

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: 98 (1916)

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: 22.02.2026

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

IV

Sektion für Chemie

(Zugleich Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft)

Dienstag, 8. August 1916

Einführender : Dr G. NUSSBERGER

Präsident : Prof. Dr Ph.-A. GUYE

Prof. Dr E. BOSSHARD

Sekretär : Dr G. VON WEISSE.

1. M. Ph. A. GUYE expose les motifs que justifient de *nouvelles recherches sur le poids atomique du brome* et indique les raisons qui ont fait adopter pour les travaux entrepris dans son laboratoire sur ce sujet la méthode fondée sur la révision de la densité du gaz bromhydrique corrigée de l'écart à la loi d'Avogadro. Cette série de travaux a été exécutée, par M. E. Moles, C. K. Reiman, et W. J. Murray, suivant la méthode générale en usage à Genève (méthode des ballons).

M. Moles a préparé le gaz BrH par 4 procédés différents (hydrolyse de Br₃P, réaction entre Br₂ et H₂S, action de Br sur la naphthaline et la paraffine); d'un ensemble de 55 déterminations exécutées sous des pressions de 1, $\frac{2}{3}$ et $\frac{1}{3}$ atm. on déduit pour poids du litre normal $L = 3.64442$, $(1 + \lambda) = 1.00931$ et $Br = 79,926$.

M. Reiman a préparé le gaz BrH par 2 méthodes (synthèse $Br + H = BrH$, et réaction PO_4H_3 avec KBr); d'un ensemble de 63 déterminations exécutées comme ci-dessus, on déduit $L = 3.6442$, $(1 + \lambda) = 1.00927$ et $Br = 79,924$; la revision définitive des calculs est encore à faire.

M. L. Murray a étudié plusieurs méthodes de préparation du gaz BrH , dont une seule (hydrolyse de AlBr_3) a fourni un gaz assez pur pour une détermination exacte de la densité du gaz BrH ; 16 déterminations, un peu moins concordantes que les précédentes, ont cependant conduit à un résultat $L = 3.6440$ que l'on peut considérer comme confirmant ceux qui viennent d'être relatés.

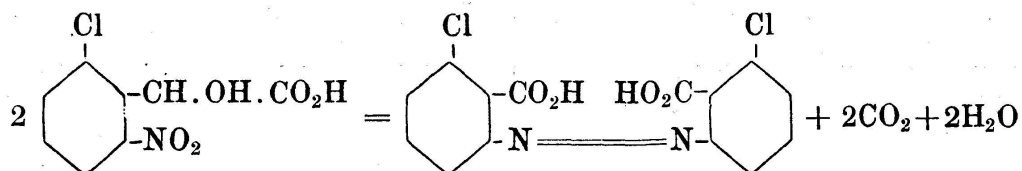
2. F. FICHTER. — *Ueber die elektrolytische Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe.*

In Gemeinschaft mit den HH. *Ch. Stehelin* und *L. Glantzstein* wurden Benzol und Toluol an Anoden aus Platin, Graphit und Eisenoxyduloxyd chlorirt. Um eindeutige Resultate zu erhalten, ist es notwendig, durch Mischen von wässriger Salzsäure, Eisessig und Kohlenwasserstoff in richtigen Verhältnissen einen homogenen Elektrolyten herzustellen. Benzol wird in normaler Weise substituiert bis zum Hexachlorbenzol; dasselbe entsteht bei hoher Stromdichte so rasch und glatt, dass seine präparative Darstellung in kleinen Mengen auf elektrolytischem Wege vorteilhaft erscheint. Als Nebenprodukt tritt Pentachlorphenol auf, das durch gleichzeitige Oxydation und Chlorierung aus Tetrachlorbenzol entsteht. Toluol gibt im Dunkeln ebenfalls im wesentlichen die normale Reihe der Substitutionsprodukte bis zum Pentachlortoluol und zum Hexachlortoluol (Pentachlorbenzylchlorid), denen sich immer Hexachlorbenzol beigesellt. Vom Trichlortoluol an aber tritt als Nebenreaktion auch Substitution der Seitenkette ein unter Bildung von Trichlorbenzalchlorid, das leicht in den entsprechenden Aldehyd umgewandelt werden kann. Das Trichlorbenzalchlorid seinerseits gibt Veranlassung zur Bildung eines hydrochinonartigen Nebenproduktes, dessen grosse Zersetzlichkeit die Aufarbeitung der Reaktionsmasse sehr erschwert.

