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): **111 (1930)**

PDF erstellt am: **29.04.2024**

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Freitag, 12. September 1930

Präsident: Prof. Dr E. Briner (Genève)
Aktuar: Dr A. Georg (Genève)

1. Paul Ruggli (Basel). — *Eine neue Aminonaphtholsulfosäure.*

Durch Reduktion der Nitroverbindung aus Diazoxyd-naphthalinsulfosäure-1, 2, 4 erhält man eine 6-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure, deren Konstitution vom Verfasser bewiesen wurde. Sie wurde neuerdings als Farbstoffkomponente untersucht, wobei sie teils als Diazokomponente, teils als Kupplungskomponente in alkalischer und saurer Lösung benutzt wurde. Die entstehenden Farbstoffe sind teils saure Wollfarbstoffe, teils substantive Baumwollfarbstoffe und zeichnen sich teilweise durch einen Grau enthaltenden Farbton aus. Das Aufziehvermögen wurde im Vergleich zu andern isomeren Farbstoffen quantitativ untersucht. Es wurde auch eine neue 1,6-Diamino-2-naphthol-4-sulfosäure dargestellt und ihre Konstitution auf unabhängigem Wege bewiesen. Sie gibt beim Nachchromieren auf Wolle eine tiefschwarze Färbung. Die ausführliche Publikation erfolgt in den „Helvetica Chimica Acta", Dezemberheft 1930.

2. Paul Ruggli (Basel). — *Ueber Azofarbstoffe und ihre färberischen Eigenschaften.*

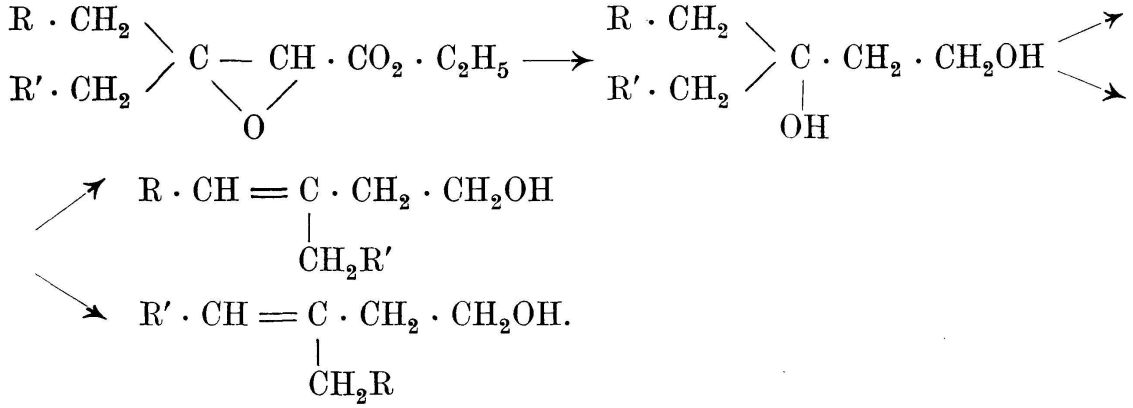
Der Vortrag behandelte hauptsächlich die Beziehungen zwischen Konstitution und Dispersitätsgrad, welch letzterer bei Farbstoffen für ihren färberischen Charakter massgebend ist. Durch quantitative Färbeversuche wurden Abhängigkeiten von der Art der Diazokomponente und Kupplungskomponente gefunden und die Eigenschaften isomerer Farbstoffe verglichen. Bei der weiteren Verfolgung wurde auch Viskosität und Diffusionsvermögen gemessen. Der Einfluss der Kupplungsrichtung (Pfeilrichtung in der abgekürzten Formel) wurde abweichend von bisherigen Anschauungen als unwesentlich erkannt.

