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: 128 (1948)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

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: 09.07.2025

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

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Samstag und Sonntag, den 4. und 5. September 1948

Präsident: Prof. Dr. W. Kuhn (Basel)

1. Rudolf Signer und A. Aeby (Bern). — *Aufteilung der Zellulose in Moleküle und Mizellen bei der Veresterung.*

Schon bei den ersten Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung hochmolekularer Stoffe [1] wurde festgestellt, daß sich Celluloseazetate grundsätzlich anders verhalten als die übrigen aus Kettenmolekülen aufgebauten Stoffe. Es schienen in Lösung nebst den Molekülen auch wesentlich gröbere, leicht orientierbare Teilchen (Mizellen) vorhanden zu sein.

Diese Erscheinung wurde später genauer untersucht [2]. Dabei zeigte sich folgendes:

1. Mizellen treten nur auf, wenn man Linters, nicht aber wenn man Zellstoff azetyliert.
2. Sie finden sich bei Azetaten mit hohem Azetylgehalt (Triazetat) wie bei den daraus durch teilweise Verseifung hergestellten sekundären Azetaten.
3. Der Mizellanteil ist groß, wenn die Linters nur kurze Zeit (bis zum Verschwinden der sichtbaren Faseranteile) mit dem Azetylierungsmittel behandelt werden. Bei längerer Azetylierung nimmt der Mizellanteil stetig ab.
4. Die Mizellen sind sehr stabil. Sie bleiben bei Variation des Lösungsmittels, bei beträchtlicher Temperaturerhöhung sowie auch bei beliebig starkem Verdünnen erhalten.
5. Durch fraktioniertes Fällen kann der Mizellanteil angereichert werden.
6. Mit der Ultrazentrifuge von Svedberg lassen sich die Mizellen als rascher sedimentierende Teilchen neben den Molekülen erkennen.

---

[1] Ztschr. phys. Chem., Abt. A. **165**, 186 (1933).

[2] Dissertation F. Opderbeck, Bonn, 1937. « Über den Lösungszustand azetylierter Zellulose. »

Neuerdings[1] wurden Mizellen auch bei Zellulose-Estern anderer Säuren festgestellt und mit dem Elektronenmikroskop sichtbar gemacht. Es sind Stäbchen oder Spindeln von etwa 100 Å Dicke und einigen tausend Å Länge. Es handelt sich wahrscheinlich um die bestkristallisierten Anteile der Zellulose, welche nur oberflächlich verestert sind.

2. F. Gros (Paris). — *L'action du pénicilline et de la streptomycine sur le métabolisme des nucléoprotéides.* — Pas reçu de manuscrit.

3. Max Kofler, Alfred Ronco, Waldemar Guex und Otto Isler (Basel). — *Über die Äther und Ester des synthetischen Vitamins A.*

Nach dem früher beschriebenen Aufbauprinzip des Vitamin-A-Methyläthers (Experientia 2, 31 [1946] und Emil-Barell-Festschrift 1946, Seite 31) und des Vitamin-A-Alkohols (Helv. Chim. Acta *30,* 1911 [1947]) wurden eine Reihe von Estern und Äthern des Vitamins A dargestellt. Für die letzte Verfahrensstufe, nämlich die Allylumlagerung und Dehydratisierung, werden mehrere neue Methoden aufgezählt. Die reinen Derivate des Vitamins A werden charakteriert und ihre Beständigkeitsprüfung gegen Luft, Licht, Wärme und Alkali dargelegt.

Das Azetat, das Succinat und das β-Naphthoat besitzen sehr gutes Kristallisationsvermögen. Das Palmitat und das Stearat schmelzen bei Raumtemperatur. Das Oleat, das Laurat und das Butyrat sind nur als Öle erhalten worden. Die alkalische Hydrolyse der Ester verläuft erwartungsgemäß als Reaktion 2. Ordnung.

Molare Exaltation der Vitamin-A-Ester: $16{,}5 \pm 0{,}6$. Molare Extinktion bei 328 mμ zirka 50 000. Molare Extinktion der Carr-Price-Messung (Pulfrich S 61): $(120 \pm 8) \cdot 10^3$. Biologische Wirksamkeit der Ester (Standard β-Carotin) berechnet auf 1 g Vitamin-A-Alkohol: $(3{,}5 \pm 0{,}6) \cdot 10^6$ i. E. Der Methyläther besitzt annähernd die gleiche Wirksamkeit. Der Butyläther ist in kleinen Dosen wenig, der Phenyläther unwirksam.