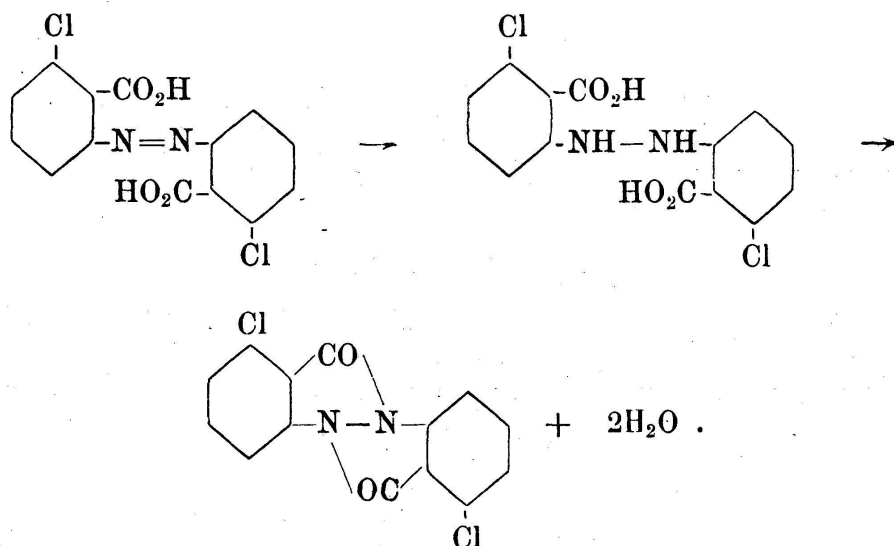
3. W. MERKI und S. REICH. — *Ueber eine Bildung der 2,2'-Dichlor-6,6'-azobenzoesäure.*

Zum Zwecke der Darstellung der 2-Chlor-6-nitromandelsäure liessen wir HCN auf den 2-Chlor-6-nitrobenzaldehyd einwirken.

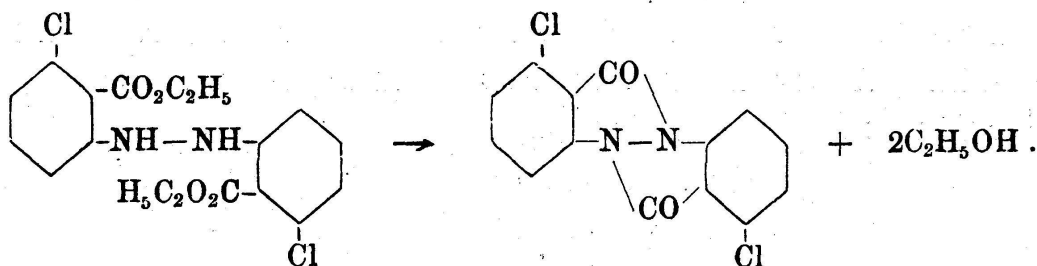
Nach dem Verseifen erhielten wir statt der erwarteten Chlor-nitromandelsäure eine aus dieser durch Verlust von Kohlendioxyd und Wasser und Zusammentritt von 2 Resten gebildete 2,2'-Dichlor-6,6'-azobenzoësäure:



Eigentümlich ist das Verhalten dieser Säure bei der Reduktion. Man erhält dabei anstatt der Dichlorhydrazobenzoësäure ein durch Verlust von 2 Molekülen Wasser daraus entstehendes inneres Anhydrid, das sogar durch kochendes kaustisches Alkal nicht wieder aufgespalten wird:

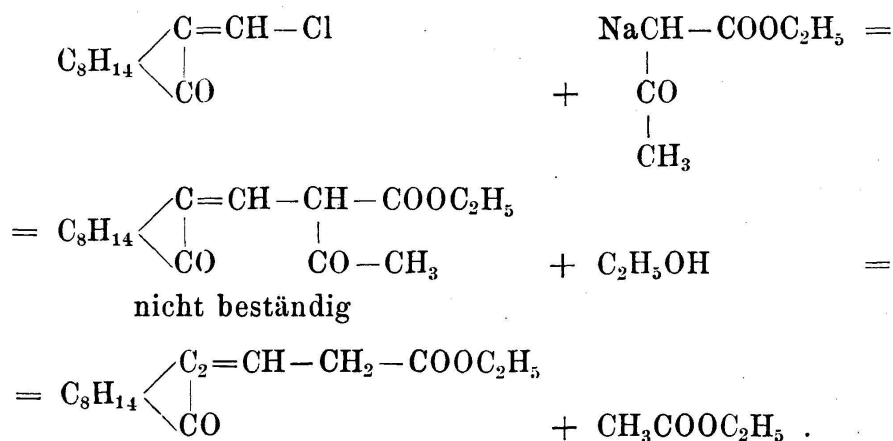


Der Ester der Dichlorazobenzoësäure lässt sich unter geeigneten Bedingungen zu dem entsprechenden Hydrazoderivat reduzieren. Aber auch dieses verliert beim Kontakt mit HCl zwei Moleküle Alkohol unter Bildung des nämlichen innern Anhydrids:

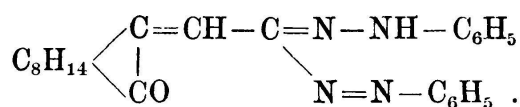


4. H. RUPE (Basel). — *Ueber Abkömmlinge des Camphers.*

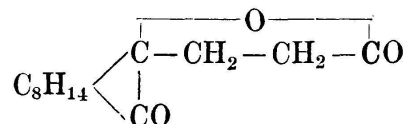
Nachdem zusammen mit Herrn *Wild* das optisch aktive Amylacetone, das Benzoyl- und Acetylamylacetone dargestellt worden waren, wurde von Herrn *E. Burckhard* die Einwirkung von Methylencampherchlorid auf Natriumacetessigester studiert. Man erhält nicht einen Ketoester, sondern den Ester der Methylencampheressigsäure :



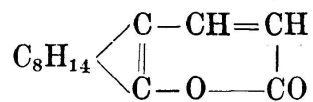
Gelbe, krystallisierende Substanz gibt mit Diazoniumchlorid das Formazylderivat :



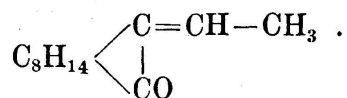
Kochen mit Natronlauge verschiebt die doppelte Bindung nicht, sondern lagert Wasser an, so dass das Lakton entsteht :



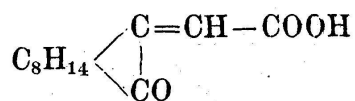
Beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure liefert die Methylencampheressigsäure die Verbindung :



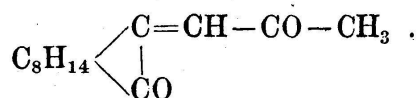
(schöne Krystalle, starker Geruch nach Juchtenleder.) Beim Destillieren oder Erhitzen unter Druck mit Wasser entsteht aus der Säure : Methylmethylencampher.