Besonders eingehend wurde die Gruppe des Biebricher Scharlach untersucht, in welcher die Abhängigkeit der Löslichkeit, Viskosität, Diffusion und des färberischen Verhaltens von der Zahl und Stellung der Sulfogruppen ermittelt wurde. Die Ergebnisse waren teilweise unerwartet; so wurde in dieser nicht substantiven Reihe das Beispiel eines einzelnen substantiven Farbstoffs gefunden. Besonders eingehend wurde der Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften und den Dispersitätsgrad geprüft. Durch Hintereinanderkuppeln einer geeigneten Aminonaphtolsulfosäure wurde eine kontinuierliche Serie von Polyazofarbstoffen (u. a. ein hochmolekularer Farbstoff) dargestellt und quanti-

tativ untersucht. Aus dem Verhalten geht hervor, dass der Einfluss der Molekulargrösse von untergeordneter Bedeutung ist oder zum mindesten überschätzt wurde. Konstitutive Fragen haben einen viel grösseren Einfluss auf das Dispersionsvermögen und die färberischen Eigenschaften. Die ausführliche Mitteilung wird in den „Helvetica Chimica Acta“ 1931, wahrscheinlich im Februarheft, erfolgen.

3. Alexander St. Pfau (Genève). — *Über einen neuen Weg zur Darstellung von ungesättigten primären Alkoholen.*

Durch Reduktion von Glycidestern mittels Natrium und Alkohol lassen sich 1,3-Glykole erhalten, die dann durch Wasserabspaltung in β, γ-ungesättigte Alkohole übergehen:



4. Louis Duparc, Paul Wenger et Ch. Urfer (Genève). — *Contribution à l'étude de la synthèse de l'ammoniac.* (Communiqué par P. Wenger.)

Le mémoire qui a paru dans les « Helvetica Chimica Acta », vol. XIII, 1930, pages 650 à 666, résume brièvement mais d'une façon complète, les travaux sur la synthèse de l'ammoniac, poursuivis par les auteurs depuis 10 ans.

Ceux-ci insistent plus spécialement, dans leur communication, sur l'étude des complexes, obtenus à partir de l'azoture de lithium permettant une production continue de gaz ammoniac dans un courant gazeux ($N_2 + 3\,H_2$).

I. Urfer, avec la collaboration de Wenger, a montré que dans un courant d'azote, l'azoture de lithium attaque à chaud tous les métaux. Avec les métaux azoturables il se produit des réactions intéressantes que les auteurs ont été les premiers à signaler; au contact de l'azoture de lithium, le fer, entre 550° et 600° fixe énergiquement l'azote et donne un complexe de la forme ($Li_3N\ Fe_2N$). Le manganèse, le chrome, l'aluminium, le nickel, le cobalt, le tungstène, certains alliages, donnent lieu à des réactions semblables, mais pas toujours quantitatives. L'azoture de lithium, dans un courant d'azote, forme également des complexes avec certains composés qu'il ne peut réduire; exemple ($Li_3N \cdot BeO$), composé qui ne fixe pas l'hydrogène à pression ordinaire; il additionne aussi les azotures ($Li_3N \cdot AlN$), ($Li_3N \cdot Ti_3N_4$) dont l'existence est prouvée par leur réaction avec l'hydrogène.

II. Dans un courant d'hydrogène, les auteurs ont obtenu à 400° le composé NH_2Li (signalé dans la littérature); entre 550° et 600°, le composé Li_3NH_2, fondu. Il peut également se former des complexes du genre ($Li_3N \cdot Fe_xH_2$), ($Li_3N \cdot MnH_2$), etc.

III. Enfin, dans le mélange gazeux ($N_2 + 3\,H_2$), l'azoture de lithium donne les combinaisons: Li_2NH (imide), $Li_2(NH_2)_2$ (amidure) suivant la pression. Dans toutes ces réactions, les métaux pulvérulents accélèrent la fixation du mélange de gaz sur l'azoture. Par contre, certains corps, comme l'oxyde de beryllium, s'opposent, en partie au moins, à cette fixation.

De tous les complexes étudiés, la combinaison: *fer-azote-lithium,* qui possède, vis-à-vis du mélange gazeux, les propriétés de l'azoture de lithium, est susceptible, à son tour, de former de nouveaux complexes du genre ($Li_3N \cdot Fe_2N \cdot BeO$) dont certains *sont d'excellents* catalyseurs.

