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: 126 (1946)

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: 05.07.2025

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

4. Section de Chimie

Séance de la Société suisse de Chimie

Dimanche, le 8 septembre 1946

Président : Prof. Dr H. Goldstein (Lausanne)
Secrétaire : P.-D. Dr Th. Posternak (Lausanne)

1. Rudolf Signer (Bern). — *Eine Dialysierkolonne zur Zerlegung von Stoffgemischen.*

Es wird über eine Dialysierkolonne berichtet, welche Gemische von niedermolekularen Stoffen mit verschiedenen Dialysekoeffizienten zerlegt. Das Gemisch wird in einem geeigneten Lösungsmittel in dünner Schicht kontinuierlich an einer Dialysiermembran vorbeigeführt. Auf der andern Seite der Membran fliesst Lösungsmittel im Gegenstrom und nimmt mehr von den rascher als von den langsamer dialysierenden Komponenten auf. Die so entstehende verdünnte Lösung wird laufend konzentriert und in eine zweite, analog gebaute Dialysierzelle geleitet, welche die Anreicherung der leichtest dialysierenden Komponente wiederholt. Wenn viele Zellen hintereinandergeschaltet werden, ergibt sich eine gute Trennschärfe, und die Komponenten des Gemisches können nacheinander wie mit einer Destillierkolonne rein erhalten werden. Es ist nötig, die Strömungsgeschwindigkeiten auf beiden Seiten der Membranen auf bestimmten Werten konstant zu halten, welche sich nach den Dialysekoeffizienten, den Membranflächen usw. richten. Auch hiezu wurden besondere Vorrichtungen konstruiert. Durch die kontinuierlich arbeitenden Vakuumverdampfer, welche zwischen je zwei Zellen geschaltet sind, und durch die Vorrichtungen zur Einhaltung bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten wird die ganze Dialysierkolonne ziemlich kompliziert. In langer Laboratoriumsarbeit gelang es jedoch, die einzelnen Teile so zu konstruieren, dass die Apparate heute gute Betriebssicherheit aufweisen. Ihre Bedienung ist dank des kontinuierlichen Arbeitens sehr einfach. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass die neue Dialysiermethode zur Isolierung organischer Stoffe bei Laboratoriumsarbeiten und eventuell auch bei technischen Problemen Anwendung finden könne. Die Entwicklung des Verfahrens wurde durch finanzielle Unterstützung durch die Haco AG., Gümligen, ermöglicht.

2. E. Bonauguri, G. Bozza et F. Parisi (Milan). — *Sur quelques propriétés de l'hexaméthylènediamine.* — Pas reçu de manuscrit.

3. Max Viscontini (Paris). — *Oxydation par l'acide nitreux du glycocolle et des polypeptides du glycocolle.* — Pas reçu de manuscrit.

4. A. Banderet und H. Mosimann (Karlskoga). — *Über die durch Kupferbronze in Nitrozelluloselösungen verursachte Gelbindung.* — Kein Manuskript eingegangen.

5. N. Vigna (Turin). — *Sur une nouvelle méthode de détermination de l'oxygène dans le fer et l'acier.* — Pas reçu de manuscrit.

6. Charles Tschappat (Lausanne). — *Les électrodes à amalgames et leurs applications.*

La détermination de l'activité des sels métalliques en solution ou de l'activité individuelle des ions métalliques par la méthode des forces électromotrices ne peut être réalisée que par l'emploi d'électrodes à métaux. La préparation d'une électrode réversible ne présente pas de difficultés lorsqu'il s'agit de métaux lourds tels que Zn, Cu, Ag, Hg, etc.; par contre celle-ci se complique avec les métaux alcalins ou alcalino-terreux. Ceux-ci décomposent rapidement les solutions aqueuses en donnant naissance à des composés nouveaux qui modifient profondément la mesure de l'activité. On évite cette anomalie en utilisant ces métaux à l'état d'amalgames. Dans ces conditions le métal se dissout dans le mercure à l'état atomique et suit les lois des solutions, c'est-à-dire possède une activité qui varie avec la concentration. Le potentiel de l'électrode à amalgame Hg. Mét. x%/Mét.$^+$ est de ce fait différent de celui de l'électorale normale Mét./Mét.$^+$.

