

Sektion für Chemie

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): **114 (1933)**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

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.

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

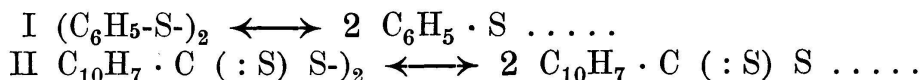
Samstag, 2. September 1933

Präsident: Prof. Dr. H. DE DIESBACH (Fribourg)

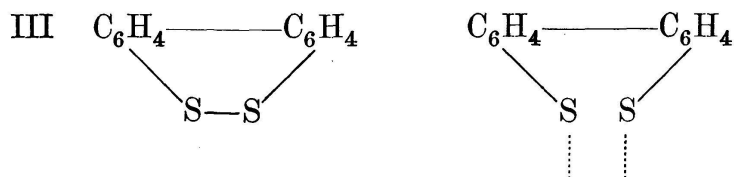
Aktuar: Dr. L. CHARDONNENS (Fribourg)

1. A. SCHÖNBERG (Charlottenburg). — Über freie Radikale mit einwertigem Schwefel.

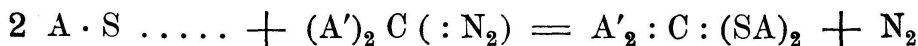
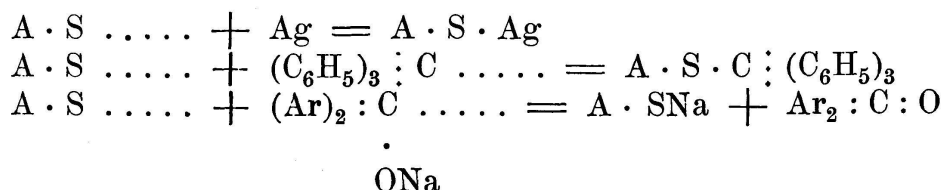
Löst man Diphenyl-disulfid (I) resp. Bis-(thio- α -naphthoyl-disulfid (II) in indifferenten Mitteln, so tritt ein teilweiser Zerfall unter Bildung von „freien“ Radikalen mit einwertigem Schwefel (Phenyl-thiyl- resp. Thionaphthoyl-thiyl-Radikalen) ein:



Diese Lösungen gehorchen *nicht* dem Beerschen Gesetz und sind thermochrom. Die Lösungen von Diphenylen-disulfid (III) gehorchen dagegen diesem Gesetz; hier bewirkt ein etwaiger Zerfall keine Veränderung der Molekülzahl:



Wir schlagen vor, die Radikale mit einwertigem Schwefel als „Thiyle“ zu bezeichnen; ihr Umsatz (bei milden Temperaturbedingungen!) mit Schwermetallsalzen, „freien“ Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff und aliphatischen Diazoverbindungen ergibt sich aus den folgenden Formeln:



2. TH. WAGNER-JAUREGG (Heidelberg). — *Über eine neue Klasse von Naturfarbstoffen und das Vitamin B₂.*

Das Fehlen des Vitamins B₂ in der Nahrung spielt wahrscheinlich eine Rolle bei der Entstehung der Pellagra. Als Versuchstier zum Studium des Vit.-B₂ ist die weisse Ratte geeignet. Es wurde für die Tierversuche eine, ursprünglich von Sherman und Bourquin angegebene, nunmehr in bezug auf das Vit.-B₄ ergänzte B₂-Mangel-Diät verwendet. Die so ernährten Ratten bleiben nach einiger Zeit im Gewicht vollkommen stehen. Wachstum setzt erst wieder ein, wenn man Vitamin-B₂-haltige Nahrung verfüttert.

