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: 122 (1942)

Vereinsnachrichten: Section de Chimie

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: 21.11.2025

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

4. Section de Chimie

Séance de la Société suisse de Chimie

Dimanche, 30 août 1942

Président : Prof. Dr E. CHERBULIEZ (Genève)
Secrétaire : Dr A. GEORG (Genève)

1. WERNER NOWACKI (Berne). — *Die Verteilung der Strukturen kristallisierter Verbindungen über die 219 Raumgruppen.* — Siehe Helv. Chimica Acta 25 (1942), 863.

2. EMILE BRINER et A. YALDA (Genève). — *Sur le potentiel de l'électrode d'ozone.*

Ces recherches ont pour but l'étude des propriétés électrochimiques de l'ozone comparées à celles de l'oxygène. La base théorique est fournie par l'énergie libre de la réaction $O_3 \rightarrow 3/2\ O_2$; en admettant que cette énergie libre est entièrement transformée en énergie électrique, le potentiel de l'électrode d'ozone par rapport à celle de l'oxygène serait de 0,83 volts à 0° et de 0,84 volts à 20°. Au point de vue du mécanisme producteur du potentiel, on explique cette supériorité du potentiel de l'électrode d'ozone par les atomes d'oxygène qui sont produits en proportion incomparablement plus forte à partir de l'ozone qu'à partir de l'oxygène, ces atomes s'ionisant ensuite en ions oxygène puis en ions hydroxyles.

Le travail expérimental a consisté à étudier l'influence des différents facteurs agissant sur les potentiels de l'électrode d'ozone et de l'électrode d'oxygène, ce qui a permis d'expliquer, par les causes d'irréversibilité, les différences entre les valeurs théoriques et les valeurs observées. Théoriquement, la présence de l'ozone, même à des concentrations infimes, aurait dû se manifester d'une manière très appréciable sur le potentiel de l'électrode d'oxygène; en fait, la sensibilité de l'électrode à l'ozone n'est apparue qu'à des concentrations d'ozone dans l'oxygène de l'ordre de 0,002 % à basse température et de 0,004 % à la température ordinaire.

Au sujet de l'action de la température, on a constaté, contrairement aux prévisions théoriques, un accroissement du potentiel avec l'abaissement de la température, ce qui a été expliqué par la diminution de la décomposition thermique de l'ozone. De même, les potentiels bien inférieurs, observés lorsqu'on utilise comme supports du gaz des lames de platine platiné au lieu de lames de platine poli, sont dus à la décom-

position thermique de l'ozone beaucoup plus rapide dans le cas des lames de platine platiné.

Enfin, les différences entre les valeurs expérimentales des potentiels des électrodes d'ozone et d'oxygène, différences qui sont supérieures à celles qui correspondent aux potentiels théoriques de l'électrode d'ozone, s'interprètent par l'amélioration très marquée de la réversibilité d'une électrode d'oxygène lorsque l'oxygène renferme de l'ozone, cette amélioration étant attribuable précisément à la production plus abondante d'atomes d'oxygène, qui sont un des éléments agissants de la réversibilité.

On rapprochera cette constatation d'un phénomène ayant fait l'objet de nombreuses recherches dans le laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève et qui consiste en un accroissement, constaté dans de nombreux cas, de l'activité oxydante propre de l'oxygène lorsque ce dernier contient de l'ozone.

3. Kurt H. Meyer et R. Jeanloz (Genève). — *Contribution à l'étude du glycogène.* — Pas de résumé.

4. R. Signer (Bern). — *Versuche mit monomolekularen Schichten.*

Es wird ein Verfahren mitgeteilt, monomolekulare Schichten, die von einer Wasseroberfläche nach der Methode von Blodgett (J. Am. chem. soc. *56,* 495, 1934) auf feste Unterlagen übertragen wurden, von diesen abzulösen und zu sammeln.

In einer ersten Operation wird das Material der Schichten mit wenig eines siedenden Lösungsmittels vom Träger abextrahiert. Hierauf wird die verdünnte Lösung mit einem Heber aus dem Extraktionsgefäss abfliessen gelassen. Der Heber ist zu einer feinen Kapillare ausgezogen, die sich in einem evakuierten Raum befindet. Die Lösung sammelt sich an der Kapillarspitze zu einem Tropfen, von dessen Oberfläche das Lösungsmittel rasch verdampft. Man reguliert den Nachfluss durch die Kapillare und das Verdampfen so, dass der Tropfen bis zum Schluss ungefähr gleich gross bleibt. Nach beendigter Verdampfung befindet sich die Substanz aus der Monoschicht in fester Form, mikroskopisch gut sichtbar und schmelzpunktrein an der Kapillarspitze.

5. Charles-G. Boissonnas (Neuchâtel). — *Hystérésis du caoutchouc vulcanisé.*

Nous avons répété les expériences de Joule (1857) en mesurant, au moyen d'un couple thermoélectrique, la température d'une bande de caoutchouc vulcanisé soumise à des étirements et détentes successifs.

