

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): **109 (1928)**

PDF erstellt am: **25.07.2024**

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

Vendredi, 31 août et samedi, 1^{er} septembre 1928

Präsident : Prof. Dr. W. D. TREADWELL (Zurich)

Secrétaire : Ing.-chim. H. ROTH (Zurich)

1. L. HACKSPILL (Strasbourg). — *Sur quelques propriétés des métaux alcalins.*

Dans sa conférence M. Hackspill a attiré l'attention sur les propriétés les plus caractéristiques de cette famille si homogène de métaux. Il a montré en particulier que rien n'est plus facile que d'extraire les métaux alcalins de leurs combinaisons. Il suffit pour cela d'opérer dans le vide à une température assez élevée pour que le métal ait une pression de vapeur suffisante pour qu'on puisse le considérer comme un corps volatil. Il est ainsi possible de prévoir un grand nombre de réactions génératrices en se guidant d'après la loi de volatilité ou loi de Berthollet généralisée. Si le lithium tient une place à part, c'est en grande partie en raison de son point d'ébullition très élevé qui influe sur les propriétés chimiques de ses composés.

L'auteur aidé de son assistant M. Rollet a fait ensuite quelques expériences. Il a préparé du potassium à partir de son chlorure, montré la fluorescence de la vapeur de potassium et de celle de rubidium comparé l'effet photoélectrique du potassium à la variation de résistance du sélénium en fonction de l'éclairement.

Parmi les propriétés chimiques, l'oxydation a été étudiée par Rengade. Le caesium n'a pas moins de huit degrés d'oxydation dont quatre sont révélés par l'analyse thermique du système $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Cs}$.

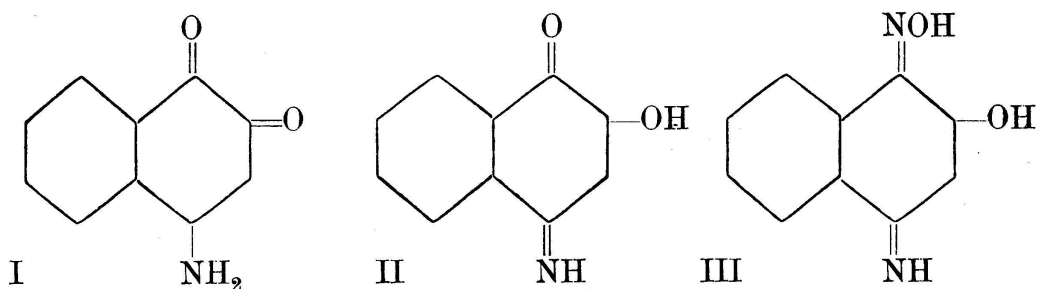
Le phosphore fournit par union directe et élimination par évaporation de l'excès de métal alcalin, une classe spéciale de composés P_3M_2 solubles dans l'ammoniac liquide et capables de donner par double décomposition dans ce solvant des phosphures de métaux lourds qui y sont insolubles.

Les carbures de potassium et de sodium ont été obtenus également par union directe (Hackspill et Schwartz). Enfin l'auteur a préparé en collaboration avec M. Rinck divers alliages K—Na par l'action de l'un de ces métaux sur le chlorure de l'autre. Bien que cette réaction ne se passe pas en milieu homogène il y a équilibre et la loi d'action de masse est applicable, dans une certaine mesure tout au moins.

Le conférencier a terminé en exprimant le vœu que son exposé attirant l'attention des chercheurs sur quelques points encore mal élucidés, suscite de nouveaux travaux.

