

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: - (1914)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

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: 29.04.2026

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

IV

Sektion für Chemie

zugleich Hauptversammlung der Schweizerischen
Chemischen Gesellschaft

1. M. Georges BAUME (Paris): *La Cémentation par le gaz.*

2. MM. le Prof. Amé PICTET et L. RAMSEYER (Genève et Grenzach). — *Sur les constituants de la houille.*

Les auteurs ont repris leurs essais d'extraction de la houille par le benzène bouillant¹; ils ont pu le faire sur une beaucoup plus grande échelle, grâce à l'aide précieuse que leur ont prêtée MM. Hofmann, La Roche & Co., à Grenzach. Un peu plus de 5 tonnes de houille de la Sarre ont été mises en œuvre par cette maison.

Le produit principal de cette extraction (après précipitation d'une certaine quantité de matière solide au moyen de l'éther de pétrole) est un liquide brun, possédant l'odeur du pétrole et une densité qui, à 80°, est exactement 1,000. Au point de vue chimique, ce liquide présente la plus grande analogie avec le goudron du vide, obtenu par MM. Pictet et Bouvier² en distillant sous pression réduite la houille de Montrambert. Il est, comme lui, constitué presque entièrement d'hydrocarbures de la série hydro-aromatique, auxquels sont mélangés 1 à 2% d'alcools et de composés basiques. Cette analogie tend à prouver que la distillation de la houille dans le vide, à une température qui ne dépasse pas 450°, n'y produit aucune décomposition, et ne fait qu'en séparer les parties les plus volatiles; autrement dit, que les constituants du goudron du vide préexistent dans la houille.

¹ *Archives des Sc. phys. et nat.*, 34, 234.

² *Ibid.*, 36, 374; 37, 459.

Débarrassés des bases et des alcools par l'acide chlorhydrique et le sodium, les hydrocarbures de l'extraction benzénique se présentent comme un mélange très complexe. Une première séparation a été effectuée par distillation fractionnée dans le vide. Chose curieuse, les fractions inférieures se montrent nettement, quoique faiblement, actives à la lumière polarisée ($\alpha_D = +0,27^\circ$ en moyenne). Il est intéressant de constater la persistance du pouvoir rotatoire dans un produit datant de l'époque carbonifère. Cette propriété semble démontrer, en outre, que les matières végétales qui ont formé la houille n'ont jamais subi l'action d'une température très élevée, laquelle aurait sans doute provoqué la racémisation de tous leurs constituants actifs; ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse de *Bergius* sur le mode de formation des charbons fossiles.

Parmi les substances basiques que contient leur produit d'extraction, les auteurs ont pu jusqu'ici en isoler deux à l'état de pureté. La première est liquide, volatile avec l'eau et douée d'une odeur qui rappelle à s'y méprendre la nicotine et les pyrrolines en général; c'est une base secondaire dont la composition répond à la formule $C_7H_{13}N$ (propylpyrroline?). La seconde est une base solide, tertiaire, formant avec tous les acides des sels jaunes bien cristallisés. Ces deux corps donnent toutes les réactions générales des alcaloïdes végétaux; ce sont de véritables *alcaloïdes fossiles*.

3. Herr Dr. M. GUGGENHEIM (Grenzach, Baden): *Proteino-gene Amine*.

4. Fräulein Dr. G. WOKER (Bern): *Zur Theorie der Oxydationsfermente*.

Katalase, Peroxydase und Reduktase beruhen auf dem nämlichen aldehydartigen Grundprinzip: $R-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$. Dasselbe addiert Wasserstoffsperoxyd unter Bildung eines Peroxydes $R-CH \begin{array}{l} \diagup O-OH \\ \diagdown OH \end{array}$. Dieses zeigt einerseits starke oxydative

Eigenschaften, indem es Guajaktinktur bläut, Benzidin und andere Chromogene zu Farbstoffen oxydiert, Jod aus Jodkalium freimacht u. s. w. Andererseits vermag das Peroxyd H_2O_2 zu zerlegen.

Bei Gegenwart eines Chromogens und überschüssigen Wasserstoffsperoxyds treten beide Reaktionen nebeneinander auf, wobei diejenige überwiegt, die sich rascher vollzieht. Bei grosser Reaktionsgeschwindigkeitsdifferenz kann die eine Reaktion das Aldehydperoxyd schon verbraucht haben, ehe die andere nachweisbar ist. Diese Grenzfälle erscheinen alsdann als reine *Katalase*- oder reine *Peroxydase* wirkung.

Die vorstehende Theorie gründet sich auf folgende Beobachtungen von Woker, Begemann und Briesenmeister :

1° Pilzsäfte, die keine Peroxydasereaktion aufweisen, katalysieren unvergleichlich viel rascher Wasserstoffsperoxyd als die gleichzeitig zur oxydativen Wirkung befähigten Pflanzenextrakte.

2° Wenn der zu prüfende Saft vor dem Benzidinzusatz mit H_2O_2 in Berührung steht, so nimmt, mit der Dauer der Einwirkung, der Peroxydaseeffekt ab.

