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

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 107 (1926)

Vereinsnachrichten: Section de Chimie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

4. Section de Chimie

Séance de la Société Suisse de Chimie

Lundi, 30 et mardi, 31 août 1926

Président: Prof. Dr H. Rivier (Neuchâtel)

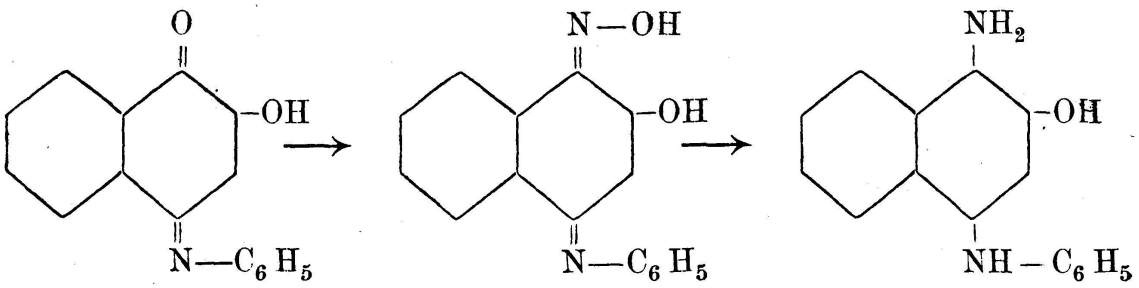
Secrétaire: Dr Ph. Sjöstedt (Neuchâtel)

1. P. Ruggli (Basel). — *Über das Verhalten von o-ó-Disulfosäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinreihe.*

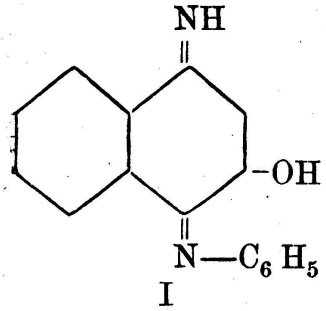
Das Ziel der Arbeit war die Darstellung und Untersuchung der noch unbekannten p-p'-Dinitrotolan-o-ó-disulfosäure. Als Ausgangsmaterial diente die entsprechende Dinitrostilbendisulfosäure, welche beim Behandeln mit Brom in neutraler Lösung ein Brom-Monolakton und ein Dilakton bildet. Aus letzterem konnte durch Aufspaltung mit Alkali das violette Trikaliumsalz einer chinoiden Isonitroform der Dinitrodesoxybenzoindisulfosäure und weiterhin die gelbliche freie Säure mit zahlreichen Derivaten gewonnen werden. Durch Behandlung des Brom-Monolaktons mit Alkali wurde die Dinitrotolan-disulfosäure gewonnen und hinsichtlich ihres Verhaltens eingehend untersucht. Beim Erhitzen lagert sie sich in eine isomere Laktonsäure um. Die Arbeit lieferte zahlreiche Abkömmlinge der drei genannten Reihen, deren Verhalten ausführlich in den Helvetica Chimica Acta beschrieben werden wird. Von besonderem Interesse waren die Pyridin-Additionsverbindungen der Sulfoester und Laktone. Auch das Verhalten der Diaminotolan-disulfosäure als Farbstoffkomponente wurde untersucht und führte zu beachtenswerten Schlüssen über das optische und färberische Verhalten.

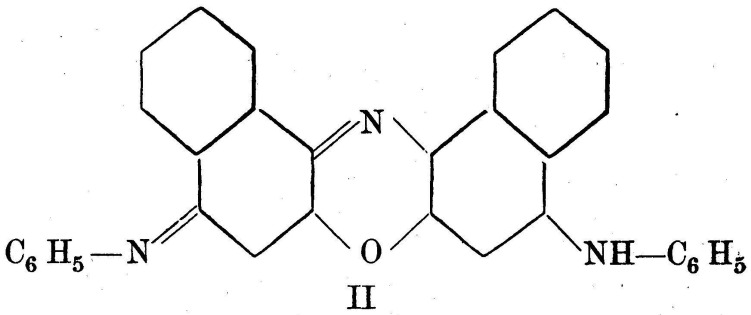
2. H. Goldstein (Lausanne). — *Un nouveau dérivé de l'amino-β-naphtol. (En collaboration avec Mlle H. Radovanovitch.)*

