

Sezione di Chimica e Tecnologia chimica

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

Objekttyp: **AssociationNews**

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

Band (Jahr): **100-2 (1919)**

PDF erstellt am: **10.07.2024**

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.

3. Sezione di Chimica e Tecnologia chimica.

Seduta della Società elvetica chimica

Lunedì, 8 settembre 1919.

Presidente: Prof. Dr Ph.-A. GUYE (Genève).

Segretario: Prof. Dr E. BRINER (Genève).

1. Fr. FICHTER (Basel). — *Elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds.*

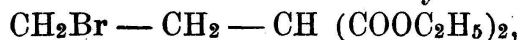
Bekanntlich gibt Toluol bei der elektrochemischen Oxydation an Platinanoden als Endprodukt scheinbar nur Benzaldehyd an Stelle der erwarteten Benzoësäure. In Gemeinschaft mit Hrn. E. Uhl gelang es dem Vortragenden, nachzuweisen, dass aus Benzaldehyd bei der elektrochemischen Oxydation zwar Benzoësäure entsteht, dass aber die Säure unter den Bedingungen ihre Bildung sofort weiter oxydiert wird; das am besten charakterisierte Oxydationsprodukt ist Hydrochinoncarbonsäure, die, wie sich durch direkte Versuche zeigen lässt, offenbar aus intermediär gebildeter Salizylsäure entsteht. Es gelang, die Hydrochinoncarbonsäure auch unter den Oxydationsprodukten des Toluols aufzufinden. Die Erklärung, dass sogar bei Gegenwart von überschüssigem Benzaldehyd die sonst so beständige Benzoësäure angegriffen wird, liegt darin, dass der Benzaldehyd an der Anode zunächst zu einem Peroxyd oxydiert wird. Dieses Peroxyd gibt seinerseits allerdings mit überschüssigem Benzaldehyd sofort Benzoësäure; aber die Gegenwart des Peroxyds beeinflusst das Potential der Anode in dem Sinne, dass sie um rund $\frac{1}{2}$ Volt elektropositiver wird, und damit eine energische Oxydationswirkung ausübt. So erklärt sich die Fähigkeit des anodischen Sauerstoffs, nicht trotz, sondern im Gegenteil wegen und infolge der Gegenwart des leicht oxydierbaren Benzaldehyds die schwer oxydierbare Benzoësäure abzubauen.

2. A. PICTET et L. HELFER (Genève). — *Synthèse dans le groupe de la quinine.*

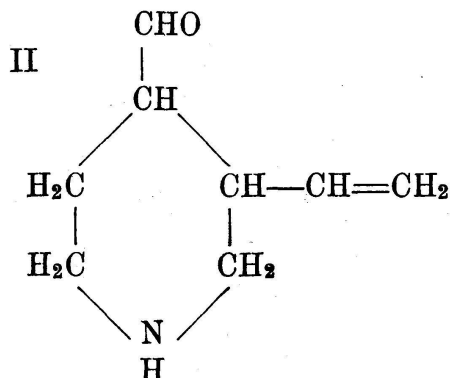
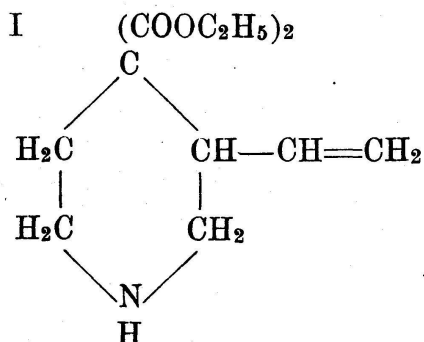
A partir de l'acroléine et du nitrométhane, les auteurs ont préparé, selon la méthode de Henri, l'amino-alcool



