

tout à fait accessoire. En tenant compte du fait que l'activité de l'eau varie infiniment moins que celle des ions H⁺ dans les milieux chlorhydriques concentrés qui sont les nôtres, on peut affirmer, dès maintenant déjà, que *la constante de vitesse d'inversion du saccharose est presque proportionnelle au produit des deux activités de l'ion H⁺ et de l'eau.*

Cette conclusion est d'autant plus intéressante que tous nos calculs de γ_{H} , et par conséquent de a_{H} , reposent sur les postulats de *Mac Innes* relatifs à l'activité individuelle de l'ion Cl⁻. Le fait, mis en lumière par nos recherches, qu'il existe une relation aussi étroite entre la vitesse d'hydrolyse du saccharose, l'activité des ions H⁺ et l'activité de l'eau, constitue un argument sérieux en faveur des hypothèses du savant américain, hypothèses qui sont à la base de la théorie de l'activité individuelle des ions et qui, ainsi que nous venons de le montrer, sont susceptibles de rendre les plus grands services pour interpréter les phénomènes de catalyse par les acides en solutions concentrées.

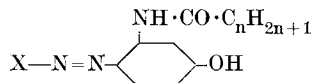
Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique de
l'Université.

68. Homologe Reihen des N-Acyl-m-aminophenols und der daraus hergestellten Azofarbstoffe

von **Hans Eduard Fierz-David** und **Hans Meister**.

(30. III. 39.)

H. E. Fierz-David und *W. Kuster*¹⁾ haben Azofarbstoffe beschrieben, welche aus dem N-Acyl-1,7-aminonaphthol erhalten wurden. Es gelang dagegen nicht, die entsprechenden Azofarbstoffe aus den acylierten o- und p-Aminophenolen zu erhalten. Da derartige Produkte für gewisse biologische Versuche interessant sind, haben wir die Derivate des m-Aminophenols studiert und gefunden, dass sich die in der Aminogruppe des m-Aminophenols acylierten Produkte sehr wohl zur Darstellung von Monoazofarbstoffen von folgender Konstitution eignen:



Wir haben verschiedene Reihen von Monoazofarbstoffen hergestellt und dieselben in bezug auf ihre Netzwirkung untersucht. Die Darstellung der homologen Reihe der N-Acyl-m-aminophenole

¹⁾ *H. E. Fierz* und *W. Kuster*, *Helv.* **22**, 82 (1939).

erfolgte nach bekannten Methoden. Je nach der Fettsäure eignet sich die eine oder die andere Methode besser. Im allgemeinen ist zu sagen, dass die niedern Glieder bis ungefähr zur Buttersäure am besten aus dem Anhydrid gewonnen werden. Die nächst höhern Glieder kann man relativ leicht aus den entsprechenden Säurechloriden und m-Aminophenol in Äther + Pyridin erhalten, wogegen die hohen Fettsäuren beim Erhitzen mit m-Aminophenol unter Stickstoffatmosphäre bei höherer Temperatur ohne weiteres das N-Acyl-m-aminophenol ergeben. Die Reinigung der N-Acylderivate erfolgt nach bekannten Prinzipien und schliesst sich eng an die früher angegebenen Methoden an, so dass wir darauf verzichten, sie hier im Detail wiederzugeben¹⁾.

Die erhaltenen N-Acylderivate wurden bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert und analysiert. Sie zeigten einen Stickstoffgehalt, der innerhalb 0,15% des berechneten stimmte. Die Stickstoffanalyse erfolgte nach *Kjeldahl*. Die folgende Tabelle gibt die Schmelzpunkte der dargestellten N-Acyl-m-aminophenole.

Formylderivat	Smp. 116 ^o	Undecanoylderivat	Smp. 122,5 ^o
Acetylderivat	Smp. 148 ^o	Laurylderivat	Smp. 125 ^o
Propionylderivat	Smp. 181 ^o	Tridecanoylderivat	Smp. 117,5 ^o
Butyrylderivat	Smp. 140 ^o	Myristylderivat	Smp. 116 ^o
Valerylderivat	Smp. 119 ^o	Pentadecanoylderivat	Smp. 115,5 ^o
Isovalerylderivat	Smp. 143,5 ^o	Palmitylderivat	Smp. 114,5 ^o
Capronylderivat	Smp. 135,5 ^o	Margarylderivat	Smp. 114,5 ^o
Oenanthylderivat	Smp. 147 ^o	Stearylderivat	Smp. 114 ^o
Caprylderivat	Smp. 125 ^o	Nonadecanoylderivat	Smp. 115,5 ^o
Pelargonylderivat	Smp. 126 ^o	Oleylderivat	Smp. 95,5 ^o
Caprinylderivat	Smp. 124,5 ^o	Benzoylderivat	Smp. 173 ^o

In der nachfolgenden Figur sind die erhaltenen Schmelzpunkte der homologen Reihe graphisch dargestellt.

