

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Eine Absorptionsschicht der hohen Atmosphäre?

In einer Diskussionsbemerkung¹ zur Frage etwaiger Sonnenstrahlung in der Ozon-Sauerstoff-Lücke 2150 Å wurde auf die Möglichkeit weiterer variabler Absorptionsschichten hingewiesen, wofür auch unsere Erfahrung spricht, daß (bei selbstverständlicher Berücksichtigung der schwankenden Ozonabsorption) die Erfaßbarkeit der kürzesten Wellenlänge des Sonnenspektrums 2863 Å nicht immer gleich ist. In der Tat läßt nun das gelungene Durchstoßen der Ozonschicht² mittels auf V-2 montiertem Spektrographen in 55 km Höhe eine starke Absorption im Bereich um 2800 Å bestehen, und auch der Abbruch des nun unter 2400 Å herabreichenden Sonnenspektrums scheint unvermittelt rasch. Aus letzterem Grunde richten wir hier unser Augenmerk statt auf die gerade bei 2800 Å enorme chromosphärische nur auf eine anscheinend überlagerte tellurische Absorption. Dann wird man seit der Kenntnis des N-Atoms in der hohen Atmosphäre wohl in erster Linie nach Stickoxyden Umschau halten; das beste, was diesbezüglich vorliegen dürfte, scheint das Absorptionsspektrum einer wässrigen Lösung von HNO₃ zu sein, für das vor kurzem neben N₂O₅ vor allem das NO₂⁺-Ion verantwortlich gemacht wurde³. Man müßte allerdings die Konzession machen, daß gegenüber der Lösung das sekundäre Absorptionsmaximum sich in freiem gasförmigen Zustand von 2650 Å auf etwa 2800 Å verschiebt, während der sehr starke Absorptionsanstieg von 2400 Å gegen kürzere Wellen sehr gut paßt. NO₂ in der Atmosphäre wurde ja schon öfters diskutiert⁴. Eher möchte man freilich NO⁺ erwarten, dem M. NICOLET⁵ die D-Schicht der «toten Viertelstunde» bei chromosphärischen Eruptionen zuschreibt, dessen ultraviolette Absorptionsspektrum jedoch ebenfalls noch nicht untersucht ist. Im übrigen sei nochmals unterstrichen, daß es sich um mehr als eine Fragestellung zunächst nicht handeln kann.

F. W. PAUL GÖTZ

Lichtklimatisches Observatorium Arosa, den 2. Mai 1947.

Summary

The varying intensity of the shortest wave-length 2863 Å of the solar spectrum points to the possibility that labile absorption spectra exist in the higher atmosphere. As spectrographs mounted on V-2 rockets have shown that at a height of 55 km an absorption exists around 2800 Å besides the strong Fraunhofer-lines, and as the termination of the solar spectrum at 2400 Å

appears remarkably abrupt, we may suspect a new absorption in the high atmosphere, for which possibly the oxides of nitrogen, primarily the NO₂⁺ or the NO⁺ ion, are responsible.

Séparation chromatographique de sucres méthylés isomères

La séparation chromatographique des sucres méthylés obtenus par l'hydrolyse des polysaccharides méthylés a été étudiée par divers auteurs qui séparèrent des sucres méthylés libres¹, leurs méthylglucosides², ou leurs esters *p*-azobenzénecarboniques³. Ces diverses méthodes permettent la séparation quantitative de sucres méthylés ayant un nombre différent de groupes méthoxyles, tandis qu'elles ne conduisent le plus souvent qu'à une séparation partielle des sucres méthylés isomères.

Nous avons analysé qualitativement et quantitativement des mélanges synthétiques de divers sucres méthylés (2,3-diméthylglucose, 2,3,4-triméthylglucose, 2,3,6-triméthylglucose, 2,4,6-triméthylglucose, 3,4,6-triméthylglucose et 2,3,4,6-tétraméthylglucose) par une nouvelle méthode.