Die ersten Vit.-B₂-Konzentrate wurden aus Kochsaft von Rinderleber mittels eines Fällungsganges dargestellt. Sie waren kräftig gelb gefärbt und zeigten gelb-grüne Fluoreszenz. In wenigen Fällen entstanden farblose Lösungen, die dann aber auch keine Vit.-Wirksamkeit besaßen. Besser gelang die Darstellung von Vit.-B₂-Präparaten durch Adsorption an Fullererde in saurer Lösung und Elution der Adsorbate mit verdünntem Pyridin. Nach dieser Methode dargestellte Lösungen aus Leber, Herz, Niere, Muskel, Hefe, Eiklar und Milch zeigten eine auffallende Parallelität zwischen der Intensität der Gelbfärbung und der Vit.-B₂-Wirksamkeit. Bei Belichtung derartiger gelber Vit.-B₂-Lösungen mit dem vom Ultraviolett befreiten Licht einer starken Glühbirne blich die Farbe aus und gleichzeitig verschwand die Vit.-Wirksamkeit.

Es wurde der gelbe, wasserlösliche Farbstoff aus Eiklar (Ovoflavin) und aus Milch (Lactoflavin) rein dargestellt. Summenformel: C₁₆H₂₀N₄O₆ oder C₁₇H₂₀N₄O₆. Bei der Acetylierung traten 4 Acetylreste ins Molekül ein. Die Acetate zersetzen sich bei 240°; der Mischzersetzungspunkt von Ovoflavin- und Lactoflavin-Acetat zeigte keine Depression. Der chemische Vergleich spricht also für die Identität des aus Eiklar und des aus Molken gewonnenen Farbstoffes. Dagegen unterscheiden sich beide bei der biologischen Prüfung.

Kristallisiertes Lactoflavin besitzt nämlich Vit.-B₂-Wirksamkeit. Einer Ratteneinheit (40 g Gewichtszunahme in 4 Wochen) entspricht eine Tagesdosis von 5—10 γ Lactoflavin. Die Vit.-Wirksamkeit bleibt auch erhalten, wenn man den Farbstoff über das chloroformlösliche Acetat reinigt. Dagegen besitzt Ovoflavin, in gleichen Mengen wie Lactoflavin gefüttert, viel geringere Vit.-Wirksamkeit. Es sind Versuche im Gang, die Ursache für das verschiedene biologische Verhalten des kristallisierten Farbstoffes aus Eiklar und aus Milch aufzuklären.

Die Flavine kommen in der Natur teils in freier, dialysabler Form vor, wie z. B. in der Milch, teils gebunden an hochmolekulare Träger, beispielsweise in der Hefe und der Leber; in diesem Zustande diffundieren sie nicht durch Zellophan- oder Pergament-Schläuche. Die Vit.-B₂-Wirksamkeit sitzt bei derartigen Diffusionsversuchen stets in der Farbfraction. Die Farbkomponente des sogenannten gelben Oxydationsfermentes von Warburg und Christian (aus Hefe dargestellt) ist ein Flavin.

Die Flavine können durch Na-Hyposulfit, Zn-Staub oder katalytisch erregten Wasserstoff unter Entfärbung reduziert werden. Beim Schütteln

mit Luft kehrt unter Dehydrierung die ursprüngliche Farbe wieder. Auch in manchen biologischen Systemen findet eine Hydrierung von Flavinen unter gleichzeitiger Dehydrierung geeigneter Substrate statt. Es erscheint möglich, dass Flavine im lebenden Gewebe gewissermassen als „Methylenblau der Zelle“ fungieren. Trifft die Annahme zu, dass das Vit.-B₂ ein Flavin ist, so müsste man daran denken, seine Funktion in der Beteiligung an Oxydationsvorgängen in der Zelle zu erblicken.

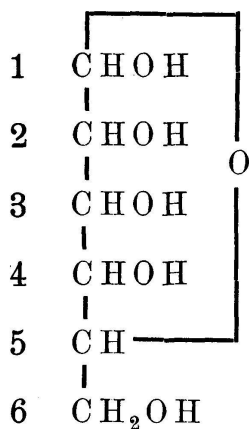
3. FR. FICHTER (Basel). — *Elektrolysen und chemische Parallelreaktionen.* (Nach Versuchen von Dr. R. E. Meyer und Dr. W. Siegrist.)