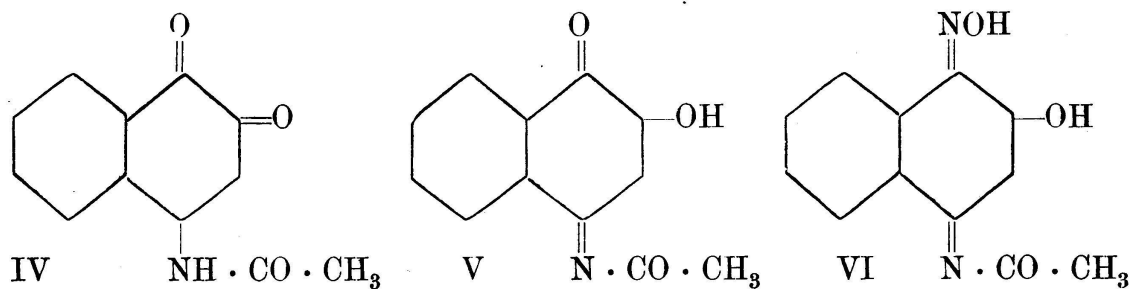
2. H. GOLDSTEIN (Lausanne). — *Action de l'hydroxylamine sur l'α-amino-β-naphtoquinone et ses dérivés.* En collaboration avec Pierre Koetschet.

On sait qu'en solution alcaline la 4-amino-1,2-naphtoquinone (I) réagit avec l'hydroxylamine sous la forme tautomère de 2-oxy-1,4-naphtoquinonimine (II) et fournit l'oxime III. Or, en effectuant la réaction en solution acide, on obtient la même oxime.

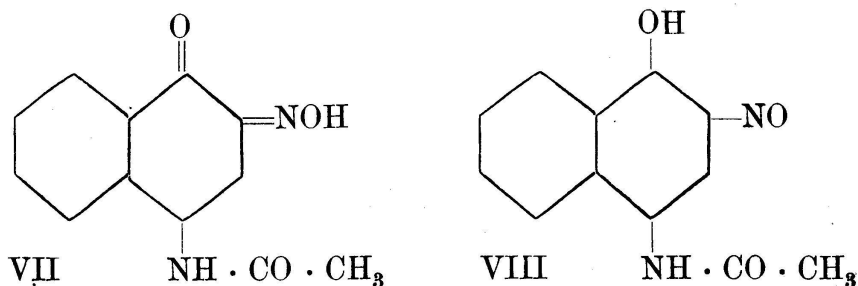


La 4-anilino-1,2-naphtoquinone se comporte de même et réagit aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline sous la forme de 2-oxy-1,4-naphtoquinone-4-phénylimine.

La 4-acétamino-1,2-naphtoquinone (IV) se comporte aussi en solution alcaline comme un dérivé de l'α-naphtoquinone (formule V) et permet d'obtenir l'oxime VI :



par contre, en solution acide, la substance se comporte comme un véritable dérivé de la β-naphtoquinone (formule IV) : on obtient l'oxime VII, qui est identique au 4-acétamino-2-nitroso-1-naphtol (VIII) obtenu par nitrosation du 4-acétamino-1-naphtol.



3. H. RUPE (Basel). — *Über einige neue Campherbasen.*

Ausgehend vom α -Aminocampher oder auch von der Camphorylessigsäure wurden, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Egli und Fr. Buxtorf mehrere neue Ringe dargestellt, ferner auch das α - und das β -Ket-oimid des Camphersäure-Imides.

4. H. RUPE (Basel). — *Über die katalytische Hydrierung einiger Nitrile.*

Zusammen mit Herrn Pieper wurden der katalytischen Reduktion unterworfen: Phenylcyan-Brenztraubensäure, Benzoylcyanessigester und Benzylidencyanessigester. Dabei konnten verschiedene Typen von Hydrierungsprodukten erhalten werden.

5. E. BRINER, et PAUL SCHNORF (Genève). — *Sur l'ozone et son emploi dans l'oxydation des hydrocarbures gazeux non saturés.*

A la suite de recherches faites au Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève, il a été reconnu que les conditions de production et d'emploi de l'ozone sont encore meilleures que celles envisagées dans un mémoire précédent.¹ D'une part en effet, la préparation de l'ozone faite dans des conditions appropriées pourra bénéficier de rendements énergétiques réels qui seront 5 à 6 fois plus élevés que les valeurs considérées, et, d'autre part, dans certaines applications, l'ozone est utilisé à raison de trois atomes par molécule et non pas seulement d'un atome comme on l'avait admis.

