

Section de Chimie

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): **125 (1945)**

PDF erstellt am: **05.07.2024**

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. Section de Chimie

Séance de la Société suisse de Chimie

Samedi et dimanche, les 1^{er} et 2 septembre 1945

Président : Prof. Dr R. SIGNER (Berne)

Secrétaire : P. D. Dr H. NITSCHMANN (Berne)

1. A. HERCZOG und KARL WIELAND (Zürich). — *Thermische Dissoziation von Cadmiumjodid.* (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.)

Eine absorptionspektrographische Untersuchung des thermischen Gleichgewichtes von CdJ_2 -Dampf zwischen 900 und 1200°C ergibt, dass CdJ_2 nicht nur in $\text{Cd} + \text{J}_2$, sondern überwiegend in $\text{CdJ} + \frac{1}{2} \text{J}_2$ zerfällt, wobei die J_2 -Moleküle bei dieser hohen Temperatur grösstenteils in Atome gespalten sind. Eine thermodynamische Berechnung des homogenen Gleichgewichtes von CdJ_2 -Dampf bestätigt das Vorhandensein von relativ grossen Mengen an CdJ (oberhalb etwa 1000°C) und ergibt in quantitativer Hinsicht eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und spektrographisch gefundenen Jodmengen. Über die Dissoziationsverhältnisse von CdJ_2 -Dampf bei 1000° und 1200°C , wie sie sich aus unserer Berechnung für einen Nulldruck von 135 mm ergeben, orientieren die folgenden prozentualen Mengenangaben:

	CdJ_2	Cd	J_2	CdJ	J
bei 1000°C :	93,0	0,8	0,5	2,6	3,1 %
bei 1200°C :	73,8	3,8	1,4	8,1	12,9 %

Wir haben guten Grund zu glauben, dass das hier für CdJ_2 gefundene Gleichgewichtsschema, bei dem die zweiatomigen Radikale mitbeteiligt sind, in analoger Weise auch für die meisten andern Salzdämpfe zutrifft, sofern diese erst bei hohen Temperaturen (oberhalb etwa 1000°C) merklich dissoziieren.

2. CHARLES TSCHAPPAT (Lausanne). — *Sur l'activité de l'ion hydrogène, l'inversion du saccharose et l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en solutions chlorhydriques et bromhydriques.*

On sait que l'inversion du saccharose et l'hydrolyse de l'acétate de méthyle sont catalysées par les ions H^+ et que la constante K de vitesse de réaction croît rapidement avec l'augmentation de la concentration de l'acide catalyseur, lorsqu'il s'agit d'électrolytes forts.

Scatchard et Harned avaient montré qu'en solution chlorhydrique très diluée ($m = 0,1$ à $m = 0,01$) cette constante K était proportionnelle à l'activité de l'ion H^+ , ce qu'exprime la relation $K/a_H = \text{constante}$. Duboux a étendu ces recherches aux solutions concentrées d' HCl ($m = 0,1$ à $m = 11$). Il est arrivé à des résultats semblables en tenant compte de l'activité du solvant dont le rôle paraît être important dans le cas de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle: la relation s'écrit alors $K/a_H a_{H_2O}^n = \text{constante}$. Le calcul de l'activité de l'ion H^+ exige la connaissance préalable de l'activité de l'ion Cl^- qui repose sur les postulats de Mac Innes et sur la relation d'Harned.

Une étude entreprise par Duboux, Bovet et Meylan, en utilisant, comme catalyseur, des solutions d' HCl pur et des mélanges $HCl-NaCl$, $HCl-KCl$ et $HCl-LiCl$, obtenus en faisant varier les proportions respectives d'acide et de sel, tout en maintenant la molalité de l'ion Cl^- constante et égale à 0,825 et 4,15, a permis, à ces auteurs, d'affirmer que les postulats de Mac Innes s'appliquent rigoureusement aux solutions concentrées et que les constantes de vitesse d'inversion et d'hydrolyse sont sensiblement proportionnelles au produit de l'activité de l'ion H^+ par l'activité de l'eau.

Sur les conseils de Duboux et en collaboration avec Weidmann, nous nous sommes proposés d'étendre ces recherches, en remplaçant HCl par des solutions d' HBr pur ou contenant des proportions variables de bromures alcalins tout en maintenant constante la molalité en ions Br^- , et égale à 0,825, et de vérifier l'hypothèse émise par Duboux sur l'égalité des coefficients d'activité des ions Cl^- et Br^- en solution diluée.