Les sucres méthylés, en solution aqueuse, sont réduits en hexitols correspondants par l'hydrogène sous 100 atmosphères et à 120° C avec le nickel Raney comme catalyseur. Les méthylhexitols obtenus sont estérifiés par le chlorure de l'acide *p*-azobenzénecarbonique dans la pyridine à 110° C³. Ces deux réactions sont pratiquement quantitatives. On procède alors à la séparation chromatographique des divers méthylhexitols *p*-azobenzoylés. Les dérivés tétraméthylés sont séparés des dérivés di- et triméthylés par chromatographie dans le benzène sur de l'oxyde d'aluminium Merk neutralisé d'activité III⁴. Les dérivés triméthylés isomères, de même que les dérivés di- et triméthylés sont séparés par chromatographie dans le chloroforme sur de l'oxyde d'aluminium Merk neutralisé d'activité I. La vitesse de filtration doit être inférieure à 2 mm par minute (mesurée dans la partie libre de la colonne au-dessus de l'adsorbant).

Après séparation et élution, les constituants des diverses zones sont dosés gravimétriquement ou colorimétriquement, et identifiés par leur point de fusion après cristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Cette méthode supprime l'isomérisme des formes α et β des hexoses ou de leurs dérivés, ce qui facilite la chromatographie et l'identification. Elle permet de tra-

¹ D. J. BELL, J. chem. Soc. London 473 (1944). — F. J. NORBERG, I. AUERBACH et R. M. HIXON, J. Am. chem. Soc. 67, 342 (1945). — L. W. GEORGES, R. S. BOWER et M. L. WOLFROM, J. Am. chem. Soc. 68, 2169 (1946).

² J. K. N. JONES, J. chem. Soc. London 333 (1944).

¹ P. Götz, Z. Geophys. 14, 332 (1938).
² W. A. BAUM, JOHNSON, OBERLY, ROCKWOOD, STRAIN und TOUSEY, Phys. Rev. 70, 781 (1946).

³ R. N. JONES, THORN, LYNE und TAYLOR, Nature (London) 159, 163 (1947).

⁴ F. W. P. Götz, Verh. SNG. Zürich 288 (1934). — D. BARBIER und D. CHALONGE, C. r. Acad. Sci. 213, 1010 (1941).

⁴ H. BROCKMANN et H. SCHODDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 73 (1941).

⁵ M. NICOLET, Mém. XIX Inst. Roy. Météorol. de Belgique (1945).

vailler sur des quantités de quelques milligrammes avec des erreurs inférieures à 15%.

Nous remercions le Prof. K. H. MEYER qui fut l'instigateur de ce travail.

R. A. BOISSONNAS

Laboratoire de chimie organique et inorganique de l'Université de Genève, le 27 mars 1947.

Summary

The qualitative and quantitative analysis of synthetic mixtures of non-isomeric and isomeric methylated glucoses, as present in the hydrolysate of methylated glucopolysaccharides, has been achieved by hydrogenation of the methylated sugars to the corresponding methylated hexitols, esterification with *p*-azobenzoylchlorid, and chromatographic analysis on activated alumina.

Mise en évidence d'une réaction d'échange de brome entre le brome libre et le tétrabromure de sélénium

1° Etude du système $\text{Br}_4\text{Se}-\text{Br}_2^*$

Dans le but de rechercher la possibilité d'existence d'une réaction d'échange d'atomes de brome entre les molécules de brome et les molécules de bromure de sélénium, nous avons réalisé les expériences suivantes: Le bromure de sélénium est préparé par action d'une solution de brome dans le sulfure de carbone sur du sélénium amorphe. Ce dernier est placé dans un creuset contenu dans une fiole de Erlenmeyer à tubulure latérale. La solution de brome est versée par une ampoule à brome qui traverse le bouchon de la fiole de Erlenmeyer.

On met un léger excès de brome (500 mg pour 100 mg de Se). Le sélénium disparaît alors entièrement et se transforme en Br_4Se qui reste dissous dans CS_2 .

Une solution de radiobrome dans le sulfure de carbone est alors directement versée dans le creuset par l'ampoule à brome.

On met autant de radiobrome que le tétrabromure renferme de brome inactif.

Le système $\text{Br}_4\text{Se}-\text{Br}_2^*$ est alors constitué et des réactions d'échange peuvent se produire.