Parmi ces applications figure précisément l'oxydation des hydrocarbures non saturés gazeux (éthylène, propylène) que les auteurs ont spécialement étudiés parce que ces hydrocarbures font partie de gaz industriels (gaz d'éclairage, gaz des cokeries et surtout gaz du cracking). L'oxydation de ces hydrocarbures s'effectue avec formation intermédiaire d'ozonides, composés instables, qui se détruisent en donnant finalement des acides et des aldéhydes.

En opérant l'ozonation en présence d'eau ou de vapeur d'eau, ce qui supprime tout risque d'explosion, on a constaté, dans les conditions les meilleures, que 75 à 80 % des hydrocarbures sont convertis en acide et en aldéhyde (acides formique et acétique, aldéhydes formique et acétique). Dans ces aldéhydes et ces acides, on retrouve aussi 75 à 80 % de l'oxygène contenu dans l'ozone mis en œuvre, ce qui prouve bien que cet agent d'oxydation réagit par ses trois atomes. Dans le cas de l'éthylène, les auteurs ont même reconnu qu'une partie de ce gaz fixait quatre atomes d'oxygène par molécule d'ozone mise en réaction, par emprunt d'un atome d'oxygène à une molécule d'eau. Cette réaction qui est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène s'explique par la transformation de l'ozonide en peroxyde d'aldéhyde formique. En terminant, les auteurs tiennent à remercier le comité de l'Aluminium-Fonds, Neuhausen, dont le concours matériel leur a grandement facilité l'exécution de leurs recherches.

¹ E. Briner, R. Patry et E. de Luzerna, *Helvetica Chimica Acta*, t. 7, p. 62, 1923.

6. FR. FICHTER (Basel). — *Über Jodisalze.*

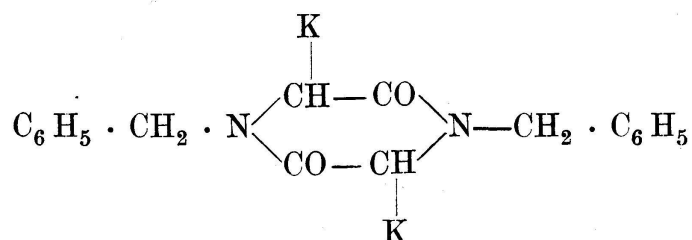
In Vervollständigung früherer Untersuchungen über Jodisalze wurden neu dargestellt das Jodiphosphat, JPO_4 , und die Salze des dreiwertigen Jodkations mit Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Chloressigsäure und Methansulfosäure. Zu ihrer Darstellung eignet sich am besten die Oxydation von Jod mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart der Säure, deren Salz sich bilden soll, und in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, das als Wasserentziehungsmittel wirkt. Am Schluss werden die überschüssigen flüchtigen Säuren abdestilliert und das entstandene Jodisalz auskristallisiert oder mit Äther gefällt. Die Verwendung von Ozon als Oxydationsmittel führt gelegentlich zur Bildung von Doppelsalzen mit Jodijodat, z. B. $J(CCl_3 \cdot CO_2)_3 + J(JO_3)_3$. Dass das Jod in allen diesen Salzen die Rolle eines dreiwertigen Kations spielt, wurde bewiesen durch Elektrolyse einer Lösung von Jodiacetat in Essigsäureanhydrid, die zur Abscheidung von $\frac{1}{3}$ J pro Farad an der Silberkathode (als Ag J) führt.

7. CH. GRÄNACHER (Zürich). — *Zur Struktur der Eiweißstoffe.*

Es wird vom Gedanken ausgegangen, dass, wenn es gelingt, Proteine weitgehend mit höher molekularen Alkylgruppen zu alkylieren, wie z. B. Benzyl, p-Methoxybenzyl oder p-Brombenzylreste einzuführen, zu erwarten ist, dass eine Stabilisierung bestimmter Systeme stattfindet. Bei nachfolgender geeigneter Spaltung der alkylierten Produkte müssten dann die stabilisierten Komplexe erhalten bleiben, aus deren Konstitution man eventuell einen weitem Einblick in die Struktur der Eiweißkörper erhalten könnte.

