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: 139 (1959)

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: 02.01.2026

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

4. Section de chimie

Séance de la Société suisse de chimie

Samedi, le 12 septembre 1959

Président: Prof. Dr. TH. POSTERNAK (Genève)
Secrétaire: Prof. A.-J.-A. VAN DER WYK (Genève)

1. R. FLATT (Lausanne). – *Sur l'hydratation des ions alcalins et alcalinoterreux.*

L'étude des équilibres liquide-vapeur de systèmes ternaires composés d'un nitrate, d'acide nitrique et d'eau a montré que les divers nitrates agissent différemment sur la composition de la vapeur émise par un mélange d'eau et d'acide nitrique. Ces différences sont dues au fait que les cations des nitrates dissous sont plus ou moins fortement hydratés. Par la formation d'ions hydratés, une certaine quantité d'eau est enlevée au solvant. Il en résulte une augmentation relative de la concentration de l'acide nitrique dans la phase liquide, ce qui entraîne l'augmentation de la teneur relative de HNO_3 dans la vapeur. Cet effet est d'autant plus fort que le cation du nitrate dissous est fortement hydraté.

F. BENGUEREL (thèse, Lausanne 1958) a établi des diagrammes de répartition appartenant aux systèmes suivants:

$$KNO_3\text{-}HNO_3\text{-}H_2O;\ NaNO_3\text{-}HNO_3\text{-}H_2O;\ LiNO_3\text{-}HNO_3\text{-}H_2O;$$
$$Ca(NO_3)_2\text{-}HNO_3\text{-}H_2O;\ Mg(NO_3)_2\text{-}HNO_3\text{-}H_2O$$

Ces diagrammes, qui donnent le % HNO_3 de la vapeur en fonction de la composition du solvant (% HNO_3 du solvant), permettent de conclure que le degré d'hydratation des cations alcalins et alcalinoterreux (calculé pour 1 équivalent-g de cation) croît dans l'ordre suivant:

$$K^+,\ Na^+,\ Ca^{++},\ Li^+,\ Mg^{++}$$

Il est possible de déduire des résultats de cette étude le degré d'hydratation de ces 5 cations. Si l'on admet que le cation K^+ est non-hydraté dans les solutions étudiées (en milieu nitrique à 50–60% HNO_3), on établit pour les autres cations, dans les mêmes conditions, les formules suivantes:

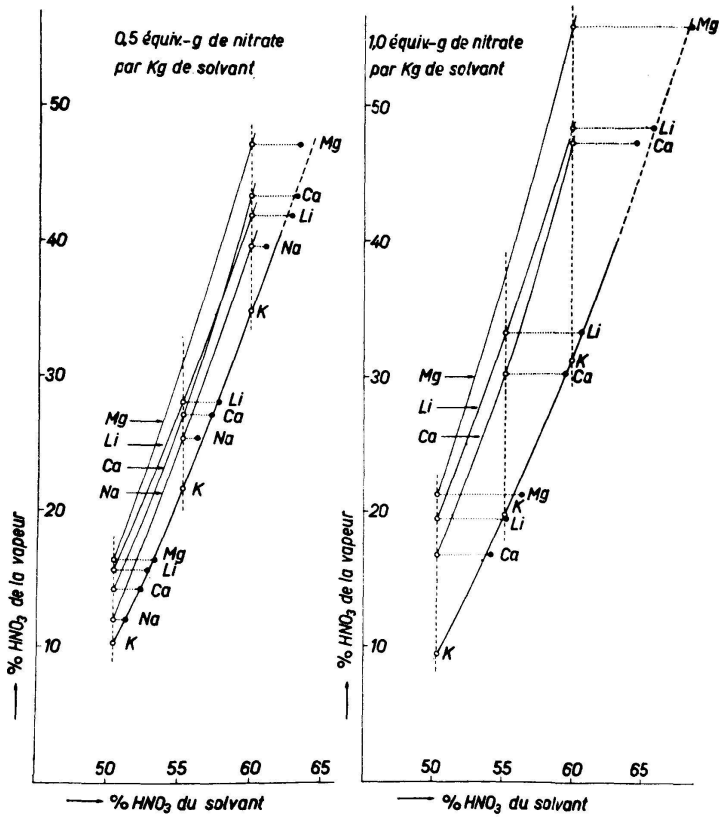
$$[Na(H_2O)_2]^+;\ [Li(H_2O)_5]^+;\ [Ca(H_2O)_8]^{++};\ [Mg(H_2O)_{12}]^{++}$$