En collaboration avec M. Aug. Levi, nous avons tout d'abord établi une nouvelle technique de préparation de cette électrode, puis étudié son application dans les piles réversibles par rapport au cation.

L'amalgame alcalin se prépare directement par l'électrolyse d'une solution saturée de carbonate ; celui-ci est ensuite purifié par des décantations successives suivies de plusieurs filtrations dans le vide ou sous l'argon, au travers de tubes capillaires. L'électrode est constituée par un appareillage assez complexe en verre qui permet d'une part, après chaque mesure de la fem. de la pile, d'éliminer rapidement la goutte d'amalgame et d'autre part, de renouveler continuellement l'électrolyte en contact avec cette goutte pendant la durée de l'expérience, afin d'éviter l'alcalinisation de la solution. En outre, l'électrolyte contient toujours de l'air dissous qui peut oxyder l'amalgame; ce gaz est éliminé par un barbotage continu d'azote.

Au moyen d'une électrode semblable et d'une électrode au calomel, on obtient des piles réversibles par rapport au cation, par exemple :

Hg Na x% / NaCl m/ KCl sat./ Hg_2Cl_2/ Hg dont la force électromotrice est exprimée par la relation de la forme : $E - E_0$ (cal.)— $(E_0' + \frac{RT}{F} \log_e a_{Na} +) + e_j$.

Ces piles peuvent être utilisées avec succès dans de nombreux cas, en particulier dans l'étude des postulats de MacInnès lorsque le ion commun est un métal alcalin. En opérant à 25°, avec un amalgame de Na ou K à 0,2% et en utilisant des solutions de NaCl ou NaBr et KCl ou KBr de concentration variant de 0,01 m. à 3 molales, nous avons constaté que les fem. des piles constituées par un électrolyte de même force ionique, contenant le même cation mais des anions différents, sont identiques et remarquablement reproductibles. Les écarts ne dépassent pas 0,05 mv pour les solutions diluées et de 0,2 mv à la concentration de 3 molales. En résumé, ces résultats montrent que les postulats de MacInnès se vérifient aussi dans ce cas, c'est-à-dire qu'à température constante, et à force ionique égale, l'activité individuelle du cation alcalin est indépendante de l'anion associé, Cl ou Br, dans les limites de concentration de 0,01 à 3 molales.

7. J. P. Wibaut (Amsterdam). — *Untersuchungen über die Struktur des Leucaenols (Leucaenine).* — Kein Manuskript eingegangen.

8. Werner Nowacki (Bern). — *Die Kristallstruktur von Chinuclidin.* — Kein Manuskript eingegangen.

9. Z. Nosek (Prague). — *Comparaison de la valeur fertilisante du phosphate dicalcique précipité avec celle du superphosphate.* — Pas *reçu de manuscrit.*

10. Oskar Hagger (Zürich). — *Konstitution und Genese des Lignins.*

Holz besteht zu zwei Dritteln aus Zellulose und einem Drittel Lignin. Bei der Holzverzuckerung fällt das Lignin als festes braunes Produkt an, während es bei der Gewinnung der Zellulose in Lösung geht. Trotzdem nun halb so viel Lignin wie Zellulose als Nebenprodukt isoliert wird, wurde auf diesem Material keine entsprechende Industrie aufgebaut. Das feste Lignin wird verbrannt, und das gelöste Lignin geht in die Abwasser, und da es nicht biologisch abgebaut werden kann, führt es zur Verschlammung.

Die beiden hochpolymeren Gerüstsubstanzen erfüllen im Baum zwei verschiedene statische Zwecke. Um Zugkräfte auszuhalten, ist eine hohe Reissfestigkeit in einer Richtung notwendig, wie sie die Zellulosefaser

erfüllt. Um Druckbelastungen zu tragen, muss eine Verfestigung in den beiden dazu senkrechten Richtungen erfolgen. Zugbeanspruchtes Holz enthält darum vorzugsweise Zellulose und Druckholz mehr Lignin. Zellulose muss darum ein Kettenmolekül sein, während für Lignin ein ebenes Molekülnetz vorauszusehen wäre.

Die natürliche Bildung des Lignins war bisher unverständlich. Aus der Druckhydrierung zu 75 % Cyclohexanol und 28 % Methanol sowie durch alkalisch und oxydativen Abbau zu Kreosot, Vanillin und Propylphenol ist der aromatische Charakter erwiesen, aber gerade demzufolge war eine genetische Beziehung zu den bekannten Bauelementen der Pflanze, der Glucose und deren Polymerisationsprodukten Zellulose und Stärke verschleiert.