En le condensant avec l'éther bromo-éthylmalonique



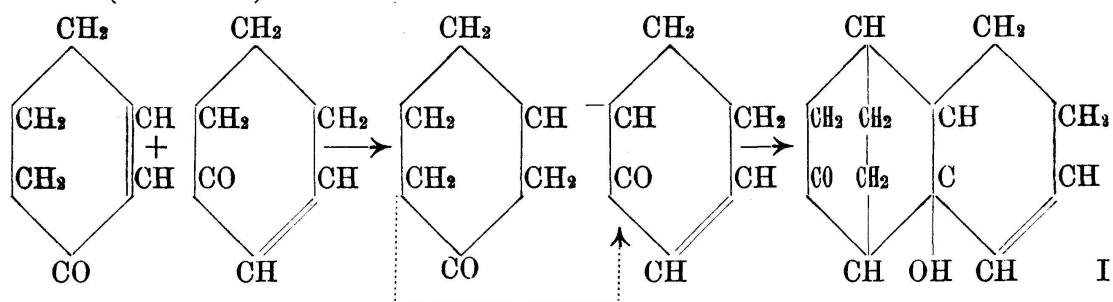
ils ont obtenu le composé I



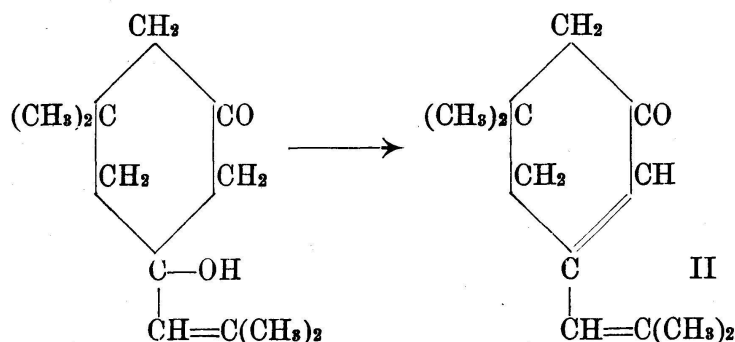
Ils espèrent pouvoir transformer celui-ci dans l'aldéhyde II, et par condensation de cette aldéhyde avec les γ -cétones de la quinoléine, suivant le procédé élaboré par A. Kaufmann, arriver à des corps très voisins des alcaloïdes des quinquinas.

3. L. RUZICKA (Zürich). — Über die Selbstkondensation der ungesättigten Ketone.

Die Selbstkondensation sowohl der aliphatischen wie der alicyclischen gesättigten Ketone führt zu dimolekularen ungesättigten Ketonen. Dagegen ist in der Reihe der ungesättigten Ketone nach den Untersuchungen des Vortragenden (grössten Teils gemeinsam mit Herrn Dipl. Chem. V. Fornasir) eine Differenzierung zwischen den alicyclischen und aliphatischen Vertretern vorhanden: die Selbstkondensation des einzigen in dieser Beziehung untersuchten aliphatischen Ketons (Mesityloxyd) ergibt zwar auch wieder dimolekulare zweifach ungesättigte Ketone (α - und β -Isoxyliton), die alicyclischen ungesättigten Ketone liefern aber hierbei in allen untersuchten Fällen lediglich ein Polymerisationsprodukt mit den Eigenschaften eines ungesättigten Ketonalkokols aus dem sich kein Wasser abspalten lässt. Diesen Eigenschaften wird folgende nach allgemein gültigen Kondensationsregeln abgeleitete Bildungsweise gerecht (Formel I):



Fürs Isoxyliton leitet sich in analoger Weise die Formel II ab, wobei der intermediär entstehende Ketonalkohol sofort Wasser abspaltet:

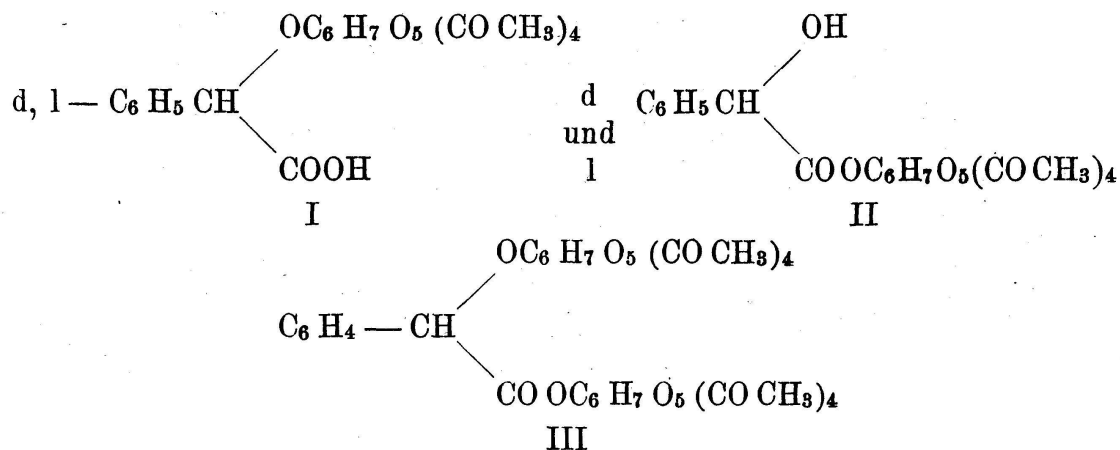


Die Wasserabspaltung bleibt bei I aus, da so resultierende alicyclische Verbindungen mit einer Doppelbindung, die zwei Ringen gemeinsam ist, nach den bisherigen Erfahrungen nicht darstellbar sind.