Azofarbstoffe.

Um ein grösseres Material für unsere Untersuchungen zu gewinnen, wurden vier Reihen von Monoazofarbstoffen hergestellt. Es wurden als Azokomponenten folgende Aminoverbindungen gewählt: Sulfanilsäure, Metanilsäure, 6-Amino-3-sulfobenzoessäure, Anilin-2,5-disulfosäure. Alle Kupplungen wurden in schwach sodaalkalischer Lösung ausgeführt. Sie waren in den meisten Fällen in wenigen Minuten beendet. Bei den höheren Homologen dauerten sie etwas länger und konnten durch Zusatz von wenig Sodalösung beschleunigt werden. Da die Herstellung derartiger Monoazofarbstoffe in den Laboratoriumsbüchern nachgelesen werden kann, sei darauf verwiesen. Die erhaltenen Farbstoffe sind alle orangerote Wollfarbstoffe, deren Nuance nur sehr wenig variiert. Die Farbstoffe

¹⁾ Näheres siehe Diss. *Hans Meister*, Zürich, E.T.H. (1939).

wurden jeweils ausgesalzen und mit wenig Wasser ausgewaschen, um möglichst salzfreie Produkte zu gewinnen. Die höheren Homologen können im Filtertiegelextraktor vom Kochsalz und Bicarbonat mit absolutem Alkohol befreit werden. Die Kochsalzgehalte der gereinigten Farbstoffe schwankten zwischen 0,1—20 %, was bei der spätern Untersuchung berücksichtigt wurde.

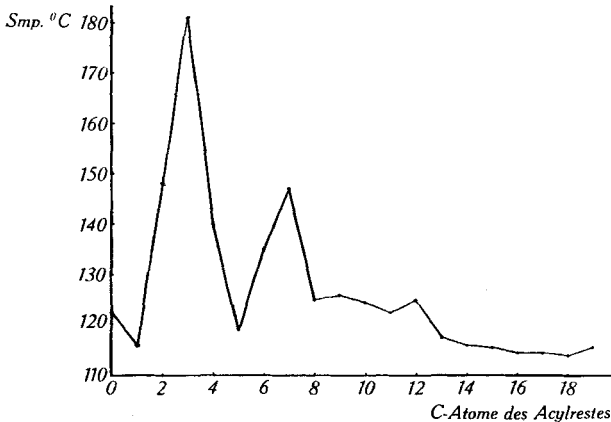
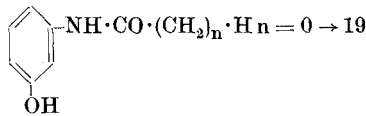


Fig. 1.

Schmelzpunkte der homologen Reihe:



Oberflächenspannung der Acylaminophenole und der daraus erhaltenen Monoazofarbstoffe.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung wässriger Lösungen der zu untersuchenden Produkte erfolgte mit dem „Tensiomètre absolu“ von *Lecomte du Nouy*. Das Prinzip dieses Apparates wird als bekannt vorausgesetzt. Wichtig ist es, die Messung erst dann vorzunehmen, wenn die zu untersuchende Lösung einige Zeit ruhig gestanden hat, ansonst ziemlich abweichende Werte gefunden werden können. Vorversuche ergaben, dass es keinen Zweck hat, höhere Konzentrationen als 1‰ zu wählen. Bei den niedrigen Homologen wurden sehr genau übereinstimmende Zahlen gefunden, wogegen die Ergebnisse bei den höhern Homologen etwas schwankten. Immerhin betrug die Differenz nie mehr als höchstens 3 dyn/cm. Die relative Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration zeigt nachfolgende kleine Tabelle. Es wurde u. a. die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung des Monoazofarbstoffes, erhalten aus Caprinyln-m-aminophenol gekuppelt mit diazotierter Metanilsäure, gemessen.