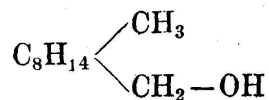
Lässt man das Chlorid der Säure (Methylenamphercarbon-
säure)



auf Na-Malonester einwirken, so erhält man nach der Verseifung
einer Zwischenverbindung das Keton :



Durch Reduktion des Esters der Campholsäure mit Na und
Alkohol entsteht in schlechter Ausbeute das Campholcarbinol



5. LIFSCHITZ. — *Ueber Licht absorption.*

Der überwiegende Teil aller Untersuchungen über Licht-
absorption, und besonders fast aller von Chemikern ausgeführten,
wurde bisher mit Hilfe qualitativer Methoden durchgeführt.
Dies hat seinen Grund darin, dass die Chemiker entweder Hilfs-
methoden zur Konstitutionsbestimmung auszubilden oder solche
selbst auszuführen suchten.

Hierzu genügte, wie dargelegt wurde, in der Tat im wesent-
lichen bisher die Methode von Hartley-Baly. Ihre Schwäche
liegt für diesen Zweck hauptsächlich in der Unvergleichbarkeit
der mit verschiedenen Anordnungen und von verschiedenen
Forschern erhaltenen Durchlässigkeitskurven — überdies dürf-
ten weitere Fortschritte in der spectroscopischen Konstitutions-
bestimmung nur mit verfeinerten Methoden zu erzielen sein.

Für die Erforschung der Absorptionsspectra selbst kann die
Hartley-Balysche Methode endlich nur dann befriedigende
Dienste leisten, wenn es gelingt sie zu einem wenigstens annä-
hernd quantitativen Verfahren umzugestalten — was auch für
andere Zwecke wertvoll wäre.

Es werden zunächst einige fremde und eigene Verbesserungsvorschläge (Verwendung von Fe-Ni Bogen, von Interferenzplatten bei kontinuierlichem Licht, Ablesemethoden etc.) be-

sprochen und dann gezeigt, dass die Hartley-Balysche Methode durch eine einfache Aichung leicht zu einer sehr annähernd quantitativen gemacht werden kann — wie an Versuchsergebnissen belegt wurde. Genaue Resultate werden sich mit vollkommen ruhig brennenden, kontinuierlich emittierenden Lichtquellen (Nitalampen, glühende Erden etc.) erzielen lassen, womit eine höchst einfache und genaue Methode zur Messung der Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen Spectralbereiche gewonnen wird, die natürlich die Mängel der alten Methode nicht enthält und verschiedene weitere Vorteile bietet.

Zur Kritik der Henrischen « Vorausberechnung » der Absorption wird bemerkt, dass derartige Berechnungen *im* Absorptionsbande vorerst theoretisch unmöglich, in einiger Entfernung von demselben aber (ähnlich wie in der Refractometrie etwa) zwar durchführbar sind, aber praktisch wenig Erfolg versprechen.

6. Jean PICCARD. — *Additionsverbindungen.*

In letzter Zeit hat *Hantzsch* eine neue Theorie über die Konstitution der *Wurster'schen* Salze zur Diskussion gestellt: Statt der von *Willstätter* und *Piccard* angenommenen chinhydronähnlichen meri-chinoïden Konstitution nimmt *Hantzsch* Verbindungen mit halb so grossem Molekulargewicht an, im Falle des *Wurster'schen* Rotes also statt $C_{16}H_{24}N_4Br_2$ folgende Formel $C_8H_{12}N_2Br$, bei welcher eine freie Valenz vorkommen muss. *Hantzsch* stützt diese Annahme erstens auf Einzelheiten des Spektrums, auf welche der Vortragende nicht eingehen kann, und zweitens auf die Tatsache, dass eine Dissoziation beim Verdünnen der Lösungen meri-chinoïder Salze noch nie beobachtet wurde. So genial auch die neue Formulierung ist, so hält es der Vortragende doch für nötig, sie einer direkten experimentellen Prüfung zu unterziehen. Der Vortragende wählt zu diesem Zweck ein Lösungsmittel, in welchem die meri-chinoïden Salze sowieso teilweise in ihre Komponenten (resp. deren Salze) zerfallen sind: verdünnte Säuren. Verdünnt man nun ohne Aenderung der H Jonenkonzentration, so muss, im Falle die alte Formulierung richtig ist, eine weitere Dissoziation stattfinden,

im Falle der *Hantzsch*'schen Annahme aber nicht. Bei mehreren meri-chinoïden Salzen, welche nach dieser Methode geprüft wurden, hat nun das Experiment die Richtigkeit der *Willstätter-Piccard*'schen Annahme bewiesen.