Après avoir rappelé les théories modernes tendant à expliquer les phénomènes catalytiques, les auteurs montrent que leur longue étude expérimentale permet d'admettre, d'une façon certaine, la présence de corps intermédiaires (complexes d'adsorption ou combinaisons très labiles) dans une catalyse gazeuse, telle que la synthèse de l'ammoniac. Les composés isolés, en système statique, constituent en quelque sorte la limite vers laquelle tendent les combinaisons très labiles qui se produisent, en système dynamique, au cours de la réaction.

Les auteurs donnent ensuite les résultats d'essais effectués avec leur catalyseur, soit à la pression ordinaire, soit à des pressions plus élevées, en comparaison avec d'autres catalyseurs, actuellement en usage dans l'industrie.

Il ressort de ces essais que le catalyseur à base d'azoture de lithium est plus actif et « accroche » la réaction à une température plus basse que les catalyseurs à base de fer tels que ceux des procédés Haber, Casale, etc.

5. Emil Abderhalden (Halle a. S.). — *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Eiweissforschung.*

1. *Nachweis des Vorkommens von d-Norvalin in Globin und Kasein.* Die Feststellung, dass diese bis jetzt unter den Abbauprodukten von Proteinen noch nicht nachgewiesene Aminosäure Baustein von Eiweiss ist, gelang auf Grund der Beobachtung, dass α-Brom-*n*-valeriansäure das Halogen bei der Einwirkung von Ammoniak ausserordentlich viel schneller austauscht als α-Bromisovaleriansäure. Globin bezw. Kasein wurde vollständig hydrolysiert. Nach erfolgter Veresterung (Methode von Emil Fischer) wurden die in Freiheit gesetzten Ester fraktioniert destilliert. Dann erfolgte Verseifung. Durch fraktionierte Kristallisation wurden Kristalle erhalten, die nach ihren Eigenschaften und nach ihrem Drehungsvermögen Norvalin zu sein schienen. Es erfolgte nunmehr Überführung in die α-Bromverbindung. Hierauf wurde der zeitliche Verlauf der Halogenabspaltung bei Einwirkung von Ammoniak verfolgt und mit

demjenigen bei Anwendung von α-Bromisovaleriansäure verglichen. Es gelang so, eindeutig Norvalin nachzuweisen.

2. *Physikalisch-chemisches Verhalten von Polypeptiden, an deren Aufbau ein und dieselbe Aminosäure beteiligt ist.* Reiht man Glyzylreste aneinander, dann nimmt mit der Länge der Glyzinkette die Schwerlöslichkeit in Wasser zu. Schon das Heptapeptid ist in Wasser in einer ausserordentlich feinen Suspension vorhanden. Okta-, Nona- und Dekapeptid bilden mit dem Dispersionsmittel Wasser beständige Hydrosole. Bei der Dialyse durch Pergamentmembran gegen Wasser gehen nur sehr geringe Mengen davon in die Aussenflüssigkeit über. Berechnet man die Länge der Dekapeptidkette durch Summierung der Durchmesser ihrer Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, dann gelangt man zu einem Wert von 44 Angström (4,4 $\mu\mu$). Wären die einzelnen Molekelteilchen des Dekapeptids in einem Hydrosol für sich isoliert vorhanden, dann würden sie Amikronen darstellen. Die ultramikroskopische Untersuchung zeigte jedoch, dass Submikronen zugegen waren. Die Teilchengrösse berechnete sich zu 146 $\mu\mu$. Die Teilchen sind ohne Zweifel durch Assoziation mehrerer Polypeptidketten entstanden. Sie zeigten kathodische Wanderung. Es sind somit die Polypeptidteilchen als positiv geladen anzusehen. Der Versuch, das Molekulargewicht der Glyzinketten mittels Resorzins (O. Herzog) festzustellen, schlug fehl. Es kommt schon bei der Auflösung der Polypeptide in Resorzin zu sekundären Veränderungen (Aufspaltung usw.). Kuppelt man *d*-Alanin zu Polypeptidketten zusammen, dann zeigt schon das Pentapeptid deutlich kolloide Eigenschaften. Verwendet man *l*-Leuzin als Baustein, dann tritt dieser Zustand noch früher auf.