Lignin enthält alkoholische und Phenol-Hydroxylgruppen, welche teilweise durch Methanol veräthert sind. Dieser Methoxylgehalt schwankt zwischen 5 bis 23 % und wächst mit dem Alter des Holzes. Die Methylierung dürfte also nachträglich erfolgen, weshalb wir aus der Elementaranalyse auf das unveräthertе Lignin-Grundgerüst zurückgerechnet haben. Die Zusammensetzung passt nun wie gewünscht auf Furfurol, welches durch Wasserabspaltung aus Pentosen (Holzxylose) beim Kochen mit verdünnter Säure entsteht.

Solche hochpolymere Pentosen finden wir als Hemizellulose an der Geburtsstätte des Lignins in der Zellwand, zusammen mit Polygalacturonsäure (Pektin), aus welcher sie auch durch Kohlensäureabspaltung entstehen können.

Es war naheliegend, das Lignin-Grundgerüst somit als reines Polymerisationsprodukt aus Furfurol aufzufassen. Diese Annahme liess sich auch experimentell prüfen und durch Synthese von Modellsubstanzen durch Kochen von Glucose, bzw. Furfurol, mit Mineralsäure bestätigen. Es entstehen Zuckerhumine, welche analoge Eigenschaften wie Lignin aufweisen und insbesonders auch zu Phenolen abgebaut werden konnten. (Tab.)

			%C	%H	%O	%OCH_3	
1.	Lignin	(Dioxan + 0,175 HClgas)	62,60	5,45	31,95	15,03	Junker
2.	»	(Cuproxam)	63,6	5,7	30,7	16,0	Freudenberg
1a.	Ligningrundgerüst	$OCH_3 \rightarrow OH$	61,6	4,9	33,5	0	J.
2a.	»		62,5	5,2	32,3	0	F.
	Furfurol	$C_5 H_4 O_2$ (96)	62,5	4,1	33,4	0	
	Ideales Lignin	$C_{11}H_{10}O_4$ (206)	64,08	4,85	31,07	15,05	
	Glucose-HX polimeres		61,63	4,62	33,75	1,52	Zuckerhumin
	Furfurol-HX polimeres		64,97	3,38	31,65		

Die Formulierung der chemischen Reaktionsgleichung für diese Kondensation ist durch die Bedingungen, welche ihr auferlegt werden müssen, festgelegt und sogar mehrfach überbestimmt. (Saure Polymerisation, Netzmolekül, Bildung von Benzolringen.) Sie entspricht der Bildung der Resite, welche durch saure Polymerisation von Phenol und Formaldehyd entstehen. Damit ist auch das Rätsel gelöst, wie unsere Bäume bei der peinlichen Rationierung des Benzols ihr Lignin

mit einem Gehalt von 38 % Benzolringen aufbauen, und welches die natürliche Quelle für Benzol sein wird.