Die oft diskutierte Frage, ob die elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese auf Anionenentladung oder auf eigentlicher Oxydation unter Mitwirkung von Sauerstoff beruht, scheint dadurch entschieden werden zu können, dass man in nichtwässrigen Lösungsmitteln und bei Ausschluss von Wasser elektrolysiert: unter diesen Umständen sollte eine Oxydation unmöglich sein. Die 4-tertiär-Butyl-2,6-dimethylbenzoesäure gibt nun, in absolutem Methylalkohol elektrolysiert, 4-tertiär-Butyl-6-methyl-phtalsäure (1, 2), womit die Möglichkeit einer richtigen Oxydation auch unter diesen Umständen bewiesen wird.

Die Theorie der Kolbeschen Elektrosynthese kann vielleicht auf Grund von Versuchen mit Gemischen von Propionat und Nitrat (in schwach alkalischer Lösung) eine neue Aufklärung finden. Bei dieser Elektrolyse entstehen vier Hauptprodukte: Aethylnitrat, Aethylenglykoldinitrat, Butylnitrat und Tetramethylenglykoldinitrat. Wir sind noch mit der Trennung und Reindarstellung der Komponenten beschäftigt und hoffen bald, die Deutung der Reaktion entwickeln zu können.

4. A. GEORG, jun. (Genève). — *Quelques remarques sur l'activité optique des différents centres asymétriques dans les formes pyranoses, furanoses et à chaîne ouverte des sucres et de leurs dérivés.*

Le tableau de la rotation moléculaire des différents centres asymétriques des pyranoses donné par Isbell¹ est à corriger en tenant compte du fait nouveau que le β méthylmannoside et ses dérivés possèdent également le cycle pyranique et ne présentent pas, en solution aqueuse, l'anomalie de rotation des dérivés correspondants du mannose α .² En utilisant pour les calculs le pouvoir rotatoire de la forme β du mannose (et du lyxose) au lieu de celui de la forme α , on arrive à des résultats entièrement différents pour les rotations des atomes de carbone C₂ et C₅: p. ex. dans le cas des hexoses C₂ = +3240 (au lieu de +7450) et C₅ = +4000 (au lieu de -100). L'extension de la règle des lactones de Hudson aux sucres eux-



¹ Bureau of Standards Journal of Research 3, 1041 (1929).

² Bott, Haworth et Hirst, Soc. 1930, 2653.

mêmes par Drew et Haworth¹ retrouve ainsi une justification au moins partielle.

En effectuant pour les pyranoses et les pyranosides entièrement méthylés des calculs analogues, on arrive pour la rotation des différents centres asymétriques à des valeurs du même signe et du même ordre de grandeur que pour les pyranoses non méthylés.

Pour les furanoses et les furanosides méthylés par contre, le calcul conduit à des valeurs entièrement différentes. En particulier la rotation moléculaire du centre C_4 , négative chez les pyranoses, devient positive chez les furanoses. Quant à la rotation du centre C_1 , dont la valeur numérique est approximativement la même chez les pyranosides et les furanosides, plusieurs arguments sérieux tirés des points d'ébullition, des équilibres de mutarotation, de la stabilité des dérivés acétohalogénés, etc. conduisent à lui attribuer le signe —, ce qui revient à dire que la configuration des formes α et β est probablement, chez les furanoses, l'inverse de ce qu'elle est chez les pyranoses.

Des calculs du même genre ont révélé des différences analogues pour les lactones γ et δ des acides aldoniques. Le signe de la rotation du centre impliqué dans la lactonisation (C_4 ou C_5) est toujours positif, en conformité avec ce qu'exige la règle des lactones de Hudson. En passant d'un sucre à la lactone de l'acide correspondant ($\text{CHOH} \rightarrow \text{CO}$ en position 1), le signe optique du centre C_2 est généralement changé.

En ce qui concerne les formes à chaîne ouverte, les données dont on dispose à l'heure actuelle sont encore trop peu nombreuses et les résultats qu'elles fournissent sont souvent contradictoires.