An Hand verschiedener Beispiele von Dioxopiperazinen wird gezeigt, dass mit geeigneter Methode eine direkte Benzylierung ohne Spaltung derselben mit guter Ausbeute durchführbar ist, was bisher nie gelungen ist.

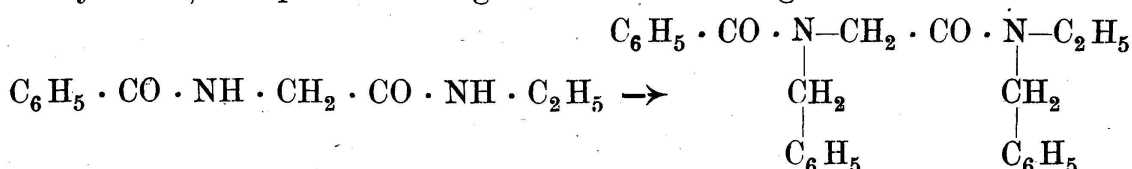
Werden Lösungen oder Suspensionen von Dioxopiperazinen in absolutem Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat bei niedriger Temperatur zur Trockene verdampft, und behandelt man den alkoholfreien Rückstand mit den entsprechenden Alkylhalogeniden, so gelingt es mit guten Ausbeuten die N, N-Dibenzyl-dioxopiperazine vom Typus



zu erhalten. Bei den Homologen des Glycinanhydrids treten die beiden möglichen stereoisomeren Formen (cis- und trans-Form) auf, die isoliert werden konnten, da sie sich in ihren Eigenschaften stark unterscheiden. Diese N, N-disubstituierten Dioxopiperazine sind unvergleichlich viel schwerer aufspaltbar, als die nichtsubstituierten Dioxopiperazine.

Auch Peptide werden, wie an verschiedenen Beispielen festgestellt worden ist, nach der genannten Methode benzyliert, indem ohne Spaltung derselben sukzessive alle Stickstoffatome alkyliert werden, wie folgendes Modell zeigt:

Aus Hippursäureäthylamid resultiert Benzoyl-N-benzyl-glycyl-äthylbenzyl-amid, entsprechend folgender Formulierung:



Trockene Gelatine löst sich in absolutem Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat bei gewöhnlicher Temperatur allmählich auf, ohne dass eine weitgehende Spaltung derselben stattfindet, was durch Bestimmung des Aminostickstoffs festgestellt worden ist. Der trockene alkoholfreie Rückstand ergibt beim Behandeln z. B. mit Brombenzylbromid eine Brombenzylgelatine, die 57 % Brombenzyl enthält und interessante Eigenschaften besitzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Eisessig und Pyridin, schwerlöslich in Alkohol. Durch Spaltung mit Säuren lässt sich nur wenig p-Brombenzylalkohol abspalten, was dafür spricht, dass nur ein sehr kleiner Teil des Brombenzyls an Sauerstoff gebunden ist. Die Brombenzylgelatine, die übrigens gegen Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig ist, ergibt bei der Spaltung mit 10 % iger alkoholischer Natronlauge im Autoklaven neben andern Produkten, die die Eigenschaften hochmolekularer Säuren haben, Tetra-brombenzylharnstoff.

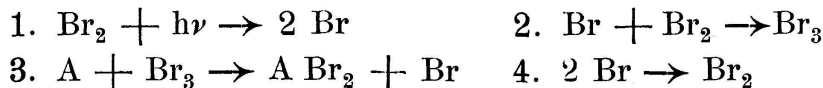
Weniger hoch benzylierte Proteine lassen sich übrigens auch beim Behandeln derselben in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kaliumbikarbonat erhalten. Eialbumin z. B. liefert auf diese Weise bei 60 ° behandelt ein Brombenzyl-Eialbumin, das 35 % Brombenzyl enthält und ebenfalls recht interessante Eigenschaften besitzt.