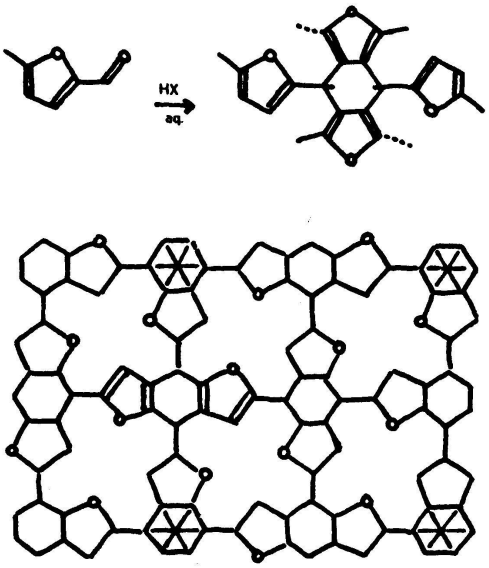
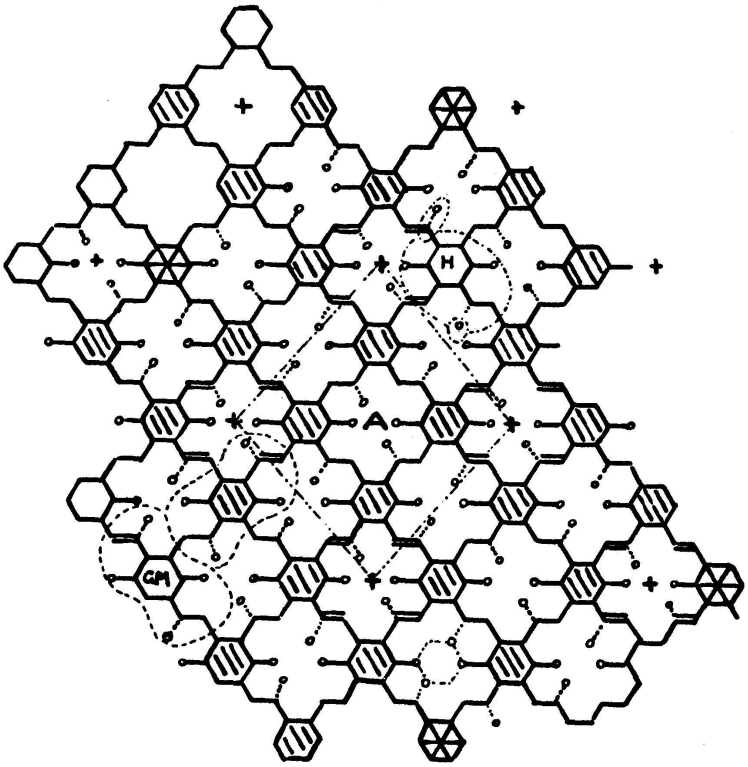


Fig. 1 und 2

Die Farbreaktionen, welche Holz mit Anilinacetat und Phloroglucin-HCl gibt und typisch für Furfurole sind, können als Nachweis dieser niedermolekularen Zwischenprodukte interpretiert werden, da sie insbesonders auch nach Extraction des Holzes mit Lösungsmitteln ausbleiben und am isolierten Lignin nicht erfolgen.



Lignin

Fig. 3

Im denaturierten isolierten Lignin sind die Furanringe aufhydrolysiert, so dass das Wasser aus der Furfurolkondensation zur Ringsprengung gebunden bleibt, wie auch aus der Analyse hervorgeht. Unter den Reaktionsbedingungen (saures Milieu und Temperaturen um 170°) ist insbesondere bei Scholler und Bergius Lignin, aber auch bei Sulfitablauge und Schwarzlauge der Furanring mit Sicherheit verseift. Damit entstehen die Phenole, das sekundäre Hydroxyl und das Enol.

Bei diesem idealen Aufbau in der Ebene sind Röntgeninterferenzen zu erwarten, wie sie auch von Harris und andererseits von Jodl aufgefunden wurden. Sie geben für Lignin und Humin ein orthogonal indiziertes Schichtgitter, welches auch aus der Symmetrie der Fig. 3 erfüllt wird.

Durch dieses einfache Modell mit dem Grundmol 192 (bzw. 206 für 15 % Methoxyl) werden alle Eigenschaften des Lignins qualitativ und quantitativ erklärt, wie andernorts ausführlich beschrieben wird.

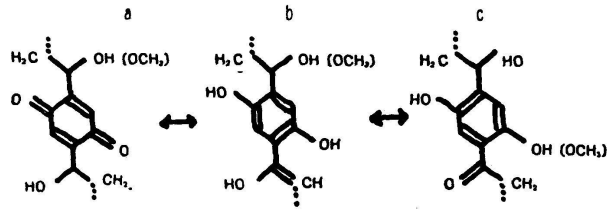


Fig. 3 a, b, c

In den Detailformeln Fig. 3 a, b, c ist das Grundmol explicite in verschiedenen mesomeren und isomeren Zuständen gezeichnet, welche das verwirrende Verhalten des Lignins zum Ausdruck bringen.

Fig. 4 gibt das Humin-Spaltprodukt, in welches Lignin durch Aufsprengung der Doppelbindungen zerfällt. Es entspricht dem Bruchstück, welches bei Molekulargewichtsbestimmungen durch Schmelzen in Kampfer entsteht. Bei oxydativer Spaltung sind die Substituenten AB Karboxyl-Gruppen und geben die Beziehung zu den Gerbstoffen und Humussäuren wieder. Bei der Krackung und Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure sind A-Methyl und B- primäre Alkoholgruppen, womit das Molekulargewicht 840 wird und den exp. Befunden (von Willstätter) entspricht. Die aus der Zeichnungsebene herausstehenden sek. Hydroxylgruppen sind im Dioxan-Lignin völlig zu Methoxyl veräthert.