4. Emile Cherbuliez et Jean-Pierre Leber (Genève). — *Sur l'estérification directe de l'acide phosphorique et les mécanismes de l'estérification directe.*

La vitesse de l'estérification de l'acide orthophosphorique par un alcool — vitesse très petite comparée à celle avec laquelle réagissent la plupart des acides — est approximativement proportionnelle au carré de la concentration de l'acide phosphorique. Cela rend probable qu'il s'agit d'une réaction où en une étape lente deux molécules d'acide

---

[1] Dissertation A. Aeby, Bern, 1948. « Herstellung und Untersuchung von Zellulose-Estern. »

perdent une molécule d'eau; la liaison anhydride d'acide ainsi formée réagit ensuite en une réaction beaucoup plus rapide avec l'alcool. Cette interprétation est corroborée par les faits suivants: le phénol est estérifié par l'acide phosphorique à peu près aussi vite que l'éthanol; or, dans la réaction directe acide + alcool = ester + eau, on sait que les alcools tertiaires et les phénols ont des vitesses de réaction très inférieures à celles des alcools primaires. Par ailleurs, chauffé quelque temps à 100°, l'acide orthophosphorique pur se transforme déjà partiellement en eau et en acides polyphosphoriques, dont nous avons montré antérieurement la facilité d'alcoolyse avec production d'acides alcoylphosphoriques. Un effet autocatalytique de l'acide phosphorique sur sa propre estérification est à exclure, puisque dans le cas de l'estérification de l'acide benzoïque par l'éthanol, l'acide orthophosphorique ne produit qu'une accélération minime de la réaction. — Il faut donc distinguer à côté de la réaction d'estérification normale (notamment des acides carboxyliques) qui implique probablement la formation de combinaisons d'addition entre acide et alcool, un processus où l'acide se transforme par départ d'eau en un anhydride capable ensuite de donner de l'ester avec un alcool. Si dans le cas de l'acide phosphorique, le second mécanisme intervient presque exclusivement, nous en voyons la raison dans le fait que la molécule PO_4H_3 contient un atome de phosphore coordinativement complètement saturé et très stable sous cette forme, tandis que dans les fonctions carboxyles par exemple, on a affaire à un groupement non saturé au point de vue coordinatif. Le mécanisme d'estérification par l'intermédiaire des anhydrides des acides intervient d'ailleurs dans les cas tels que ceux des acides nitreux et hypochloreux; ces deux acides s'estérifient avec une facilité et une rapidité particulières, évidemment parce qu'à l'état libre ils ne transforment spontanément déjà partiellement en leurs anhydrides.

5. Oskar Hagger (Zürich). — *Plexiglas, durch neuartige Aktivatoren bei Raumtemperatur polymerisiert.*

Durch die Auffindung der Sulfinsäuren zur Anregung der Polymerisation der Vinylverbindungen bei erniedrigten Temperaturen läßt sich insbesondere die Blockpolymerisation von Methacrylsäuremethylester zu farblosem Plexiglas bei Raumtemperatur gut durchführen, womit neuartige technologische Anwendungen möglich werden. Diese Aktivatoren sind gegenüber dem bekannten Benzoylperoxyd noch dadurch ausgezeichnet, daß die Polymerisation durch den Stabilisator Hydrochinon nicht inhibiert wird und ohne Verzögerung beginnt.

Der Polymerisationsgrad erwies sich als unabhängig von der Katalytkonzentration im Bereich der gesättigten Lösung $^1/_{50}$ Molar bis zur minimalen Grenze $^1/_{500}$ Molar. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wächst mit der Wurzel aus der Katalysatormenge.

Eine Temperaturerhöhung um 10° bewirkt eine Verdoppelung der viskosimetrisch gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeit, aber auch

eine Verkleinerung des Polymerisationsgrades, bzw. der Härte der Blockpolymerisate.

Es wurde für Sulfinsäure und für Benzoylperoxyd ein und dieselbe minimale Grenzkonzentration gefunden, aus der sich ergab, daß jede gestartete Kette ein Molekül des Aktivators verbraucht, so daß diese Anregung nicht weiter als Katalyse bezeichnet werden sollte.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylmethacrylat mit (Toluol) Sulfinsäure wird durch die Arrheniussche Gleichung gegeben.

$$k = 10^{5,9} \cdot \sqrt{c} \cdot e^{-\frac{12600}{R \cdot T}}$$

wobei c = Konzentration des Aktivators als Molenbruch.

Es haben noch gesprochen: G. Karagounis, Zürich; Hans Kuhn, Basel; Ph. A. Plattner, Zürich; Vlado Prelog, Zürich; Gerold Schwarzenbach, Zürich; Siegfried Wehrli, Zürich.