En traitant la 2-oxy-4-phényl-1,4-naphtoquinonimine (anilino-β-naphtoquinone) en solution alcaline par l'hydroxylamine, on obtient l'oxime correspondante, se transformant par réduction en *4-anilino-1-amino-2-naphtol:*



A froid, cette dernière substance s'oxyde à l'air en fournissant la quinonediimine correspondante (I); à chaud, l'oxydation donne lieu à la formation d'une belle matière colorante vert bleuâtre, appartenant à la série azoxinique (II):





3. James Borel (Cortaillod). — *Spectres d'absorption de thio-urées.*

Nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption de la thiurée et de quelques-uns de ses dérivés tétrasubstitués iso et normaux pour apporter une contribution au problème de la constitution de la thiurée. Nos résultats nous ont permis de conclure que dans la thiurée le soufre était lié au carbone par une seule valence, ils ne nous ont pas autorisé pourtant d'émettre une opinion sur le rôle de la seconde valence du soufre.

4. Fr. Fichter (Basel). — *Elektrochemische Oxydation der Hydrozimmtsäure.*

Ausgehend von der Absicht, die Kolbe'sche elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese mit einer aromatischen Säure durchzuführen, was z. B. bei der Benzoesäure infolge des Angriffs des Benzolkerns unmöglich ist, wurden in Gemeinschaft mit den Herren R. Senti und E. Schlager die Hydrozimmtsäure und ihre Salze der anodischen Oxydation unterworfen. Durch Eintritt von Hydroxyl in den Kern entstanden hierbei als Hauptprodukte p-Oxy-hydrozimmtsäure = p-Hydrocumarsäure (Phloretinsäure) und das Lacton der 2,5-Dioxy-hydrozimmtsäure, das man als 5-Oxy-melilotsäure-lacton oder als 5-Oxy-hydrocumarin bezeichnen kann, und dessen Konstitution durch die unabhängige Synthese eines gut charakterisierten Methylierungsproduktes, der 2,5-Dimethoxy-hydrozimmtsäure, bewiesen wurde. Während somit die anodische Oxydation der Hydrozimmtsäure den Kern angreift und demgemäss die Möglichkeit einer Peroxydbildung und damit einer Kohlenwasserstoffsynthese ausschliesst, gelingt es leicht, das Peroxyd der Hydrozimmtsäure auf rein chemischem Weg darzustellen und es durch explosive Zersetzung in Diphenylbutan überzuführen. Eine wahre Kolbe'sche Synthese ist vielleicht möglich mit p-Methoxy-hydrozimmtsäure.

5. P. Karrer (Zürich). — *Demonstration von Amingarn.*

Während die direkte Einführung von Stickstoff in Cellulose bisher vergebens versucht worden ist, gelang die Amidierung der Baumwolle auf dem Umweg über die Toluolsulfoester. Wenn man Baumwollgarn,

welches oberflächlich mit Toluolsulfosäure, Benzolsulfosäure und dgl. verestert ist (Immungarn Sandoz), mit Ammoniak oder Aminen behandelt, so tritt Umsatz nach folgender Gleichung ein:

$$\text{Cellulose} - SO_2 \cdot C_6H_4CH_3 + 2\,NH_3 + H_2O =$$
$$\text{Cellulose} - NH_2 + H_4N \cdot SO_3\,C_6H_4CH_3$$

Es bildet sich ein Amingarn, das basische Eigenschaften hat und daher durch Säurefarbstoffe leicht und echt anfärbbar ist.

Diese Versuche zeigen somit, dass die Einführung von basischen Aminogruppen in die Baumwolle ausreichend aber auch notwendig ist, um dieser Affinität zu sauren Farbstoffen zu verleihen.

6. Fritz Ephraim (Bern). — *Zusammenhang zwischen Volumen und anderen Eigenschaften.*

1. An Ammoniakaten der Salze seltener Erden wurde untersucht, wie weit die Einwirkung des Volumens auf die Stabilität von Verbindungen geht, wenn der äussere Elektronenmantel der bindenden Atome gleichartig ist, und nur Verschiedenheiten in den inneren Schalen vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wurde die Stabilität sämtlicher Ammoniakate von Lanthan-, Cer-, Praseodym- und Neodymchlorid ermittelt und deren Molekularvolumina bestimmt, wobei eine neuartige Methodik angewandt wurde, welche die Vereinigung von thermischem Abbau mit der Dichtebestimmung gestattete. Der hierfür geeignete Apparat wurde beschrieben. Sodann wurde festgestellt, ob mit den ermittelten Dichteänderungen die Verschiebungen der Linien der Reflexionsspektren der verschiedenen Abbauprodukte derart parallel gehen, dass daraus auf eine Kontraktion auch der inneren Schalen der Erdatome geschlossen werden kann, von denen wohl die Farbe der Erden ausgeht.