3. *Halogenabspaltung bei der Einwirkung von n-Alkali bei 37° auf Halogenazylaminosäuren bzw. -polypeptide.* Stellt man von den bekannten Aminosäuren das Bromazetylderivat dar, dann zeigen sich im zeitlichen Verlauf der Abspaltung von Halogen bei der Einwirkung von *n*-Alkali je nach der Art der verkuppelten Aminosäure erhebliche Unterschiede. Bromazetyl-polypeptide geben in der Regel das Halogen um so leichter ab, je länger die Polypeptidkette ist, wenigstens gilt das für Di-, Tri- und Tetrapeptide. Das Bromazetylderivat von isomeren Polypeptiden verhält sich je nach der Reihenfolge der an deren Aufbau beteiligten Aminosäuren in Hinsicht auf die Bromabspaltung bei Einwirkung von *n*-Alkali verschieden. Von besonderem Interesse ist, dass aus *d*-α-Brompropionyl-*d*-norvalin und *l*-α-Brompropionyl-*l*-norvalin das Brom unter der Wirkung von verdünntem Alkali bedeutend rascher abgespalten wird als aus *l*-α-Brompropionyl-*d*-norvalin und *d*-α-Brompropionyl-*l*-norvalin.

6. Hermann Emde (Basel). — *Konfiguration der Morphinalkaloide.* Siehe „Helvetica Chimica Acta", 1930.

7. Hermann Emde (Basel). — *Zur Biogenese des Morphins.* Kein Referat eingegangen.

8. L. Ruzicka (Zürich). — *Zur Kenntnis der Agathendisäure.*

Diese zwei Ringe und zwei Doppelbindungen besitzende, im Manila- und Kaurikopal enthaltene krystallisierte Harzsäure $C_{20}H_{30}O_4$ gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure ein tricyclisches Isomeres. Bei dieser Cyclisierung wird die Stellung der einen Carboxylgruppe wesentlich verändert, da der Ester der tricyclischen Iso-agathendisäure beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge nicht mehr verseift wird, während der Diester der Agathendisäure dabei glatt eine Estersäure liefert. Der einen Carboxylgruppe der Agathendisäure muss eine Doppelbindung benachbart sein, da bei der Bouveaultschen Reduktion des Diesters ein einfach ungesättigtes Glykol entsteht. Bei der Dehydrierung mit Selen wird aus der Agathendisäure 1, 2, 5-Trimethyl-naphtalin, Pimanthren und ein unbekannter Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$ (wohl drei Ringe und fünf Doppelbindungen enthaltend) erhalten. Die Isoagathendisäure gibt bei der Selen-dehydrierung nur Pimanthren. Der Isoagathen-diester gibt bei der Reduktion nach Bouveault neben einem Glykol einen ungesättigten Oxyester, der nach der Wasserabspaltung durch Ameisensäure mit Selen dehydriert wurde. Dabei wird ein vom Methyl-pimanthren, das aus Methyl-dextropimarin entsteht, verschiedenes Isomeres erhalten. Die Agathendisäure enthält danach wohl einen mindestens trimethylierten hydrierten Naphtalinring mit einer langen Seitenkette, die infolge geeigneter Lage der zwei Doppelbindungen, mit Ameisensäure (wie auch mit Selen) den dritten Ring der Isosäure (wie des Pimanthrens) bildet. Hervorzuheben ist ferner der dadurch bewiesene Zusammenhang zwischen den Harzsäuren des Kolophoniums und denen der genannten zwei Kopale.

9. Max Brunner (Zürich). — *Über den explosiven Selbstzerfall des Acetylens.*

Wird reines Acetylen in Glasgefässen erwärmt, so tritt bei etwa 300° langsame *Polymerisation* ein, die gegen 500° sehr schnell verläuft. Die Polymerisation geht in homogener Phase unter charakteristischer Druckverminderung vor sich und führt zur Bildung der mannigfaltigsten Polymerisationsprodukte (Benzol und Homologe, Olefine, Styrole usw., kein Russ!). An Hand einer statischen Methode wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit bei 420, 450, 500 und 530° bestimmt. Die Polymerisation wird durch Kupfer stark beschleunigt; bei Gegenwart von viel Russ und Eisen, welche den Zerfall des Acetylens in die Komponenten, in C_2 und H_2 katalysieren, tritt sie stark in den Hintergrund.