In der anschliessenden Diskussion teilt *Lifschitz* mit, dass auch er durch andere Interpretation der *Hantzsch*'schen Absorptionsspektren die Formulierung von *Hantzsch* widerlegt hat.

7. Frédéric REVERDIN (Genève). — *Sur la m-phénétidine.*

La *m-phénétidine* $C^6H^4 \cdot OC^2H^5 \cdot NH^2$ 1 · 3 a été peu étudiée jusqu'à présent; l'auteur s'est proposé de la caractériser d'une manière plus complète par la préparation de quelques-uns de ses dérivés et d'examiner en particulier la nitration de son dérivé acétylé. Ce travail a été exécuté avec la collaboration de M. Lokietek, auquel il avait été proposé comme sujet de thèse.

La matière première qui a servi aux auteurs pour la préparation de la *m-phénétidine*, l'aminophénol, est depuis quelques années un produit technique, utilisé sous le nom de « fuscamine » dans la teinture. C'est en faisant réagir le bromure d'éthyle sur son dérivé acétylé en présence de lessive de soude, puis saponifiant au moyen de l'ac. chlorhydrique et décomposant le chlorhydrate formé, que la base en question a été obtenue. Elle bout à 248° et a été caractérisée en outre par la préparation de son *picrate* f. à 158°, de ses dérivés *formylique*, f. à 52°, *benzoylique* f. à 103°, *toluène-p-sulfonylique* f. à 157°, *toluène-o-nitro-p-sulfonylique* f. à 83° et de l'*éthoxy-1-dinitro-2-4-diphénylamine* f. à 151°.

La nitration de l'acétyl-*m-phénétidine*, examinée comme suite aux recherches entreprises depuis longtemps par l'auteur et poursuivies avec divers collaborateurs, sur la nitration des dérivés des aminophénols, a donné les résultats suivants : il se forme principalement en quantités plus ou moins variables, suivant les conditions de l'expérience, deux *dérivés mononitrés* $C^6H^3 \cdot OC^2H^5 \cdot NHC^2H^3O \cdot NO^2$ 1 · 3 · 4 et 1 · 3 · 6 f. à 95° et à 147° et un *dérivé dinitré* $C^6H^2 \cdot OC^2H^5 \cdot NHC^2H^3O \cdot NO^2 \cdot NO^2$ 1 · 3 · 4 · 6 · f. à 125°. Dans la plupart des cas on obtient un

mélange de ces composés et spécialement des deux premiers. Les bases correspondantes f. à 105-106°, 122-123° et 169-170°, ont été obtenues par saponification des dérivés acétylés au moyen de l'ac. sulfurique et leur constitution a été établie d'une manière rigoureuse par leur transformation en dérivés dont la constitution était certaine.

On a constaté dans la saponification du dérivé dinitré que le groupe « éthoxy » est très facilement éliminé en même temps que le groupe « acétyle », ce dernier est saponifié déjà à froid par l'ac. sulfurique.

Il ressort de ces recherches, comme remarque générale, que la nitration de l'acétyl-m-phénétidine est moins nette que celle de l'acétyl-m-anisidine et que les produits obtenus sont plus difficiles à purifier. Les rendements en dérivés mononitrés spécialement sont assez inférieurs à ceux que prévoit la théorie, mais au point de vue de l'orientation des groupes « nitro » la m-phénétidine se comporte normalement, ces groupes étant dirigés d'une manière prépondérante en o. et en p. relativement à l'« éthoxy » et à l'« acétylamino ». Il faut noter que les dérivés nitrés dont il a été question constituent les *produits principaux* de la nitration dans les conditions des expériences, mais qu'il s'en forme d'autres, en petites quantités et comme *produits secondaires* dont l'étude n'a pas encore été faite.