2. Unter Voraussetzung der Regel von der prozentual gleichen Kontraktion wurden die Volumina der freien Halogenionen wie folgt berechnet:

$F = 29{,}0 \quad Cl = 74{,}4 \quad Br = 83{,}0 \quad J = 124{,}8\ cm^3/\text{Grammion}$

3. Es wurden folgende Sätze abgeleitet:

a) Die Bildungswärme von Alkalihalogeniden ist linear abhängig vom Molekularvolumen des Halogens.

b) Diese Bildungswärme ist linear abhängig vom Molekularvolumen der Halogensalze.

c) Die bei der Bildung erfolgenden absoluten Kontraktionen sind linear abhängig von den Bildungswärmen.

d) Diese Kontraktionen sind linear abhängig von Atomvolumen der Halogene.

7. P. Karrer (Zürich). — *Beitrag zur Kenntnis des enzymatischen Abbaus der Viskose.*

Verschiedene Viskoseseiden des Handels werden durch Schnecken-Cellulase verschieden leicht angegriffen. Hierfür scheint weder der Schwefelgehalt noch der Fasertiter noch der Titer der Einzelfaser

verantwortlich zu sein. Dagegen weisen jene Viskoseseiden, welche durch das Ferment leicht abgebaut werden, eine glatte Umrandung der Einzelfaser auf, während jene der enzymatisch schwer angreifbaren Viskosen stark gezahnt ist. Es wird daher die Vermutung ausgesprochen, dass die Ausbildung der Oberfläche (Salzablagerung und dgl.) von bedeutendem Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit gegen enzymatische Einflüsse ist.

8. L. Ruzicka (Genève). — *Über die Konstitution des Muscons.*

Die Synthese des nach Muscon riechenden Cyclo-pentadecanons legte es nahe, im Muscon ein Methyl-cyclopentadecanon anzunehmen. Diese Vermutung konnte bewiesen werden, da der bei der Reduktion des Muscons nach Clemensen erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{32}$ mit dem synthetisch durch Behandlung von Cyclo-pentadecanon mit Methylmagnesiumjodid, Wasserabspaltung und katalytische Hydrierung gewonnenen Methyl-cyclopentadecan nach Smp. und Mischprobe (— 19°) identisch ist. Da bei der Oxydation des Muscons mit Chromsäure unter anderen normalen Polymethylendicarbonsäuren als höchstes Glied die Decan-1,10-dicarbonsäure nachgewiesen werden konnte, so kommt für das Muscon nur die Formel eines δ- oder γ- oder β-Methyl-cyclopentadecanons in Betracht. Die beiden ersten wurden synthetisch hergestellt, und es konnte festgestellt werden, dass das Muscon sicher kein γ-Methylprodukt ist, da das Musconsemicarbazon mit dem Semicarbazon des γ-Methyl-cyclopentadecanons eine Smp.-depression gibt. Mit dem δ-Methylsemicarbazon wird zwar keine Smp.-depression beobachtet, da dieses Semicarbazon jedoch höher schmilzt als das des Muscons und letzteres allen Racemisierungsversuchen widerstand, so war keine zuverlässige Entscheidung möglich. Das beim Oxydieren des Muscons mit Chromsäure als Hauptprodukt erhaltene Gemisch von Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$ konnte zwar nicht in reine Komponenten geschieden werden, die Smp. und Mischproben einzelner Fraktionen machten es jedoch unwahrscheinlich, dass darin die δ- oder γ-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure enthalten sein könnte. Die bei der Ozonisation des Benzyliden-muscons und Nachoxydation mit Chromsäure hergestellte Dicarbonsäure $C_{16}H_{30}O_4$ konnte mit grosser Wahrscheinlichkeit als d-β-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure erwiesen werden, wonach für Muscon die Formel des β-Methyl-cyclopentadecanons folgt.