Wird das Acetylen sehr rasch angeheizt, so tritt nach kurzer, oft kaum wahrnehmbarer Phase der Polymerisation, bei einem bestimmten Druck, bei einer bestimmten Temperatur *explosiver Selbstzerfall* (meist Verpuffung) in C_2 und H_2 ein. Die Temperatur, bei welcher (bei möglichst schnellem Anheizen) dieser Selbstzerfall eintritt („die Selbstzerfallstemperatur", in Analogie zur Selbstentzündungstemperatur von Brennstoff-Luft-Gemischen), ist abhängig von verschiedenen Faktoren, die diskutiert wurden.

Mit abnehmendem Acetylendruck erhöht sich die Selbstzerfallstemperatur stetig. Einem Druck von 2,5 at. entspricht z. B. eine Selbst-

zerfallstemperatur von 550°, einem Druck von 1,25 at. eine solche von 600° und einem Druck von 0,5 at. eine solche von 700°. Unterhalb 500° dürfte bei Drucken, wie sie praktisch angewandt werden können, ein explosiver Selbstzerfall unmöglich sein.

Russ und Eisen erschweren den explosiven Selbstzerfall, so dass bei einer bestimmten Temperatur bedeutend höhere Drucke zur Einleitung des Selbstzerfalls benötigt werden.

Die im Rohacetylen vorhandenen Verunreinigungen bewirken keine merkliche Anderung der Selbstzerfallsgrenzen, hingegen bewirken schon sehr geringe Mengen Sauerstoff eine starke Erniedrigung; sie erleichtern die Einleitung des explosiven Selbstzerfalls in hohem Masse.

10. E. Briner, M. Mottier et H. Paillard (Genève). — *Sur la valeur énergétique de la liaison ozonique.*

Des études précédentes, faites au Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève et portant sur l'ozonation des hydrocarbures non saturés, ont amené les auteurs à déterminer expérimentalement l'énergie mise en jeu lors de la fixation de l'ozone sur un composé. Les ozonides résultant de cette fixation manifestant une certaine instabilité, il importait de faire choix d'un corps fournissant un ozonide relativement stable. L'ozonide préparé, la méthode suivie a consisté à déterminer successivement les chaleurs de combustion du corps et de son ozonide; de ces mesures, il est facile de déduire la chaleur dégagée dans l'ozonation. Le corps choisi a été l'α-terpinéol, dont l'ozonide ne se transforme que très lentement. Les mesures thermo-chimiques ont donné les valeurs suivantes:

	Pouvoir calorifique par gramme	Chaleur de combustion en molécule-gramme
α-terpinéol	9.745 Cal.	1.520 Cal.
ozonide fraîchement préparé .	7.150 „	1.445 „
ozonide après 3 semaines . .	6.962 „	1.409 „

La variation avec le temps de la chaleur de combustion de l'ozonide s'est bien produite, comme on pouvait s'y attendre, dans le sens d'une diminution de la chaleur de combustion.

La chaleur d'ozonation Q de la réaction:

$$\underset{\alpha\text{-terpinéol}}{C_{10}H_{18}O} + O_3 = C_{10}H_{18}O_4 + Q$$

se déduit des chaleurs de combustion par la règle de Hess. On a trouvé, pour Q, la valeur 90 Cal. Ce chiffre caractérise la valeur énergétique de la liaison ozonique dans le cas de l'α-terpinéol. Cette donnée est utile aussi pour estimer à leur juste valeur les ozonides en tant qu'explosifs. On notera en effet que la réaction est fortement exothermique et que la chaleur dégagée dépasse de beaucoup les 34 Cal. qui sont disponibles dans la décomposition d'une molécule-gramme d'ozone. De ce fort dégagement de chaleur, on peut donc conclure que les ozonides doivent être sensiblement moins riches en énergie que les mélanges à partir desquels ils prennent naissance.