8. A. BERTHOUD (Neuchâtel). — Sur le mécanisme de la photobromuration des composés éthyléniques.

Des recherches faites il y a quelques années avec M. Béranek, sur la photobromuration de l'acide cinnamique et du stilbène, nous ont conduit à la conclusion que cette réaction s'effectue selon le processus suivant, où A représente l'accepteur:

1. $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{ Br}$
2. $\text{Br} + \text{A} \rightarrow \text{A Br}$
3. $\text{A Br} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{A Br}_2 + \text{Br}$
4. $2 \text{ A Br} \rightarrow \text{X} (\text{X} = \text{A}_2 \text{ Br}_2 \text{ ou } \text{A Br}_2 + \text{A}, \text{ etc.})$

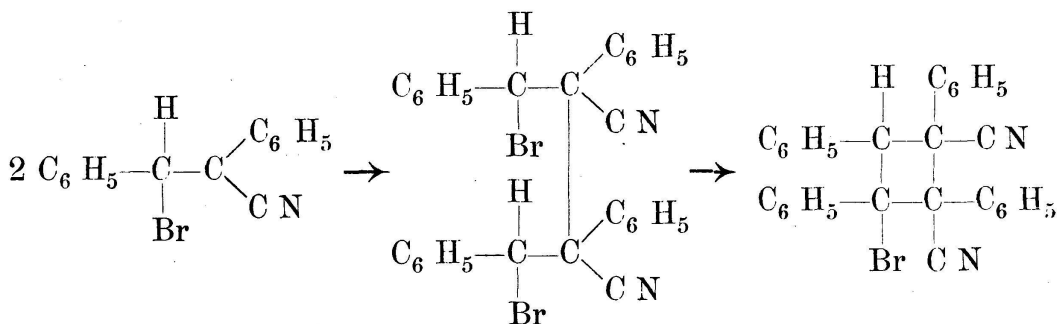
Cette manière de voir a été combattue par Cathala ainsi que par Ghosh et Purkayastha qui ont proposé un autre mécanisme, rendant également compte de la cinétique du phénomène et qui est représenté par les équations:



De nouveaux arguments à l'appui de notre hypothèse ont été fournis par les recherches faites dans notre laboratoire sur l'isomérisation de l'acide allocinnamique, sensibilisée par l'iode (Ch. Urech), et sur la photobromuration du nitrile α -phénylcinnamique (G. Nicolet). Toutefois, pour lever tous les doutes, il m'a paru nécessaire de chercher d'autres preuves plus directes.

Quelques expériences (faites avec M. Béranek) ont montré que si on opère avec une forte intensité lumineuse et une solution contenant un excès d'acide cinnamique, la quantité de brome qui se combine reste inférieure à une molécule Br_2 pour une molécule d'acide. Cela indique la formation d'un composé moins riche en brome que A Br_2 . Toutefois il n'a pas été possible d'isoler ce corps qui ne se forme qu'en petites quantités.

En raison du fait que la bromuration du nitrile α -phénylcinnamique est une réaction réversible, on pouvait s'attendre à obtenir, avec ce corps, des résultats plus nets qu'avec l'acide cinnamique. C'est ce que l'expérience a confirmé. Une action prolongée de la lumière solaire, provoque la formation d'un produit autre que A Br_2 , mais n'est pas non plus le dérivé A_2Br_2 . D'après sa teneur en brome et en azote et d'après son poids moléculaire, ce produit correspond à la formule $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}$. Il se déduit ainsi du composé A_2Br_2 , soit $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$ par perte d'une molécule BrH . Il y a donc lieu d'admettre que ce composé A_2Br_2 se forme réellement, comme nous l'avons supposé, mais qu'il est instable et se transforme en donnant la substance obtenue. Sa formation peut être représentée par le schéma suivant qui laisse prévoir plusieurs isomères. En fait nous en avons isolé deux.



Le processus admis par Cathala et par Ghosh et Purkayastha ne permet pas de rendre compte de la formation du composé $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}$.

9. HANS VOGEL (Genf). — *Neue Synthesen in der Zuckerreihe.*

Nach der Synthese der Saccharose durch Pictet und Vogel haben dieselben den Ab- und Wiederaufbau eines Octacetates der natürlichen Saccharose studiert und dabei ein neues Isomeres der Saccharose gefunden. Das neue Disaccharid unterscheidet sich von der gewöhnlichen Saccharose durch die Konfiguration des Glukoserestes im Disaccharidmolekül.