Konzentration	Oberfl. sp. bei 20°C
1 ⁰ / ₀	41,4 dyn/cm
1/2 ⁰ / ₀	41,9 „
1/4 ⁰ / ₀	42,0 „
1/8 ⁰ / ₀	42,3 „
1 ⁰ / ₀₀	42,4 „
0,1 ⁰ / ₀₀	50,4 „
0,01 ⁰ / ₀₀	61,8 „
0,001 ⁰ / ₀₀	67,2 „
0,0001 ⁰ / ₀₀	73,3 „
dest. Wasser	73,4 „

Es hat, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, wenig Sinn, höhere Konzentrationen zu wählen, da diese die Oberflächenspannung kaum mehr heruntersetzen würden. Zudem lösen sich die höhern Homologen zu schwer. In den nachfolgenden graphischen Darstellungen wurden die Gehalte an Kochsalz der verschiedenen Farbstoffe berücksichtigt und eine Temperaturkorrektur, sofern diese nötig war, angebracht. Sie lautet:

$$\frac{dO}{dt} = - 0,15 \text{ dyn/cm pro Grad C.}$$

Es geht aus den graphischen Darstellungen hervor, dass das Minimum der Oberflächenspannung bei jeder Reihe bei der Kettenlänge 10 oder 11 erreicht wird, und zwar gilt das auch für die homologe Reihe des N-Acyl-m-aminophenols. Die Natur der Azokomponente spielt offensichtlich keine grosse Rolle.

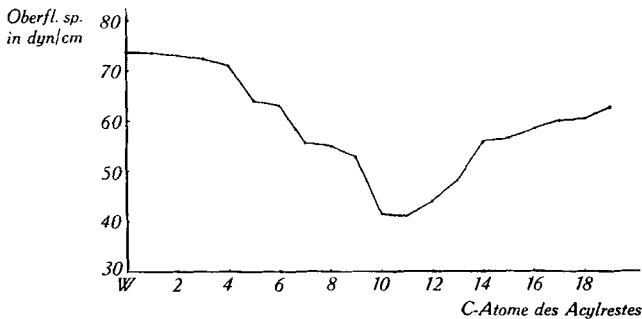
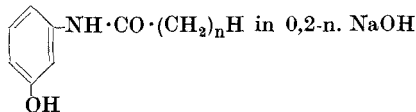


Fig. 2.

Oberflächenspannungen 1-promill. Lösungen der homologen Reihe:



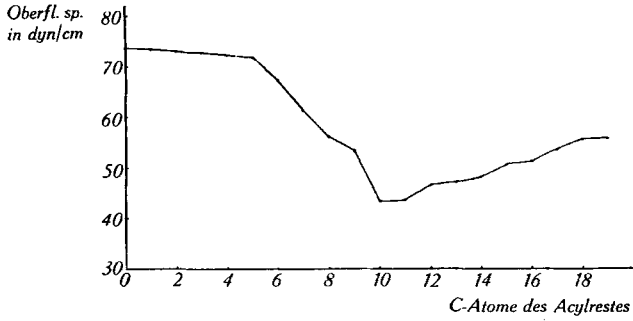


Fig. 3.

Oberflächenspannungen 1-promill. Lösungen der homologen Reihe:

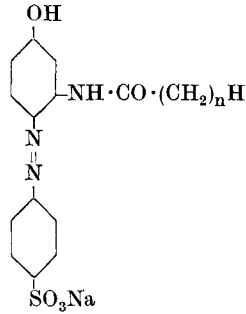
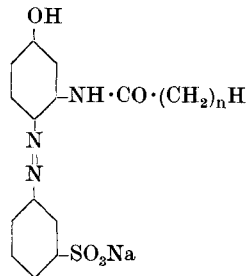


Fig. 4.

Oberflächenspannungen 1-promill. Lösungen der homologen Reihe:



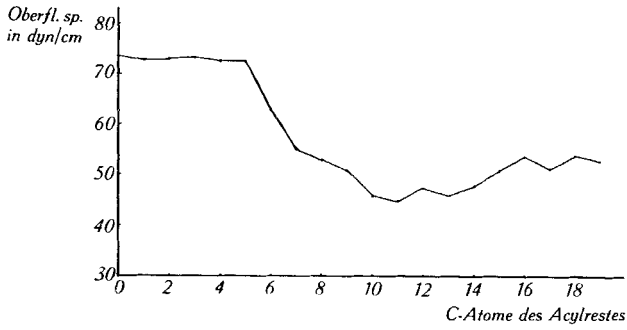


Fig. 5.