4. P. KARRER (Zürich). — Aromatische Nitrile.

a) Es wird ein neues Verfahren zur Herstellung aromatischer Nitrile angegeben.

b) Beim Umsatz des Silbersalzes der inaktiven Mandelsäure mit Acetobromglukose entstehen nebeneinander die folgenden Verbindungen: β -Tetracetylglukosido-d, l-mandelsäure (I), d-Mandelsäure-tetracetylglukoseester (II), l-Mandelsäure-tetracetylglukoseester (II) und β -Tetracetylglukosido-l-Mandelsäure-tetracetylglukoseester (III)



Dagegen bildet sich der β -Tetracetylglukosido-d-mandelsäure-tetracetylglukoseester nicht. Dieser Unterschied im chemischen Verhalten der beiden aktiven Mandelsäuren wird auf sterische Ursachen zurückgeführt.

Durch die mitgeteilte Reaktion ist eine chemische Spaltung der Mandelsäure durchgeführt worden.

5. E. BRINER (Genève). — a) *Etudes comparatives sur l'électrolyse des chlorures alcalins.*

En s'appuyant sur la notion de rendement instantané du courant, telle qu'elle a été établie par Foerster et Jorre et appliquée par Ph.-A. Guye au calcul des quantités de soude caustique produites par l'électrolyse du sel, l'auteur a procédé à une étude comparative de l'électrolyse de NaCl, KCl (recherches en collaboration avec M^{lle} A. Tykociner) et de LiCl (recherches en collaboration avec M. B. Alfimoff). Il est résulté de cette étude que les formules déduites de la théorie peuvent être utilisées avec succès pour ces 3 sels. Pour le LiCl, il y a lieu cependant d'exclure le cas des solutions concentrées: à ces concentrations, la conductibilité de LiCl augmente lorsque la concentration diminue et, ainsi que le laisse prévoir l'expression du rendement instantané, le rendement peut subir au début un accroissement, ce que l'expérience a confirmé. De la discussion ressort aussi que la préparation de l'alcali par électrolyse dans un appareil à diaphragme se présente sous un jour plus favorable pour la potasse caustique que pour la soude caustique; cette méthode pourra donc, mieux que ce n'est le cas pour NaOH, soutenir la concurrence des autres procédés chimique et électrochimiques.

b) *Sur la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc électrique.* (Recherches en collaboration avec M. A. Baerfuss.) Du point de vue technique la fixation de l'azote sous cette forme

présente certains avantages sur la fixation à l'état ammoniacal. D'ailleurs le mode opératoire qui a donné de bons résultats pour NH_3 (mise en dépression du mélange gazeux, présence d'un grand excès d'azote) a également contribué à améliorer très notablement les rendements de production de HCN. De plus, le travail en dépression permet d'éviter le dépôt de suie sur les électrodes, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter au mélange de fortes proportions d'un gaz cher, comme l'hydrogène, ainsi que cela a été reconnu nécessaire quand on opère à la pression ordinaire. Malgré ces améliorations, le procédé d'obtention de HCN basé sur l'emploi de l'arc électrique paraît devoir rester inférieur aux procédés purement chimiques de fabrication des cyanures par action de l'azote sur des carbonates alcalins ou alcalino-terreux en présence de catalyseurs appropriés.

6. J. LIFSCHITZ (Zürich). — *Ueber den refraktometrischen Effekt der Salzbildung.*

Vor einiger Zeit konnte Vortragender am Beispiele des kolloiden Schwefels und der hohen Fettsäuren bzw. Seifen zeigen, dass die spezifische Refraktion unabhängig vom Dispersitätsgrade ist. Die Fortführung dieser Studien lehrte, dass dieses Resultat allgemeinere Geltung sowohl bei Emulsoiden wie Suspensoiden, auch bei farbigen, besitzt. Die kritische Trübung bei Flüssigkeitgemischen bewirkt keine Änderung der Refraktion (Beispiel: Phenol-Wasser). Die Refraktion der coll. SiO_2 bleibt von der Herstellung bis zur spontanen Koagulation, die des koll. V_2O_5 bis zur höchsten Alterung konstant. Alle Arsensulfidsole und alle kolloiden Zinnsäuren haben dieselbe Refraktion. Der Bereich der Dispersitätsänderung, innerhalb dessen gemessen wurde, war dabei ein ausserordentlich grosser.