Les résultats obtenus ont montré que le postulat de Mac Innes se vérifiait aussi en milieu bromhydrique et que l'activité de l'ion Br^- reste la même quand il est associé au cation Na^+ ou K^+ . En outre, il a été prouvé que les coefficients d'activité des ions Br^- et Cl^- sont identiques, aux erreurs d'expérience près, et en solution de molalité maxima = 0,825.

Dans l'inversion du saccharose, le rapport $K/a_H a_{H_2O}^n$ est constant lorsque le catalyseur est constitué par HBr pur; en présence de HCl pur, la proportionnalité entre K et $a_H a_{H_2O}^n$ est légèrement moins bonne. Pour les mélanges acide-sel, ce rapport présente, entre les valeurs extrêmes, un écart de 16 % en milieu bromhydrique et de 7 % en milieu HCl .

Dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle, le rapport $Ka/a_H a_{H_2O}^7$ est au contraire constant pour HCl pur, tandis que pour HBr pur, on observe un écart maximum de 15 %. En milieu acide—sel, la variation de ce rapport est de 15 % pour les deux acides halogénés. Ces écarts semblent être faibles si l'on tient compte que ce rapport est entaché d'une erreur de ± 8 à 10 %.

En résumé, ces résultats paraissent justifier les hypothèses formulées par Duboux sur l'égalité des coefficients d'activité des ions Br^- et Cl^- et des vitesses de réaction catalysées par des solutions diluées de HBr et HCl .

3. WERNER NOWAKI (Bern). — *Die Kristallstruktur von Adamantan*.
Kein Manuskript eingegangen.

4. LOUIS CHARDONNENS (Fribourg). — *Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique*.

La réaction de synthèse de dérivés du 2-phényl-indazole à partir de dérivés adéquats du 2-méthyl-azobenzène sous l'action de déshydrogénants tels que le nitrosobenzène¹, est étendue à d'autres exemples, dans le dessein de montrer qu'une activation du groupe méthylique est nécessaire pour cette réaction. En effet, tandis que le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène et le 2-méthyl-3-nitro-azobenzène donnent par déshydrogénation suivie de cyclisation le 6-nitro- et le 4-nitro-2-phényl-indazole, les dérivés du 2-méthyl-azobenzène qui ont en position 5, donc en para au méthyle, au lieu du groupe nitré, les substituants Cl, Br ou benzoyle, ne réagissent pas. Ces derniers substituants, connus d'ailleurs par d'autres réactions comme moins activants, n'exercent donc pas une influence suffisante. Par contre, le 2-méthyl-3-nitro-5-benzoyl-azobenzène réagit beaucoup mieux que le 2-méthyl-3-nitro-azobenzène, de telle sorte que l'influence du benzoyle est cependant réelle. Les dérivés du 2-méthyl-5-nitro-azobenzène substitués dans le deuxième noyau benzénique, soit par le groupe méthoxy en 4' soit par le groupe nitré dans les trois positions, réagissent comme le 2-méthyl-5-nitro-azobenzène lui-même. La réaction pourrait donc être générale, pour autant que groupe méthylique fût rendu réactif. Le 2-méthyl-5-nitro-4'-diméthylamino-azobenzène fait cependant exception; traité dans les mêmes conditions que les composés précédents, il ne donne pas le dérivé indazolique attendu.

Parmi les substituants qui, tels que les groupes NO₂, CN, benzène-sulfonyle, benzoyle, formyle, cinnamoyle, benzène-azo ou les halogènes, exercent une influence activante sur le groupe méthylique, il faut ranger aussi le groupe styryle C₆H₅CH = CH-. Le 4-méthyl-3-nitro-stilbène donne en effet avec l'aldéhyde p-diméthylamino-benzoïque le 3-nitro-4-(p-diméthylaminostyryl)-stilbène. Le groupe styryle semble être toutefois le plus faible des substituants étudiés jusqu'ici.

Ont encore parlé: Willy Buser, Berne; Robert Flatt, Lausanne; Hans Kuhn, Bâle; V. Prelog, Zurich; F. Rohner, Neuhausen; G. Schwarzenbach, Zurich; R. Wijinger, Zurich.

¹ Helvetica Chimica Acta, **23**, 1399 (1940).