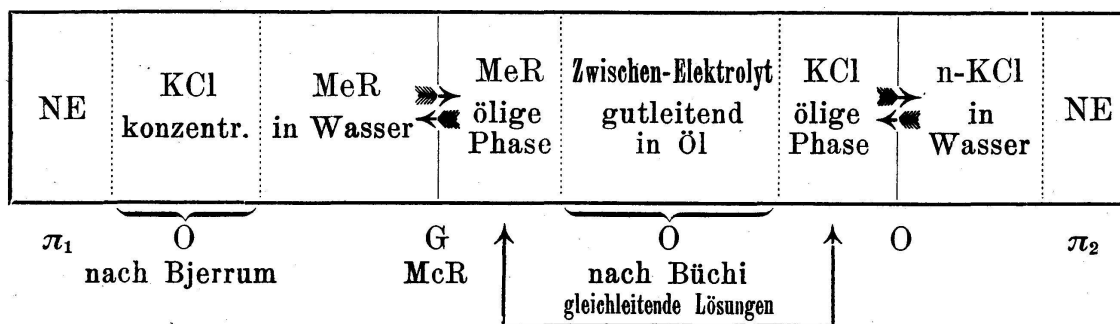
Ein weiteres Isomeres der Saccharose haben die Berichtersteller durch Kondensation von Glukose mit Normalfruktose [(2,6)-Sauerstoffbrücke] synthetisiert. Dieses Saccharoseisomere ist linksdrehend.

Die bei obigen Kondensationen angewandte Methode wurde auch auf andere Zuckersynthesen ausgedehnt, und es wurden von H. Vogel und H. Kurnicka eine α , β -Isotrehalose, eine Digalaktose und eine Dimaltose erhalten.

Vogel und Pictet haben weiters auch die Synthese der Raffinose, eines Trisaccharides aus Galaktose, Fruktose und Glukose, verwirklicht. Zu diesem Zwecke haben sie Saccharose mit Galaktose im Vacuum in der Wärme kondensiert und aus dem Reaktionsprodukt reine Raffinose in Kristallen isoliert. Synthetische und natürliche Raffinose stimmten in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften vollkommen überein.

10. ERNST ALLEMANN (Zürich). — Über Phasengrenzpotentiale.

Auf Grund der Arbeiten von Wild und Büchi liefert folgende Kette:



einzelne Phasengrenzpotentiale zwischen zwei Lösungsphasen ein und desselben Salzes in nicht mischbaren Lösungsmitteln. Ihre Messung bestätigt zwei von Beutner aufgefundene Gesetzmässigkeiten:

1. In einer Reihe von Ionen, geordnet nach zunehmendem Eindringungsvermögen in eine Phase, entspricht diesem wachsende Leitfähigkeit und wachsend positivere Beladung dieser Phase bei Kationen, negativere bei Anionen.

2. Beim Übergang von einer Reihe von Salzen mit dem gleichen Anion R_1 zu einer solchen mit dem gleichen Anion R_2 ändert sich das Potential um einen konstanten Betrag, der unabhängig ist von der Art der in den Salzen vorhandenen verschiedenen Kationen. — Entsprechend gegengleich gilt die Gesetzmässigkeit für zwei Reihen von Salzen mit je den gleichen Kationen Me_1 und Me_2 .

Es wird rechnerisch gezeigt, dass diese beiden Gesetzmässigkeiten aus der Nernstschen Theorie der Phasengrenzpotentiale folgen und dass sich aus den Konzentrationen der Lösungen im Verteilungsgleichgewicht Potentialdifferenzen berechnen lassen, die mit den gemessenen genügend gut übereinstimmen. — Ferner lassen sich Ionenteilungskoeffizienten aus Phasengrenzpotentialen berechnen und aus den Ionenverteilungskoeffizienten von Anion und Kation die analytische Verteilung von Salzen zwischen zwei nicht mischbare Lösungsmittel rechnerisch ermitteln.