Le dégagement de chaleur (organisation) accompagnant l'extension ne se produit que partiellement pendant le processus d'extension proprement dit; il continue après que l'extension soit terminée, pendant une durée de l'ordre d'une dizaine de minutes. Ce premier résultat est

en accord avec les observations de Thiessen et Wittstadt [Z. f. phys. Ch. (B) *29*, 359 (1935)] qui ont constaté que la double réfraction augmente avec le temps après l'extension.

D'autre part, lors de la détente, l'absorption de chaleur (désorganisation) est rapide. Il persiste toutefois des germes d'organisation qui ne disparaissent que progressivement. Si on étire une bande de caoutchouc possédant encore des germes d'organisation provenant d'une extension précédente, le dégagement de chaleur accompagnant la nouvelle extension est beaucoup plus rapide que ce n'est le cas pour une extension portant sur un échantillon ayant longtemps séjourné (une dizaine de minutes) à l'état détendu; la vitesse d'organisation lors de l'extension croît rapidement lorsque décroît la durée de repos à l'état détendu.

Ce mécanisme explique, entre autres, les diverses courbes d'hystérésis mécanique obtenues dans les mêmes conditions.

6. Karl Wieland und H. v. Halban (Zürich). — *Über eine Standardsubstanz für optische Absorptionsmessungen.*

Die von Zeit zu Zeit unbedingt notwendige Überprüfung spektrographischer Apparaturen, mit denen quantitative Absorptionskurven aufgenommen werden sollen, erfordert das Vorhandensein geeigneter Standardsubstanzen mit genau bekannten Absorptionswerten. Für Absorptionsmessungen im *ultravioletten* Spektralbereich haben sich zu diesem Zwecke Kaliumchromat und neuerdings auch Pikrat vorzüglich bewährt.[1] Für das *sichtbare* Spektralgebiet dagegen scheint bisher keine geeignete Standardsubstanz vorzuliegen. Wir möchten hiermit für diesen Zweck *Astraphloxin-Perchlorat*[2] (Bruttoformel $C_{25}H_{29}N_2ClO_4$), das für unsere Bedürfnisse genügend wasserlöslich ist, in Vorschlag bringen.

Eine Standardsubstanz für optische Absorptionsmessungen sollte den folgenden Anforderungen genügen :

1. Eine — wenn möglich wässerige — Lösung der Substanz muss im gewünschten Spektralbereich (in unserem Falle 7000 bis 4000 AE) ein geeignetes Absorptionsspektrum besitzen (breite, jedoch nicht zu flache Maxima und Minima mit hohen Absorptionswerten, keine engen Banden). Die Absorptionskurve von A-Perchlorat genügt diesen Anforderungen nicht nur im sichtbaren, sondern auch im ultravioletten Spektralbereich.
2. Die Substanz muss als chemisch rein käuflich sein oder doch sich aus einem käuflichen Ausgangsstoff leicht rein darstellen lassen. A-Perchlorat lässt sich sehr einfach aus dem käuflichen Farbstoff Astraphloxin F F (Ciba, Basel) rein herstellen.

---

[1] H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti, Z. Elektrochem. *42*, 628, 1936 sowie H. v. Halban und M. Litmanowitsch, Helv. Chim. Acta *24*, 44, 1940.

[2] Wir sind Herrn Prof. Wizinger (Zürich), der uns auf diesen Farbstoff aufmerksam gemacht und ihn auch beschafft hat, zu grossem Dank verpflichtet.

3. Die Substanz muss in festem Zustand unbegrenzt haltbar sein. Dies scheint für A-Perchlorat, in verschlossenen Flaschen aufbewahrt, der Fall zu sein. Wir haben uns ausserdem davon überzeugt, dass selbst nach dreitägigem offenem Stehenlassen an der feuchten Laborluft keine Gewichtsveränderung eingetreten ist.
4. Eine für Absorptionsmessungen bestimmte Lösung der Substanz muss sich mindestens tagelang, besser aber noch länger, unverändert halten. Eine wässerige Lösung von A-Perchlorat, die über zwei Wochen alt und überdies während zwei Tagen dem vollen Tageslicht ausgesetzt war, zeigte im Absorptionsspektrum keine Veränderung (innerhalb unserer Fehlergrenze von 2 % im Extinktionskoeffizienten).
5. Das Beersche Absorptionsgesetz muss für den in Betracht kommenden Konzentrationsbereich erfüllt sein. Wir haben bis zu praktisch gesättigten wässerigen Lösungen ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) keine Abweichung vom Beerschen Gesetz beobachten können.

Auf Grund dieser Ergebnisse, die zurzeit noch einer endgültigen Überprüfung unterzogen werden, glauben wir in Astraphloxin-Perchlorat eine für Absorptionsmessungen im sichtbaren (und ultravioletten) Spektralbereich geeignete Standardsubstanz gefunden zu haben. Weitere Angaben werden später in den « Helv. Chim. Acta » veröffentlicht werden. Wir sind gerne bereit, kleine Proben der Substanz an Interessenten abzugeben.

Ont encore parlé : A. Perret, Neuchâtel; R. Flatt und G. Burckhardt, Berne.