8. Eug. WASSMER (Genève). — *La fixation de l'azote atmosphérique.*

L'importance de la production synthétique des nitrates et des sels ammoniacaux à l'heure actuelle est évidente.

La solution la plus captivante est de fixer l'azote de l'air. Cette opération se fait généralement selon 2 formes bien distinctes:

1° L'azote est fixé sous la forme d'oxyde (acide) c'est-à-dire production d'acide nitrique.

2° L'azote est fixé sous la forme basique c'est-à-dire production d'ammoniac et sels ammoniacaux.

Cette fixation de l'azote de l'air sous forme acide s'accomplit sur l'arc électrique. Les brevets à ce sujet se calculeront bientôt par centaines.

J'ai eu l'avantage d'expérimenter cette question durant plusieurs années, et je suis arrivé dans la première direction à faire passer l'appareil de laboratoire au type industriel simple, et je suis arrivé aux constatations suivantes :

La totalité de l'air ou des gaz doit être portée à une température suffisamment élevée, cette condition doit être assurée par la construction du four en obligeant un contact parfait de l'air avec l'arc électrique.

Le refroidissement des gaz le plus rapide possible doit être assuré.

L'arc doit être étendu développé, en quelque sorte présenter une surface de contact la plus grande possible. Cette condition s'obtient généralement par l'étalement de l'arc au moyen du champ magnétique ou plus simplement mécaniquement. L'une ou l'autre des manières ne paraît pas influencer les rendements.

La fixation de l'azote atmosphérique sous sa forme basique.

Dans cette direction, après de nombreux essais sur les méthodes directes de contact H. et Az., puis d'extraction de l'azote de la cyanamide, je suis arrivé à une méthode nouvelle qui n'attend que la sanction industrielle, les essais de laboratoire étant terminés, et les réactions étant de l'ordre quantitatif.

Voici le cycle des réactions de ce procédé :

Le Mg est transformé en azoture de Mg.

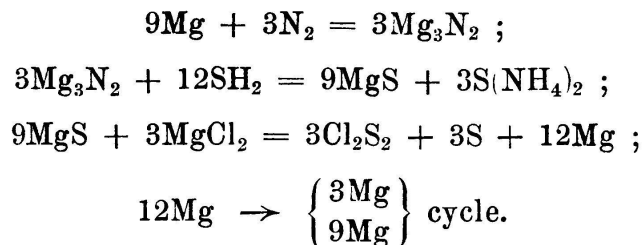
L'azoture de Mg est soumis à l'action d'hydrogène sulfuré (SH_2), l'azote est libéré sous la forme de sulfure d'ammonium, et le Mg passe à l'état de sulfure de Mg.

Ce sulfure de Mg est soumis à l'électrolyse avec du chlorure de Mg afin d'obtenir le Mg métallique pour reprendre le cycle des opérations.

L'avidité du Mg pour l'azote est surprenante, la réaction en est même violente. La facilité avec laquelle l'azoture de Mg abandonne totalement son azote sous forme ammoniacale est encourageante. Ces constatations établies, il faut donc du Mg préparé par un procédé pratique. L'électrolyse du mélange chlorure de Mg additionné de sulfure de Mg est d'une grande simplicité, et permet d'obtenir le magnésium fondu directe-

ment dans le bain électrolytique sans diaphragme et sans fondant. Le cycle des réactions est maintenant parfait :

Les quelques formules suivantes illustreront la succession des réactions de ce procédé :



La formation du chlorure de soufre est immédiate, et ce composé est condensé de suite à la sortie du bain électrolytique. Comme il n'a aucune action sur le Mg le diaphragme est inutile et bon rendement. La formation de sulfure d'ammonium est intéressante au point de vue de la préparation de la soude.