Messungen an Metall- und Farbstoffsolen konnten noch nicht ausgeführt werden. Sieht man von diesen beiden Stoffklassen aber ab, so darf behauptet werden, dass Änderungen des Dispersitätsgrades eines dispersen Systems wohl dessen Lichtabsorption, nicht aber auch zugleich seine Refraktion $\frac{n-1}{d}$ bzw. $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ verändert. Man besitzt also ein Kriterium um zu entscheiden, ob seine Farbänderung durch rein kolloide oder — mindestens gleichzeitige — chemisch-konstitutive Zustandsänderung hervorgerufen worden ist. Nur im ersteren Falle bleibt die Refraktion konstant.

Es wurde nun die Salzbildung einer grösseren Zahl verschiedener Säuren und Pseudosäuren, insbesondere auch der Nitrophenole und Din Nitrophenole, refraktometrisch untersucht. In allen Fällen ist anomale Änderung der Lichtabsorption bei der Salzbildung von anomaler Refraktionsänderung begleitet, kann also nicht, wie Wo. Ostwald gelegentlich annahm, durch reine Dispersitätsänderungen bedingt sein. Die chemischen Erklärungen durch Chromoisomerie, Nebenvalenzisomerie usw. bestehen also vollkommen zu Recht. Die refraktometrische Methode erwies sich übrigens als vorzüglich geeignet zu den feinsten Konstitutions-

bestimmungen bei Karbonsäuren und so fort, wie sie in neuester Zeit K. Schaefer, A. Hantzsch und andere versuchten.

7. K. SCHWEIZER (Winterthur-Berne). — *L'action du cuivre sur la fermentation alcoolique.*

Chez les bactéries et les levures aussi bien que chez les êtres supérieurs, on constate une action toxique des sels de cuivre. En se basant sur ces faits, l'auteur s'est proposé d'étudier aussi l'action du cuivre métallique sur les levures, c'est-à-dire sur la fermentation alcoolique. En soumettant à la fermentation une solution de saccharose dans une capsule en cuivre, on a observé un fort retard aussi bien dans la production d'alcool que dans la croissance de la levure. En remplaçant la solution de saccharose par du moût de distillerie ou de brasserie, ce phénomène n'était plus retrouvé. Le moût semble donc contenir une substance qui protège la levure contre la dite action du cuivre. Il s'agit probablement d'une combinaison avec les protéines du moût, car c'est un fait bien connu que ces corps donnent un précipité avec les sels de cuivre. Un essai comparatif effectué dans un récipient en aluminium a démontré que ce métal est absolument indifférent. La fermentation en vase de cuivre ne peut pas être conduite jusqu'au bout, même après un temps prolongé. Il ne s'agit donc pas seulement d'un ralentissement de la fermentation, mais bien d'un empêchement qui pourtant ne se fait remarquer qu'après un certain temps.

On a pu démontrer que cette action toxique du cuivre n'est pas dû au métal comme tel, mais très probablement aux traces d'oxyde cuivreux, qui se forment si facilement à sa surface. La quantité d'oxyde cuivreux qui est mortelle est de 0,013 g pour 0,5 g de levure pressée à 75 % d'eau environ.

8. M. SANDOZ (Lausanne). — *Une réaction paradoxale.*

En chauffant à une température voisine de l'ébullition un mélange d'alcool éthylique de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, mélange essentiellement réducteur, nous avons été étonnés de surprendre l'odeur caractéristique de l'aldéhyde acétique. Nous avons répété cette expérience en absence d'acide, mais sans succès, en absence de chlorure d'étain la réaction ne s'effectuait pas davantage. Visiblement nous avons affaire ici à une catalyse de transport, catalyse pendant laquelle l'oxygène de l'air oxyde l'alcool. Il se produit vraisemblablement un peroxyde d'étain au dépend de l'oxygène moléculaire de l'atmosphère, cet oxyde d'étain en se transformant en chlorure stannique libère de l'oxygène atomique susceptible de réagir sur l'alcool.

Il se peut que cette réaction inattendue, dont nous continuons l'étude, présente quelque intérêt industriel, en parfumerie par exemple, où il s'agit fréquemment d'obtenir des aldéhydes dans des milieux altérant le moins possible les molécules délicates des corps odorants. Mais au seul point de vue théorique on ne saurait refuser de reconnaître l'intérêt de cette *oxydation* en milieu *réducteur*.