5. L. CHARDONNENS (Fribourg). — *Le 6,6'-dibenzoyl-indigo.*

La 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone, dans laquelle les atomes d'hydrogène du groupe méthyle sont rendus mobiles par la présence des groupements nitro en ortho et benzoyle en para, se condense avec la p-nitroso-diméthylaniline pour donner l'azométhine correspondante : le p-diméthylamino-anile du 2-nitro-4-benzoyl-benzaldéhyde. Cette azométhine, hydrolysée par l'acide chlorhydrique, fournit le 2-nitro-4-benzoyl-benzaldéhyde, qui, condensé avec l'acétone en présence de soude caustique, d'après la méthode de BAEYER, donne le 6,6'-dibenzoyl-indigo. Le colorant est bleu à pointe de vert; sa cuve d'hydrosulfite en milieu alcalin est bleu violacé.

6. HENRI DE DIESBACH (Fribourg). — *Quelques dérivés de l'antraflavone.*

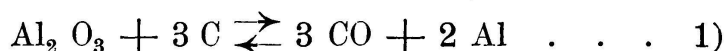
Comme l'antraflavone (dianthraquinonyl-éthylène) peut exister sous les deux formes *cis* et *trans*, il a été essayé de passer de l'une à l'autre des deux formes qui ne sont pas encore connues et déterminées à l'heure actuelle en transformant la double liaison en une simple liaison. Le dianthraquinonyl-éthane a été obtenu en réduisant l'antraflavone en solution

¹ Soc. 1926, 2303.

d'acide sulfurique concentré par la poudre d'aluminium. Une seconde méthode pour obtenir un dérivé de l'antraflavone ayant une liaison simple est la préparation du diphtaloyl-benzyle. Ou les groupements CH de l'antraflavone sont remplacés par des groupements CO. Cette synthèse a été exécutée en partant du ditolyle par nitration et remplacement des deux groupements nitrés par des groupements carboxyliques, condensation avec le benzène en tétracétone et fermeture des noyaux anthraquinoniques par le chlofe. La nouvelle dicétone présente des différences considérables dans ses propriétés avec le benzyle.

7. W. D. TREADWELL, L. TEREBESI, A. GYGER und J. HARTNAGEL.
— *Zur Kenntnis der Reduktion der Tonerde mit Kohle.*

Im Hinblick auf die technische Gewinnung des Aluminiums durch Reduktion von Tonerde mit Kohle nach der Reaktion:



beansprucht die freie Bildungsenergie der Tonerde besonderes Interesse. Da für die Bildung der Tonerde aus den Elementen sowohl die Wärmetönung als auch die spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile bis zu sehr tiefen Temperaturen gut bekannt sind, so kann mit Hilfe dieser Wärmedaten die freie Bildungsenergie der Tonerde nach der thermodynamischen Gleichung:

$$A_T = U_T - T S_T \quad . . . \quad 2)$$

(U_T = Wärmetönung; S_T = Entropie des Systems) berechnet werden, indem man die Werte von U_T und S_T mit Benützung der bekannten Beziehungen:

$$U_T = U_{298,1} + \sum_{298,1}^T C_p dT \quad \text{und}$$

$$S_T = \int_0^{T_1} C_{pI} \cdot d \ln T + \frac{H_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_{pII} \cdot d \ln T + \frac{H_2}{T_2} + \text{ usw.}$$

ermittelt. I, II usw. bezeichnen hierin die vorkommenden Phasen, H_1 , H_2 usw. die resp. latenten Umwandlungswärmen bei den zugehörigen Temperaturen.

Ausgedrückt in Volt ergeben sich so für die freie Bildungsenergie der α -Tonerde die folgenden Werte.

Im Bereich von:

$$\begin{aligned} 200 - 930^\circ \text{K} : A &= 2,573 - 5,37 \cdot 10^{-4} (T - 500) \text{ Volt} \\ 930 - 2320^\circ \text{K} : A &= 2,302 - 5,65 \cdot 10^{-4} (T - 1000) \text{ Volt} \\ 2320 - 2600^\circ \text{K} : A &= 1,517 - 5,41 \cdot 10^{-4} (T - 2400) \text{ Volt} \quad . . . \quad 3) \end{aligned}$$