Oberflächenspannungen 1-promill. Lösungen der homologen Reihe:

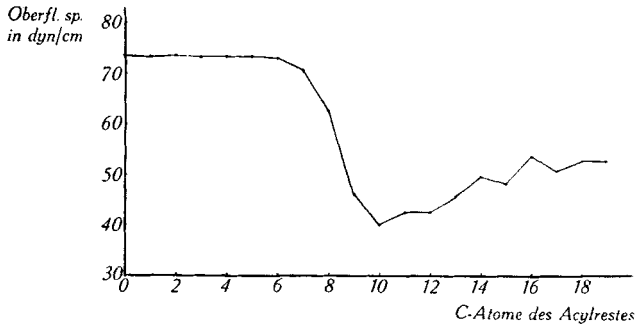
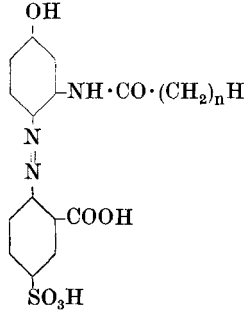
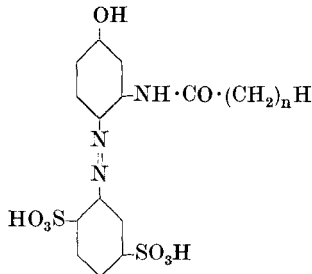


Fig. 6.

Oberflächenspannungen 1-promill. Lösungen der homologen Reihe:



Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

1. Es wurden die N-Acylderivate des m-Aminophenols hergestellt und zwar vom Formylderivat bis zum Nonadecanoylderivat.
2. Aus dieser homologen Reihe wurden vier Reihen von Monoazofarbstoffen nach bekannten Methoden hergestellt.
3. Die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen wurden mit dem „Tensiomètre absolu“ von *Lecomte du Nouy* bestimmt und graphisch dargestellt.
4. Es wurde gefunden, dass jede homologe Reihe sehr ähnliche Kurven ergibt. Das Minimum der Oberflächenspannung 1-promilliger Lösungen liegt in allen Fällen bei 10 oder 11 C-Atomen Kettenlänge. Auch die Acylderivate zeigen hier ein Minimum.

Org.-Techn. Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule,
Zürich.

69. Solubilité et chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure de carbone

par E. Briner et E. Perrottet.

(1. IV. 39.)

Dans un mémoire précédent¹⁾, nous avons décrit une méthode expérimentale élaborée en vue de déterminer la solubilité de l'ozone dans l'eau. Le tétrachlorure de carbone étant un des rares dissolvants résistant à l'ozone — ainsi qu'on l'a reconnu dans les nombreux travaux sur l'ozonation effectués dans ce laboratoire — nous avons jugé utile d'étudier son pouvoir dissolvant pour l'ozone en nous servant de cette même méthode. Les mesures ont été faites à deux températures, ce qui a permis de calculer la chaleur de dissolution de l'ozone dans le tétrachlorure.

Sur la solubilité de l'ozone dans le tétrachlorure de carbone, on trouve, dans la littérature, diverses données dénotant qu'elle est beaucoup plus élevée que dans l'eau. C'est ainsi que, mis en présence d'un gaz même modérément concentré en ozone, le tétrachlorure en dissout assez pour que la solution prenne une teinte bleue.

*Fischer et Tropsch*²⁾, en saturant le tétrachlorure avec un gaz renfermant 6% d'ozone, ont trouvé, à 18°, un coefficient de solubilité approximatif de 3. Plus récemment, *v. Wartenberg et v. Podjaski*³⁾ indiquent, pour le rapport de la concentration de l'ozone, dans le tétrachlorure et dans la phase gazeuse en équilibre avec lui, la valeur (une seule mesure) 344/110 à 0°, soit un coefficient de solubilité 3,1; par conséquent un coefficient d'absorption égal, puisque ces deux coefficients sont identiques à 0°. Etant donné l'ac-

¹⁾ *E. Briner et E. Perrottet*, *Helv.* **22**, 397 (1939).

²⁾ *B.* **50**, 765 (1917).

³⁾ *Z. angew. Ch.* **148**, 391 (1925).