Pour les constater, il reste à séparer le brome du tétrabromure de sélénium. Dans ce but, la tubulure de la fiole de Erlenmeyer est reliée par l'intermédiaire d'une garde à chlorure de calcium à un tube de Liebig contenant une solution de soude.

On chauffe la fiole de Erlenmeyer au bain-marie à 45° C et on fait le vide à l'aide d'une trompe à eau dans l'installation.

Dans ces conditions, le sulfure de carbone s'évapore puis le brome passe et est absorbé dans le tube de Liebig par la soude.

On précipite alors la solution du Liebig par l'argent en milieu nitrique, ce qui donne un précipité de bromure d'argent N° 1.

Dans le creuset, il reste le composé Br_4Se qui est décomposé par l'eau, puis traité par l'argent en milieu nitrique, ce qui donne un précipité N° 2.

Une partie du radiobrome utilisé ici est d'ailleurs directement transformé en bromure d'argent, afin de servir d'élément de comparaison (précipité N° 3).

L'expérience montre que l'activité spécifique des précipités 1 et 2 sont sensiblement égales. Celle du précipité 3 est sensiblement double.

On en conclut que dans les conditions de l'expérience (durée de l'évaporation du CS_2 ; environ 1 heure) il y a échange complet entre Br_2Se et Br_2^* :



2° Etude du système $\text{Br}_4^*\text{Se}-\text{Br}_2$

A titre de contre-épreuve, l'étude complémentaire classique a été effectuée.

Le radiobromure de sélénium était préparé d'abord. Afin d'être sûr de ne pas laisser de radiobrome libre, Br_4^*Se était formé par action successive de 2 atomes-g de radiobrome et de 2 atomes-g de brome inactif sur 1 atome-g de sélénium (dans CS_2).

Enfin, le brome inactif supplémentaire était introduit par une deuxième ampoule à brome qui comportait l'installation afin d'éviter toute souillure.

Les résultats de cette étude ont confirmé entièrement ceux de la première.

SAINT PRIEST, SAUTREAU, MUXART,
P. et R. DAUDEL

Institut du Radium, Paris, le 17 février 1947.

Summary

A complete exchange is observed between Br_4Se and Br_2 in CS_2 at 45° C.

Zur Kenntnis der Vernetzungspolymerisation

Die Eigenschaften der Mischpolymerisate zwischen einer Monovinylverbindung und kleinen Mengen einer Divinylverbindung wurden von STAUDINGER und seinen Mitarbeitern an der Mischpolymerisation von Styrol und Divinylbenzol in grundlegenden Arbeiten untersucht¹. Danach entstehen unter geeigneten Bedingungen unlösliche, begrenzt quellbare Polymerisate. Die Quellfähigkeit dieser Mischpolymerisate, welche sie als geeignete Modellsubstanzen für verschiedene kolloidchemische Probleme erscheinen läßt², ist durch zwei Größen bestimmt: durch die mittlere Kettenlänge der Polymerisate und durch die Anzahl der Vernetzungsstellen zwischen den Kettenmolekeln. Während die erste Größe mit der Sicherheit bekannt ist, mit der das für die mittlere Kettenlänge Hochpolymerer überhaupt der Fall ist, bildet die Ermittlung des Vernetzungsgrades ein neuartiges Problem.

Man wird vielleicht zunächst geneigt sein, die Zahl der Vernetzungsstellen gleich der Zahl der in der ursprünglichen Mischung vorhandenen Molekeln der Divinylverbindung – des Vernetzers – zu setzen. Macht man die – wohl in den meisten Fällen zutreffende – Voraussetzung, daß der Einbau des Vernetzers in das Polymerisat überwiegend bei der Wachstumsreaktion erfolgt, so ist diese Gleichsetzung aber nur dann berechtigt, wenn der zeitliche Abstand, in dem die beiden ungesättigten Gruppen einer Vernetzermolekel zur Reaktion gelangen, klein ist gegenüber der gesamten Polymeri-

¹ H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1164 (1934). – H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1618 (1935).

² Vgl. J. W. BREITENBACH und H. P. FRANK, Mh. Chem., im Druck.