In analoger Weise wurde unter Berücksichtigung der neusten Wärmedaten die freie Bildungsenergie von Gl. 1) berechnet. Aus den

berechneten A-Werten ergibt sich dann folgende Tensionskurve für das Kohlenoxyd von Gl. 1). Zwischen 1500 und 2320° K gilt:

$$\log p_{\text{CO}} = - \frac{22550}{T} + 10,01 \text{ Atm.} \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Der Vergleich der berechneten Werte von 3) mit den Beobachtungen konnte durchgeführt werden:

a) Im Temperaturbereich von 380—460° K an Hand unserer Werte für die E. M. K. der Chlor-Aluminium-Kette und des von *Fischer* und *Gewehr*¹ bestimmten Gleichgewichtes bei der Ueberführung von Aluminiumoxyd in das Chlorid mit Chlorwasserstoff.

b) Im Temperaturbereich von 1120—1380° K an Hand unseren E. M. K.-Werten der Sauerstoff-Aluminiumkette.

c) Im Temperaturbereich von 1880—2120° K konnten die Kohlenoxyd-Drucke nach Reaktion 1) in bester Uebereinstimmung mit Gl. 4) bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde ein inniges Gemisch von C + Al₂O₃ in einem Kohlerohr-Widerstandsofen in einer Atmosphäre von reinem Argon erhitzt. Während der Erhitzung wurde die Gastüllung der Apparatur mit Hilfe einer kleinen Zirkulationspumpe zwischen dem Ofen und einem auf genau konstanter Temperatur befindlichen Messgefäss in Umlauf gehalten. Im letztern wurde die Dichte des Gases durch Messung seiner Wärmeleitung (Spannungsänderung an einem Heizdraht. Die Empfindlichkeit war so eingestellt, dass 0,3 Prozent CO in der ursprünglichen Argonfüllung noch angezeigt wurden) dauernd beobachtet. Ausserdem wurde zur Kontrolle der CO-Gehalt der Gasfüllung des Ofens am Schluss von einigen Versuchen analytisch bestimmt. Die Temperatur des Kohlerohrs wurde mit einem optischen Pyrometer bestimmt, wobei die Korrektur, welche infolge der Beobachtung durch das Kühlwasser des Ofens hindurch und die Ofenwandung (Quarzrohr) vorzunehmen war, in besondern Versuchen bestimmt wurde.

d) Im Temperaturbereich von 1930—2160° K ergab sich ein befriedigender Anschluss der berechneten CO-Drucke an die von *R. Brunner*² gemessenen Tensionen bei der Reduktion von Tonerde zum Metall unter der Annahme, dass Aluminium bei hohen Temperaturen beträchtliche Mengen seines Karbids zu lösen vermag. Wenn daher Aluminium als reichlicher Bodenkörper vorhanden ist, so müsste der gemessene Totaldruck $p \sim p_{\text{CO}} + p_{\text{Al}}$ sein, was auch recht genau zu gelten scheint.

Für den mutmasslichen Dampfdruck des Aluminiums wurde unter Berücksichtigung der freien Endenergie des Kondensats die Gleichung:

$$\log p_{\text{Al}} = - \frac{12627}{T} + 2,5 \log T - 3,66$$

abgeleitet.

¹ Z. anorg. Ch. 209, 24 (1932) siehe ferner Helv. 15, 1058 (1932).

² Z. El. Ch. 38, 55 (1932).

Reduktionsversuche mit einem innig gemischtem Pulver von Tonerde und Kohle, welches in einem Flambbogen in einer Argon-Atmosphäre erhitzt wurde, zeigten, dass der grössere Teil des entstehenden Metalls aus der Reaktionsmasse abdestilliert und sich in einer Entfernung von 5—10 cm von dem Flambbogen an den wassergekühlten Wandungen des Ofens absetzte. Das unter variierten Versuchsbedingungen erzeugte Sublimat wurde genau analysiert. Es bestand aus einem innigen Gemisch von 7—17 % Al, 16—23 % $Al_4 C_3$ und Tonerde. Ein Zusatz von Kieselsäure zum Reaktionsgemisch verringerte die Menge des Sublimats bei sonst gleich verlaufender Reduktion auf $\frac{1}{3}$.