La fig. 1 montre les diagrammes de répartition établis à 25° pour les 5 systèmes ternaires étudiés. Les courbes de la fig. 1 a ont été obtenues avec des solutions contenant 0,5 équivalent-g de nitrate par kilogramme de solvant, ce dernier étant un mélange d'eau et d'acide nitrique con-

tenant de 50 à 60% HNO_3. La fig. 1 b correspond aux solutions de 1,0 équivalent-g de nitrate par kilogramme de solvant.

Le degré d'hydratation s'établit de la façon suivante. Si, par exemple, on admet pour le cation Li^+ une hydratation par 5 molécules d'eau, on doit considérer une solution de 1 mole $LiNO_3$ dans 1 kg d'acide nitrique à 50% comme une dissolution de 1 mole $[Li(H_2O)_5]NO_3$ dans l'acide nitrique à 54,9%. Dans ce cas, il y a lieu de déplacer, dans le diagramme de répartition (fig. 1 b), le point figuratif de la solution ci-dessus de l'abscisse 50,0 à l'abscisse 54,9, qui correspond à la «concentration effective» du solvant de cette solution. En procédant ainsi, on s'aperçoit que le point figuratif vient se placer sur la courbe de répartition des solutions du nitrate de potassium, ce qui justifie le choix de 5 molécules d'eau d'hydratation du cation Li^+. Puisque le cation K^+ est non-hydraté, le % HNO_3 du solvant employé pour dissoudre le KNO_3 est en même temps le % HNO_3 du «solvant effectif».

Le calcul du degré d'hydratation des cations ci-dessus est basé sur l'hypothèse que tous les nitrates dissous dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique donnent des courbes de répartitions identiques, à condition de choisir comme abscisse la «composition effective» du solvant (% HNO_3 du solvant ayant abandonné la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation des ions) et non pas sa «composition apparente» (c'est-



a b

Fig. 1

à-dire le % HNO_3 du solvant employé pour la dissolution du nitrate anhydre).

Dans la fig. 1, on a marqué par un petit cercle les points figuratifs des solutions étudiées, l'abscisse étant le % HNO_3 du solvant employé («composition apparente» du solvant). Les points noirs indiquent la position des diverses solutions lorsqu'on choisit comme abscisse la «composition effective» du solvant. Cette dernière a été calculée en admettant pour les ions hydratés les formules indiquées ci-dessus. On constate que tous ces points sont situés au voisinage immédiat de la courbe de répartition des solutions de KNO_3, ce qui indique que les degrés d'hydratation adoptés sont correctement choisis.

2. A.N. Roseira, O.A. Stamm und H. Zollinger (Basel). – *Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden Substituenten.*

3. G. Brunisholz et J.-P. Quinche (Lausanne). – *Méthode chromatographique simple pour la détermination semi-quantitative des terres cériques.*

4. M. Minetti et E. Morisi (Milan). – *Préparation et analyse des sels de la phosphoglycocyamine.*

5. L. Dall'Asta und A.M. Spiattini (Mailand). – *Nitrobenzaldoxime: Darstellung aus diazotierten armonatischen Aminen und Untersuchung über ihre Cu^{++}-Komplexe.*

6. R. Jaunin (Lausanne). – *Action des aldéhydes formique et acétique sur les D,L- et méso-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthanes.*