11. M. DUBOUX et A. BONDANINI (Lausanne). — *Recherches sur les complexes entre l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins et alcalino-terreux.*

On sait, depuis longtemps, que plusieurs chlorures des métaux lourds peuvent se combiner avec l'acide chlorhydrique pour former des complexes acides. Les auteurs ont recherché s'il en était de même dans le cas des chlorures de métaux appartenant au 1^{er} et au 2^e groupe. La méthode de travail utilisée consistait à ajouter à une quantité déterminée de HCl (1 à 2 n.) des quantités croissantes de chlorure et à mesurer, après chaque addition, la conductibilité électrique et le potentiel à l'électrode d'hydrogène. Les résultats étaient portés en graphique, comme en volumétrie physico-chimique ordinaire, et les courbes obtenues indiquaient l'existence du sel acide par un point d'inflexion plus ou moins bien marqué. D'autres expériences ont été faites en ajoutant, au contraire, des quantités croissantes d'acide à une quantité fixe de chlorure.

Des recherches préliminaires, effectuées au moyen de cette technique, on peut conclure à l'existence des chlorures acides alcalino-terreux suivants: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$; $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (peut-être aussi $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{HCl}$). Les complexes acides du chlorure de magnésium sont plus nombreux: $\text{MgCl}_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{HCl}$ et $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{HCl}$. L'étude faite avec le chlorure de cadmium a conduit aux complexes $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (déjà connu) et $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{HCl}$.

Les chlorures acides alcalins obtenus sont les suivants: $\text{KCl} \cdot \text{HCl}$ et $\text{KCl} \cdot 2\text{HCl}$; $\text{NaCl} \cdot \text{HCl}$ et $3\text{NaCl} \cdot 4\text{HCl}$; LiCl semble donner un complexe avec une molécule de HCl et un autre plus acide qui reste à spécifier. Le chlorure d'ammonium donne un complexe $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HCl}$.

Une publication détaillée paraîtra lorsque les recherches en cours seront terminées.

12. M. WOLFKE (Warschau): *Über die Dielektrizitätskonstante und den Umwandlungspunkt zweier verschiedener Modifikationen des flüssigen Heliums.*

Im Jahre 1924 haben M. Wolfke und H. Kamerlingh Onnes (Leiden Comm. Nr. 171 b) im Leidener Kältelaboratorium die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Heliums beim Siedepunkt unter Normaldruck bestimmt. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur wurde später von M. Wolfke und W. H. Keesom (Leiden Comm. Nr. 190a) untersucht und die Verfasser fanden dabei einen Sprung bei ca. 2° 3 K. Diese Beobachtung als auch eine Reihe früher bekannter Anomalien des flüssigen Heliums veranlassten W. H. Keesom und M. Wolfke (Leiden Comm. Nr. 190b) zu der Annahme, dass bei der obigen Temperatur das flüssige Helium einen Umwandlungspunkt besitzt. Weitere direkte Versuche über den Verlauf der Abkühlungs- und Erwärmungskurven haben diese Annahme vollständig bestätigt. Danach existieren zwei verschiedene Modifikationen des flüssigen Heliums, die eine stabile im Gebiet höherer Temperaturen nannten die Verfasser He I, die andere He II. Durch weitere genauere Messungen der Dielektrizitätskonstante

haben M. Wolfke und W. H. Keesom (Leiden Comm. Nr. 192a) den Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen zu 2° 295 K festgesetzt und ausserdem festgestellt, dass die Molekularpolarisation konstant ist, was darauf deutet, dass das Heliummolekül als solches keine innere Strukturveränderung im Umwandlungspunkt erleidet. Die Umwandlungswärme des He II in He I ist ca. 0.13 cal/gr. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich ausser der Dielektrizitätskonstante noch durch ihre Dichte, Verdampfungswärme und Oberflächenspannung. Es ist noch zu bemerken, dass die reduzierte Temperatur des Umwandlungspunktes von der gleichen Grösse ist wie diejenigen der Trippelpunkte: flüssig, fest, Dampf der anderen verflüssigten Gase.

13. CH. MARIE (Paris). — *L'importance de la documentation numérique et l'organisation du Comité international des Tables Annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie.*

Voir p. 105.