In Übereinstimmung mit unseren kinetischen Betrachtungen verläuft die Reduktion von $Al_2 O_3$ mit Kohle zum Metall wesentlich schneller als die Bildung des Karbids im Bereich von 2000° K. Es werden dementsprechend bei kurzer Erhitzungsdauer die besten Metall-Ausbeuten erhalten. Mit dem Karbid als Bodenkörper setzt sich das CO der Gasphase nur sehr langsam ins Gleichgewicht.

Die Gase, welche bei der Zersetzung unserer sublimierten Reaktionsprodukte mit Säure erhalten wurden, bestanden aus H_2 und CH_4 . Es erscheint uns daher fraglich, ob bei der Reduktion von Tonerde mit Kohle neben $Al_4 C_3$ noch andere Karbide in merklicher Menge entstehen.

8. W. FEITKNECHT (Bern). — *Gleichgewichtsbeziehungen zwischen basischen Salzen und Hydroxyden.*

Bei den schwerlöslichen basischen Salzen vor allem der zweiwertigen Metalle kann man zwischen den normalen *Verbindungen mit definierter Zusammensetzung und Struktur* und solchen *wechselnder Zusammensetzung* unterscheiden. Die erstern lassen sich vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre aus behandeln wie die übrigen schwerlöslichen Verbindungen, d. h. im Gleichgewicht mit der Mutterlauge ist das Produkt aus den Aktivitäten der das basische Salz zusammensetzenden Ionen konstant. Diese Konstante ist das *Löslichkeitsprodukt* des basischen Salzes. Für ein Salz von der Zusammensetzung MeX_2 , $x Me(OH)_2$ lautet der Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt:

$$[aMe]^{x+1} \cdot [aX^1]^2 \cdot [aOH^1]^{2x} = L$$

Für basisches Zinksulfat und basisches Wismutchlorid wird diese Beziehung geprüft und bestätigt gefunden.

Basisches Salz und Hydroxyd können nur nebeneinander im Gleichgewicht bestehen, wenn die Aktivität der entsprechenden Ionen so ist, dass beide Löslichkeitsprodukte, das des basischen Salzes und das des Hydroxyds, erreicht sind. Die Gleichgewichtsbedingungen werden abgeleitet. Der Versuch, sie bei den basischen Zinksalzen zu prüfen, scheitert daran, dass bei Verwendung von frisch gefälltem Hydroxyd der Bodenkörper nicht aus basischem Salz und Hydroxyd besteht, sondern aus basischen Salzen variabler Zusammensetzung.

Aus der früher ermittelten Gleichgewichtskonzentration des Systems Zinkoxyd, basisches Zinksulfat wird das Löslichkeitsprodukt des Zinkoxyds berechnet und in guter Übereinstimmung mit dem auf anderm Wege erhaltenen Wert gefunden.

Auf Grund dieser Gleichgewichtsbetrachtungen kann das Verhalten der Salzlösungen der zweiwertigen Metalle bei der Titration mit Lauge gedeutet werden. Ist das Löslichkeitsprodukt des basischen Salzes gross, wie bei den Magnesiumsalzen, so fällt von Anfang an Hydroxyd aus, der Umschlagspunkt fällt mit dem Äquivalentspunkt zusammen.

Bei den übrigen zweiwertigen Metallen haben die basischen Salze ein kleines Löslichkeitsprodukt und scheiden sich deshalb zuerst an Stelle des Hydroxyds aus. Bei rascher Einstellung des Gleichgewichts sollte sich das basische Salz in Hydroxyd umwandeln, sobald dessen Löslichkeitsprodukt erreicht ist, und der Umschlagspunkt sollte ebenfalls mit dem Äquivalentspunkt zusammenfallen. In Wirklichkeit reagieren die einmal ausgeschiedenen basischen Salze nur langsam, und so tritt der sprunghafte Anstieg der Hydroxylionenkonzentration nach Zufügen von 75—90 % der theoretischen Laugenmenge ein; deshalb eignet sich eine derartige Titration nicht zur quantitativen Bestimmung dieser Metalle. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit der basischen Salze durch Temperaturerhöhung stark gesteigert werden kann, erscheint dagegen die titrimetrische Bestimmung in der Hitze möglich.