11. J.-G. ANDEER (Furna). *Das Resorcin und seine synthetischen Farbstoffpräparate als epileptogene Substanzen.*

Im Jahre 1877 bei Gelegenheit der Schweiz. naturforschenden Gesellschafts-Versammlung in Bern, empfahl ich dem ärztl. Publikum der mediz. Sektion derselben, das pharmakologisch noch ganz unbekanntes Resorcin als « *Antisepticum und Haemostaticum* » mit begleitender Demonstration von Präparaten. Ein paar Jahre später veröffentlichte ich unter dem Titel: « Einleitende Studien über das Resorcin zur Einführung desselben in die Medizin », in einer 85 Druckseiten umfassenden Monographie meine weiteren physiologischen Laboratoriums experimente über das Resorcinum medicinale der Pharmacopoe. Das übereinstimmende Endergebnis aller an vielen Tieren vorgenommenen Versuche zeigte dabei, dass das Resorcin in übermässiger, hypertherapeutischer Gabe den Versuchsthiere verabreicht, zuerst rauschähnliche Symptome, wie nach einer akuten Alkoholvergiftung verursache, hierauf zitternd klonische, dann stockend tonische und später beide Formen der abwechselnd stürmischen Krämpfe auslöse und zwar oft auch mit gleichzeitiger Schaumbildung im Munde und mit wiederholtem, eigentümlichen Schrei, den ich « *cri épileptique* » nennen möchte. Am prägnantesten fand ich dieses Symptomen-

complexbild bei Hunden und Katzen bei Resorcinvergiftung (Resorcinismus acutus) welches täuschend ähnlich der Epilepsie glich, die ich bei beiden zufällig ein paar Mal genau zu beobachten Gelegenheit hatte. Genau dieselbe Beobachtung wurde auch von meiner Umgebung bei meinem Autoexperiment mit Resorcin in über mässiger Gabe genommen, gemacht, (dessen genaue Beschreibung in meiner oben erwähnten Broschüre) die Vergiftung glich damals einem akuten Resorcinismus mit spontanen epileptischen Anfällen « cri epileptique », Salivationsschaum am Munde, dem einst ein einstiger Schulfreund von mir wiederholt ausgesetzt war bei äusserer Anwendung des Mittels. Für die Erzeugung epileptiformer. Anfälle fehlten immer die beiden letzteren Symptome nämlich das Geschrei und die Salivation, welche für die ächte genuine innere oder spontane Epilepsie charakteristisch sind, wie das Fehlen derselben bei äusserer Anwendung des Resorcins.

Im Hinblick auf diese zahlreichen experimentellen Præmissen und Tatsachen des neuen chemischen Agens der künstlich hervorgerufenen Epilèpsie, kam ich auch auf den Gedanken, *vergleichsweise* bei mehreren Hunden verschiedenen Alters, differenter Grösse und Stärke, mit den in den chemischen Fabriken künstlich dargestellten Resorcinfarbstoffen (Farbasen) in Form *endoperitonealer* Einspritzungen zu wiederholen und das Endergebnis derselben ergab die nämlichen Symptome des akuten Resorcinismus (akute Resorcinepilepsie) wenn auch langsamer und in weniger intensiver und potenziertes Form aber sie führten doch schliesslich zum Tode des Tieres, ein Vorkommnis, an welches bis jetzt niemand gedacht hatte und mir selber sehr befremdend vorkam aus vielen Gründen.

Nachdem ich durch soviele Versuche bewiesen habe, dass man durch *chemische* Agentien derivate der Dioxybenzole beziehungsweise des Resorcins und sogar durch seine synthetischen Farbstoffe (Basenchromogene) die künstliche Epilepsie in optima Forma hervorrufen könne und dieselbe mithin einzig und allein als das Ergebnis des übermässigen oder hypertherapeutischen Diphenolismus resp. des akuten Resorcinismus zu interpretieren sei, so wird es auch meine Pflicht und mein Vor-

recht sein, durch passende chemisch-physiologische und pathologische Versuche die wahre Entstehung der sog. genuinen, resp. *spontanen* Epilepsie wie die Genese der artifiziellen zu beweisen und hoffe später darüber passende diesbezügliche Mitteilungen dem ärztlichen Publikum machen zu können.

12. Fr. FICHTER (Basel). *Elektrolytische Oxydation der Alkohole in ammoniakalischer Lösung.*

Oxydiert man 5 gr Aethylalkohol in 100 cm³ einer kaltgesättigten Lösung von gewöhnlichem käuflichem Ammoniumcarbonat an einer Platinanode mit 10 Ampère-Stunden und mit einer Stromdichte, die 0.01 bis höchstens 0.02 A qcm beträgt, so bleibt beim Eindampfen eine Mischung von Ammoniumnitrat und Acetamidinnitrat, $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HNO}_3$ zurück, aus welcher durch wiederholtes Abdampfen mit Baryumcarbonat das Acetamidinnitrat, im günstigsten Fall 2 gr, rein isoliert werden kann. Seine Bildung erklärt sich folgendermassen. Der Aethylalkohol wird in normaler Reaktion zunächst zu Aldehyd oxydiert, aus welchem unter der Einwirkung des Ammoniaks der Lösung Aldehydammoniak entsteht. In der Tat kann man auch von Aldehydammoniak ausgehen und dadurch etwas bessere Ausbeuten an Acetamidinnitrat erzielen.

Dass der Aldehydammoniak eine Rolle als Zwischenprodukt spielt, ist ferner daraus zu ersehen, dass nur die nächsten Homologen des Aethylalkohols, *n*-Propylalkohol und *n*-Butylalkohol, bei der elektrolytischen Oxydation die entsprechenden Amidinnitrate liefern, während in allen den Fällen, wo anders als nach der einfachen Additionsformel zusammengesetzte Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Ammoniak auftreten, die Reaktion versagt. Bei der elektrolytischen Oxydation unter den angeführten Bedingungen wird ein Teil des Stromes zur Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure bzw. Ammoniumnitrat verbraucht. Da Acetamidin eine stärkere Base ist als Ammoniak, so findet man es nach dem Abdampfen als Nitrat vor, das auch die wiederholte Behandlung mit Baryumcarbonat ohne wesentliche Zersetzung erträgt. Sorgt man durch *vorhe-*

rigen Zusatz von Ammoniumnitrat dafür, dass das Acetamidin als Salz in der Lösung auftritt, so kann man auch mit rein chemischen Oxydationsmitteln von Alkohol $[C_a (M_u O_4)_2]$ oder von Aldehydammoniak $[(NH_4)_2 S_2 O_8]$ ausgehend in ammoniakalischer Lösung die Reaktion durchführen.

Der Aldehydammoniak wird offenbar zu Acetamid weiteroxydiert, das durch seinen Geruch beim Abdampfen leicht bemerkbar ist. Ein Teil des Acetamids aber geht bei der elektrolytischen Oxydation an der Anode infolge Kondensation mit Ammoniak in Acetamidin über. Auch diese Phase der Reaktion lässt sich mit geringeren Ausbeuten rein chemisch nachahmen, wenn man das Wasser ausschliesst und Acetamid mit flüssigem Ammoniak und etwas Ammoniumnitrat im Druckrohr 12 Stunden lang auf 95° erhitzt. Derartige Reaktionen sind bisher nicht beobachtet worden, weil die eine Bedingung zum Fixieren des Amidins, der Zusatz von Ammoniumnitrat, nicht erfüllt wurde.