In Fig. 3 rechts oben sind die Krack-Druckhydrierungsprodukte, also 2 Mol Methanol und 1 Mol $C_9H_{18}O_2$ ein Alkylcyclohexandiol pro Grundmol umrahmt. Der Wasserstoffverbrauch und die Reaktionsprodukte, welche aus der Figur zu entnehmen sind, entsprechen quantitativ den exp. Befunden.

Durch Wasserabspaltung aus dem sek. Alkohol und dem benachbarten Methylenwasserstoff werden die mit dem Kreuz + bezeich-

neten Chromophore durch neue Aethylenbrücken konjugiert, womit die gelbe Farbe des Lignins nach Schwarz umschlägt. Diese Verkohlung durch Erwärmen oder wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure) führt schliesslich bis zum Graphit. Das schwarze Furfurol-HCl-Kondensationsprodukt entspricht einer solchen weitergehenden Dehydratisierung, weshalb auch die Analyse nicht mehr dem Furfurol entspricht. (Siehe Tab. 1.)

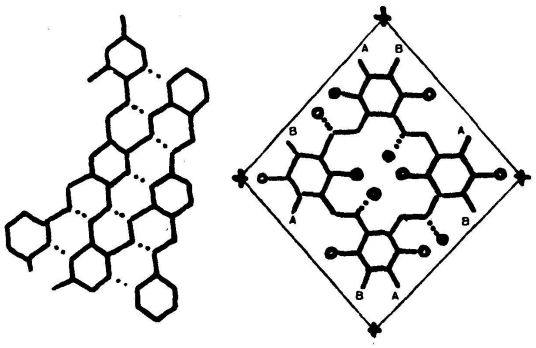


Fig. 5 Fig. 4

In alkalischem Milieu sollte Furfurol zu Kettenmolekülen polymerisieren, wobei ein Ringschluss von 4 Fünferringen sterisch begünstigt wäre. Solche Aldolbildungen sind uns im Plasma durch Polymerisation von Glucose aus Formaldehyd bekannt. Im Chlorophyll finden wir ein derartiges Gebilde aus 4 Pyrrolaldehydgruppen. Der Pyrrolaldehyd dürfte, entsprechend der Bildung des Furfurols, aus 2-Aminoglucose entstehen, welche im Chitin der Pilze als Produkt der Pflanze nachgewiesen wurde. Durch die für die Biosphäre (Plasma im Gegensatz zu Zellmembran) typische Sauerstoffabspaltung können wir die Entstehung der Isoprenpolymeren (Terpene, Karotinoide, Kautschuk) erklären, und begreifen, warum der Isoprenbaustein nie als Zwischenprodukt in der Pflanze nachgewiesen werden konnte.

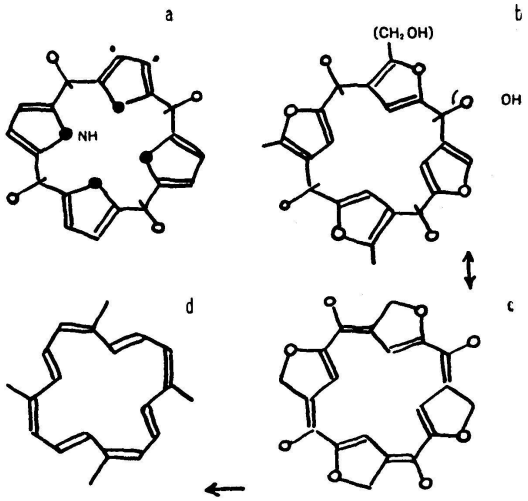


Fig. 6

Wir erfüllen damit ein Postulat der Pflanzenphysiologie, dass aus demselben Ausgangsmaterial Glucose durch Variation im pH sowohl Zellulose und Lignin als auch Milchsäfte, Terpene, Harze, Karotinoide entstehen können, wie aus der Bildung dieser Endprodukte der Pflanzensynthese unter entsprechendem Verbrauch an Stärke oder Glucose verlangt wird.