7. B. Hegedus (Basel). – *Die Synthese des Argininhydrazides.*

8. A. Brossi und O. Schnider (Basel). – *Zum Hoffmannschen Abbau substituierter Benzo/a/chinolizinketone.*

9. C. v. Planta und M. Kofler (Basel). – *Protonenresonanzspektren von Vitamin-A- und Carotinoidverbindungen.*

10. E. Testa (Mailand). – *Synthese, physikalische und chemische Eigenschaften einer Reihe von neuen, am N-Atom unsubstituierten 2,4-Azetidindionen.*

11. E. Benzing (Zürich). – *Darstellung und Reaktionen neuer α, α'-disubstituierter Azoalkane.*

12. L. MAIER (Zürich). – *Darstellung und Reaktionen von Tetralkyldiphosphindisulfiden mit asymmetrischen Phosphoratomen.*

13. J. KISS, E. HARDEGGER und H. FURTER (Basel). – *Beiträge zur Stereochemie der Chitarsäure.*

14. R.-W. JEANLOZ et D.-A. JEANLOZ (Boston). – *Synthèse de sucres avec groupes aminés en position 3.*

15. J. MOURON, J. BONNET et S. NEUKOMM (Lausanne). – *Extraction du tabac par quelques solvants organiques et ses conséquences sur la composition chimique de la fumée.*

16. RUDOLF SIGNER und KURT BERNEIS (Bern). – *Messungen der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit.*

In einer früheren[1] Publikation wurde ein Viskosimeter für kleine Strömungsgradienten beschrieben, bei dem die Wanderungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeitssäule in einer gegen die Horizontalebene schwach geneigten Kapillare gemessen wird.

Die treibende Kraft der Säule setzt sich aus einem durch die Schwere bedingten und einem zweiten Anteil zusammen, der durch verschiedene Oberflächenspannungen an den beiden Säulenenden verursacht ist. Wie man mit diesem Gerät den zeitlichen Gang der Oberflächenspannung ermitteln kann, wurde in einer weiteren[2] Publikation beschrieben.

Nun wird gezeigt, daß durch systematische Variation der Säulenlänge und der Neigung der Kapillare die Variation der Oberflächenspannung mit der Bildungsgeschwindigkeit der Oberfläche sehr genau erfaßt werden kann.

Bei Toluol ist die Oberflächenspannung bei rascher Bildung etwa 0,3 % größer als bei sehr langsamer Oberflächenentstehung. Etwas größer sind die Effekte bei wasserhaltigem Äthylalkohol und noch viel ausgeprägter bei schwach wasserhaltigem Nitrobenzol. Hier ist die Oberflächenspannung bei langsamer Oberflächenbildung 3 % geringer als bei sehr rascher.

17. R. LUKES, J. JARY und J. NEMEC (Prag). – *Über die Konfiguration des aus Parasorbinsäure hergestellten 4,6-Didesoxyhexonsäurelaktons.*

18. O. CERVINKA (Prag). – *Über die asymmetrische Reduktion mittels optisch aktiven Alkoxylithiumaluminiumhydriden.*

---

[1] R. Signer und K. Berneis, «Ein Kapillarviskosimeter für kleine Strömungsgradienten.» Makromol. Chem. 8, 268 (1952)

[2] R. Signer und K. Berneis, «Zum zeitlichen Gang der Oberflächenspannung wässeriger und nichtwässeriger Systeme.» Z. f. Naturforschung 12. b, 261 (1957)

19. R. LUKES und A. ZOBACOVA (Prag). – *Über Nebenprodukte der Pyrrolonsynthese.*

20. R. ROYER et E. BISAGNI (Paris). – *Sur la formation des alcéhydes aromatiques par pyrodécomposition des aryloxyacétophénones.*

21. P. GUYER, H. R. FRIEDLI und A. GUYER (Zürich). – *Über die Oxoreaktion mit aliphatischen Alkoholen.*

Bei der Reaktion von Alkohol mit Kohlenoxyd/Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren können drei parallel verlaufende Teilreaktionen unterschieden werden:

1. eine Carbonylierung der Alkohole zu den nächsthöheren Säuren bzw. Säureestern mit anschließenden Folgereaktionen;
2. eine der Oxoreaktion entsprechende Bildung des nächsthöheren Aldehydes und
3. eine Reduktion zu Kohlenwasserstoffen.