9. E. Briner (Genève). — *Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac. (Recherches en collaboration avec MM. A. Ferrero et O. Agathon.)*

Les auteurs ont été conduits à l'étude de ces combinaisons à la suite de divers travaux exécutés dans le Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève, sur l'obtention des amines aromatiques par deshydratation catalytique des systèmes phénols-ammoniac. Au cours de leurs essais, ils ont observé en effet que les phénols ont le pouvoir d'absorber de grandes quantités d'ammoniac,

phénomène qui, étant donné le caractère chimique des corps en présence, doit être attribué à la formation de combinaisons. Les recherches ont été effectuées à l'aide de deux méthodes : l'analyse thermique et la méthode manométrique. La première, fondée sur l'examen de la courbe de fusibilité des systèmes, a démontré la production de combinaisons dans les systèmes phénol-ammoniac, résorcine-ammoniac et naphtol-ammoniac. La méthode manométrique, qui consiste à établir la courbe des pressions régnant dans le système en fonction des quantités d'ammoniac, additionnées ou retranchées, a déjà été appliquée avec succès par d'autres auteurs dans l'étude des ammoniacates des sels inorganiques ; elle fournit à la fois la preuve de la formation de combinaisons, la formule et la tension de dissociation de ces combinaisons. De plus ces tensions de dissociation mesurées à diverses températures se prêtent au calcul, par les formules de la thermodynamique, des chaleurs et des affinités mises en jeu dans les réactions d'ammoniacation. On a ainsi pu déceler et identifier la formation de combinaisons dans les systèmes nitrophénols-ammoniac. Ces recherches seront étendues à d'autres systèmes constitués par les diverses classes de phénols (phénol proprement dit, phénol substitué, polyphénol) et par l'ammoniac ou les amines.

10. A. Berthoud et G. Nicolet (Neuchâtel). — *Cinétique de l'oxydation de l'acide iodhydrique, dans l'obscurité et à la lumière. Contribution à l'étude de la sensibilisation optique.*

Le cinétique de la réaction :

$$4\,IH + O_2 = 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

a déjà été étudiée dans l'obscurité et à la lumière, spécialement par Plotnikow et par Winther. Nos résultats diffèrent sur plus d'un point de ceux qu'ils ont obtenus.

Nos expériences ont été faites avec des solutions relativement concentrées (0,5 $\underline{n}$ à 2 $\underline{n}$), de IK et de SO_4H_2, traversées par un courant d'air ou d'oxygène.

Dans l'obscurité et pour des concentrations constantes de IK et de SO_4H_2, la vitesse de l'oxydation peut être représentée par une égalité de la forme :

$$v = k_0 + k_1\,[I_2]^{1/2},$$

ce qui paraît indiquer deux réactions simultanées et indépendantes, l'une dans laquelle IH est directement oxydé par O_2, l'autre, dans laquelle l'iode intervient comme catalyseur.

La réaction photochimique a été étudiée en lumière rouge et, dans quelques expériences, en lumière bleue.

Sous l'action de la lumière rouge, faiblement absorbée, la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse et à celle de la concentration de l'iode et, par conséquent, proportionnelle à la racine de la quantité A de lumière absorbée. Pour des concentrations constantes de IK et de SO_4H_2, on a donc :

$$v = k\,I_0^{1/2}\,[I_2]^{1/2} = k'.\,A^{1/2}.$$

La vitesse de la réaction est d'autre part proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'acide libre. Elle augmente avec la concentration de l'iodure, d'abord rapidement, puis plus lentement. Enfin, elle croît un peu plus rapidement que la concentration de l'oxygène (ordre 1,3).

Il n'est pas possible de déduire de ces résultats le processus complet et précis de la réaction. On peut cependant en tirer des conclusions sur le mode d'action de l'iode agissant comme sensibilisateur. Le fait que la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée indique que la lumière a pour effet primaire de dissocier les molécules I_2 et que ce sont les atomes I qui sont actifs. Ces atomes se combinent à l'oxygène pour former un composé dont la nature reste indéterminée et qu'on peut représenter par le symbole $I(O_2)$. Ce composé agit ensuite avec l'acide iodhydrique, avec mise en liberté d'iode.

La vitesse de la réaction obscure, correspondant au terme $k_1 [I_2]^{1/2}$ varie avec les concentrations de IK, $SO_4 H_2$ et O_2 de la même manière que celle du phénomène photochimique. Il y a donc lieu d'admettre le même processus.