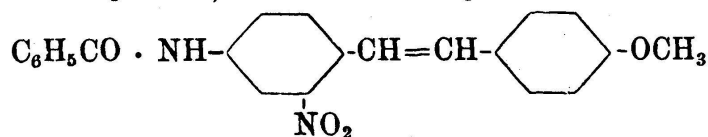
9. Paul PFEIFFER (Zürich). — *Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie.*

Die Nitromethoxystilbene treten in zahlreichen Fällen in zwei verschiedenfarbigen Formen auf, einer gelben und einer orangen. Die nähere Untersuchung hat gezeigt, dass wir es hier mit einer typischen Uebergangerscheinung zwischen echter chemischer Isomerie und Polymorphie zu tun haben und dass weder die Strukturchemie noch die Stereochemie in ihrer bisherigen Fassung ausreichen, um die beobachteten Tatsachen zu deuten. Vielleicht sind die Moleküle der gelben und der orangen Formen als energetisch isomer aufzufassen.

Die gelben und orangen Formen der Nitromethoxystilbene sind nur im festen Zustand existenzfähig; ihre Lösungen sind vollständig identisch, wechseln aber in ihrer Farbe charakteristisch mit der chemischen Natur des Lösungsmittels. Beim Erhitzen eines Nitromethoxystilbens tritt Umwandlung der labilen in die stabile Form ein, so dass jedesmal nur ein einziger Schmelzpunkt zu beobachten ist; er gehört, je nach dem vorliegenden Fall, der gelben oder orangen Form an.

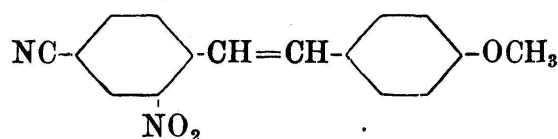
Ueber chemische Unterschiede der verschiedenfarbigen Formen kann folgendes berichtet werden :

1. Vom Benzoylamino-nitro-methoxystilben



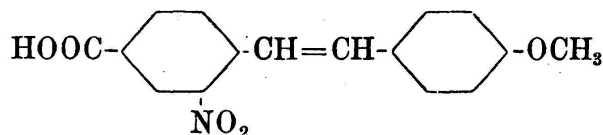
leitet sich eine gelbe Molekülverbindung mit Essigsäure, eine orange mit Trichloressigsäure ab. Die gelbe Essigsäureverbindung hinterlässt beim Erhitzen die *orange*, die orange Trichloressigsäureverbindung beim Erhitzen die *gelbe* Form des Stilbenkörpers.

2. Cyan-nitro-methoxystilben

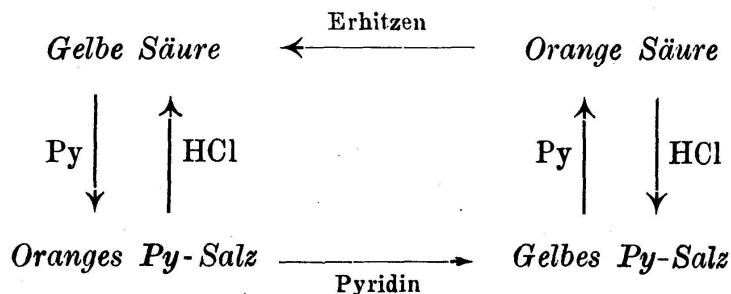


gibt eine gelbe Verbindung mit Benzol, eine orange mit Zinn-tetrachlorid. Erstere verwittert leicht zur *orangen* Form des Stilbenkörpers, letztere wird durch verdünnte Salzsäure in die *gelbe* Form desselben übergeführt, der aber immer etwas der stabilen orangen Form beigemischt ist.

3. Die Nitro-methoxystilbenkarbonsäure



tritt in einer gelben und in einer orangen Form auf; auch das Pyridinsalz dieser Säure konnte in zwei verschiedenfarbigen Formen gefasst werden. Zwischen den beiden Modifikationen der Säure und denen des Pyridinsalzes gelten nun die folgenden eindeutigen reversiblen Beziehungen:



Besonders auffällig ist die Farbumkehr bei der Verwandlung von Säure und Salz ineinander; sie harmoniert mit den unter 1. und 2. erwähnten Beobachtungen.