Am Beispiel des Methanols wurde der Einfluß der Reaktionsvariablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktenverteilung untersucht und gezeigt, daß es möglich ist, die Reaktion selektiv in Richtung der Aldehydbildung zu lenken unter praktisch vollkommener Unterdrückung der Carbonylierung.

Studien über Bildung und Zerfall von Dikobaltoctacarbonyl und Kobalthydrogencarbonyl ermöglichten einen Einblick in den Reaktionsmechanismus. Kobalthydrogencarbonyl reagiert mit stöchiometrischen Mengen Methanol entsprechend wie mit Olefinen schon bei 20° C und Atmosphärendruck unter Bildung von Acetaldehyd. Während der Synthese bildet Kobalthydrogencarbonyl mit dem Alkohol einen Komplex, gleichartig wie bei der Oxosynthese mit Olefinen, so daß auf Grund der eingehaltenen Reaktionsbedingungen, der Art des Katalysators und der Produktenverteilung wirklich von einer Oxoreaktion mit Alkoholen gesprochen werden darf.

Bei Studien der Reaktionskinetik der Kohlenoxyd/Wasserstoff-Anlagerung an niedere homologe n-Alkohole wurde ein charakteristischer Einfluß der C-Zahl auf die relative Geschwindigkeitskonstante festgestellt. Es wurde hiemit eine Parallelität zur Produktenverteilung bei der Kohlenoxydhydrierung nach dem Synol-Prozeß gefunden.

22. A. GUYER, A. GUYER jun. und K. KÖHLMOOS (Zürich). – *Selektivität in der Flotation.*

Es wurde gezeigt, daß zwischen ausgeschwommenem Konzentrat und zurückbleibendem Abgang ein Zusammenhang besteht, der in der Folge mit Selektivität der Flotation bezeichnet wurde. Diese neue Charakterisierungsgröße wurde näher untersucht:

Für die Stoffpaare Kaliumchlorid-Natriumchlorid als Chemikalien und Bleiglanz-Zinkblende als Mineralgemisch wurden Selektivitätskur-

ven aufgestellt, die erkennen lassen, in welchem Maße ein Stoffteil unter gegebenen Bedingungen bei der Flotation bevorzugt wird.

Aus den Selektivitätskurven können die Austragskurven, wie sie allgemein bei Flotationsuntersuchungen Anwendung finden, theoretisch berechnet werden.

23. A. Guyer und G. Gut (Zürich). – *Studien zur Wirkungsweise der Peroxyde bei der katalytischen Oxydation.*

Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff ist ein autokatalytischer Vorgang. Katalysator ist das primär entstehende Hydroperoxyd, das Anlaß zur Bildung von Alkoxyradikalen gibt. Die Alkoxyradikale reagieren mit dem Ausgangs-Kohlenwasserstoff unter Bildung von Alkoholen und Carbonylverbindungen. Eine Reihe von Nebenprodukten konnte isoliert und deren Bildungsmechanismus klargestellt werden.

Weiterhin wird auf die Reaktion der Hydroperoxyde mit Carbonylverbindungen eingegangen und der Mechanismus der Lacton- und Ester-Bildung erörtert. Der Einfluß von Schwermetallverbindungen auf den thermischen Zerfall der Hydroperoxyde wurde untersucht und gezeigt, daß Metallkatalysatoren die Radikalbildung aus Hydroperoxyden beschleunigen, so daß die Weiterreaktion mit den im Gemisch vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen unterbunden werden kann.

24. A. Hubert, R. Buijle et B. Hargitay. – *Le mécanisme de la cylisation des diesters glutamiques.*

Conférence principale

Prof. Dr. F. Feigle (Rio de Janeiro). – *Über die Verwertung von Pyrolysenreaktionen in der organischen Tüpfelanalyse.*