11. Walter Feitknecht (Bern). — *Über die Korrosion von Metallen in sauren Dämpfen.* — (Inst. für anorg. Chemie der Universität Bern, Freie Strasse 3.)

Es ist erstaunlich, dass über den Angriff von Metallen in Luft, die Säuredämpfe enthält, noch fast gar nichts Genaueres bekannt ist, obschon die atmosphärische Korrosion der Metalle, vor allem auch das Rosten des Eisens, wie Vernon nachgewiesen hat, wesentlich auf den Einfluss von solchen sauren Dämpfen, vor allen SO_2, zurückzuführen ist.

Um einen vertieften Einblick in die sich dabei abspielenden Vorgänge zu erhalten und die Ursachen des stark verschiedenen Verhaltens der einzelnen Metalle abzuklären, wurde der Angriff von Zink, Cadmium, Nickel und Eisen in Luft, die feuchte Dämpfe von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff enthielt, studiert. Es sind dies Metalle, bei denen die möglichen Korrosionsprodukte, Hydroxyde, Hydroxysalze und normale Salze, gut bekannt sind; die Hydroxysalze durch eigene ausgedehnte Untersuchungen.

Die Form des Angriffs wurde mikroskopisch verfolgt, die entstehenden Korrosionsprodukte röntgenographisch identifiziert und die Geschwindigkeit des Angriffs durch Ermittlung der Gewichtszunahme verfolgt. Dabei wurde eine Versuchsanordnung gewählt, bei der die Säuredämpfe von einer Säurelösung bestimmter Zusammensetzung, unter einem konstanten Konzentrationsgefälle, zu den Blechen diffundieren konnten. Unter der Annahme, dass sich der Säuredampf mit dem Metall sehr rasch umsetzt, kann sein Dampfdruck an der Oberfläche gleich Null gesetzt werden. Es lässt sich so eine « theoretische Angriffsgeschwindigkeit » berechnen und mit der praktisch gefundenen vergleichen. Das Verhältnis der beiden wird als « *Nutzeffekt* » bezeichnet.

Das beobachtete Verhalten und die sehr beträchtlichen Unterschiede können auch im einzelnen aus den Eigenschaften der Oxyde, Hydroxyde, Hydroxysalze und normalen Salze gedeutet werden. Dabei ist anzunehmen, dass sich nach Zerstörung der das Metall bedeckenden Oxydschicht ein Lösungsfilm bildet, indem sich der Angriff elektrochemisch vollzieht.

Der sehr rasche Angriff des Eisens ist darauf zurückzuführen, dass in der dreiwertigen Stufe kein stabiles, schwerlösliches Hydroxysalz existiert und sich dafür das Hydroxyd ausscheidet. Daraus erklärt sich auch das rasche atmosphärische Rosten des Eisens. Ist die

Möglichkeit zur Bildung basischer Salze gegeben, so ist in der Regel der Nutzeffekt ungefähr eins, d. h. die gesamte zudiffundierende Säuremenge wird verbraucht und bestimmt die Geschwindigkeit des Angriffs. Das abweichende Verhalten von Cadmium in verdünntem Chlorwasserstoff kann auf die Zusammensetzung und Beständigkeit des Hydroxychlorids zurückgeführt werden.

Sind die Bedingungen so, dass sich normales Salz bilden kann, so ist der Nutzeffekt u. U. kleiner als eins, nämlich dann, wenn das Metall zur Auflösung einer sauren Lösung bedarf oder wenn, wie im Falle des Nickels, in stark salzsauren Dämpfen das Salz eine Schutzwirkung ausübt.

12. W. D. Treadwell und F. Schaufelberger (Zürich). — *Zur Kenntnis des Quecksilbersulfids.* — Kein Manuskript eingegangen.

13. Euklides Sakellarios (Athen). — *Phthalimidsynthesen mit Hilfe von Toluolsulfosäureestern.* — Kein Manuskript eingegangen.

14. K. Hickman (Rochester, New York). — *Molecular Distillation.* — Kein Manuskript eingegangen.

Ont encore parlé : O. Gübeli et Y. Schæppi, Zurich; H. Kubli, Zurich; Hans Nitschmann et W. Lehmann, Berne; Placidus Plattner, Zurich; Vlado Prelog, Zurich; H. Schenkel, Bâle; S. Wehrli, Zurich; Robert Wizinger, Zurich.