3° Der Temperaturpunkt für das vollständige Erlöschen der Peroxydase- und der Katalasereaktion ist der gleiche ($80^\circ C$).

4° Das gegenseitige Verhältnis von Katalase- und Peroxydase-wirkung wird durch Dialyse nicht geändert.

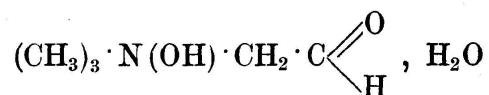
5° Bei fraktionsweisem Zusatz von minimalen H_2O_2 -Mengen erhält man ein Optimum für die Peroxydasewirkung. Es entspricht einer maximalen Ausnützung des Aldehyds bei grösstmöglicher Vermeidung eines Ueberschusses an H_2O_2 und damit der das Peroxyd irreversibel zerstörenden konkurrierenden Katalasereaktion. Hierdurch gelang Herrn Briesenmeister der Nachweis von 1 ‰ roher Milch in gekochter, gegenüber 15 ‰ nach der Vorschrift von Wilkinson und Peters.

6° Bestimmte Aldehyde, namentlich Formaldehyd, weisen in Gegenwart von H_2O_2 ähnliche Reaktionen auf wie die *Peroxydasen* (gegenüber Guajaktinktur, Benzidin, Indigo, Jodkalium u. s. w.). Wie die *Katalasen* reagiert Formaldehyd, mit H_2O_2 unter Gasentwicklung.

Ist kein zur Addition befähigtes Peroxyd vorhanden und wird der Sauerstoff durch Pyrogallol ferngehalten, so kann sich das Sauerstoffbedürfnis des die Peroxydase- und Katalasereaktion natürlicher Säfte verursachenden Aldehyds gegenüber irgendwelchen Sauerstoff in lockerer Bindung enthaltenden Körpern geltend machen. Wird also ein leicht reduzierbarer Farbstoff, wie Methylenblau, zugesetzt, so wird derselbe entfärbt. Unter diesen Bedingungen zeigt daher das die *Peroxydase*- und *Katalasereaktion* vermittelnde Grundprinzip die Eigenschaften der *Reduktase*.

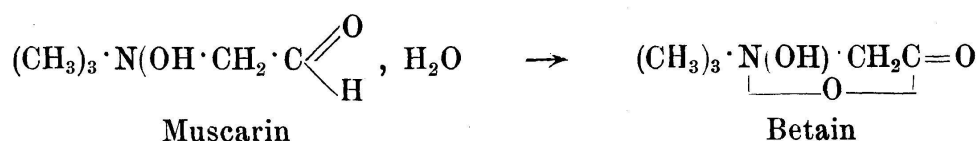
5. Herr Prof. Dr. A. KÜNG (Solothurn). — *Der Fliegenpilz, Amanita muscaria, und die Muscarinfrage.*

Schmiedeberg und *Harnack* haben dem Muscarin, der aktiven, giftigen Base des Fliegenpilzes die Konstitutionsformel



zugeschrieben. Diese Formel wurde anscheinend durch die Synthese erhärtet; denn durch Oxydation von Cholin mit starker rauchender Salpetersäure erhielten genannte Forscher eine Base, welche sie mit dem natürlichen Muscarin identifizierten. Zu demselben Aminoaldehyd gelangten *Berlinerblau* und *E. Fischer* auf andere Weise. Die Frage, ob dieses synthetische Produkt mit dem von Schmiedeberg und Harnackerhaltenen «Cholinmuscarin» und dem natürlichen «Pilzmuscarin» chemisch und physiologisch übereinstimmen, ist noch unentschieden, obwohl von verschiedener Seite vergleichend physiologische Untersuchungen angestellt worden sind. Um der Konstitutionsfrage des Muscarins näher zu treten, hat Verfasser in grösserer Menge Fliegenpilze nach der bekannten Methode von *Kossel* auf Basen untersucht und es ist ihm gelungen in dieser Pflanze *Putrescin* (Tetramethyldiamin) und *Betain* neu nachzuweisen. Ferner wurde das Vorkommen von *Herzynin* (Betain des Histidins) wahrscheinlich gemacht. *Muscarin* konnte nach dieser Methode nicht isoliert werden. Das Fehlen von Muscarin und das Vorhandensein von Betain liesse sich nach den bisherigen Anschauungen dadurch

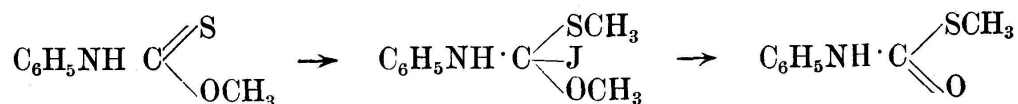
erklären, dass bei der Aufteilung mit Silbernitrat und Baryt das Muscarin zu Betain oxydiert worden sein könnte gemäss folgender Gleichung:



Neben Putrescin und Betain findet sich im Fliegenpilz, wie schon *Schmiedeberg* und *Koppe* gezeigt haben, stets in grösserer Menge *Cholin*. Ferner wurde festgestellt, dass die synthetischen Muscarine, nämlich die Base von Berlinerblau, bezw. die Fischer'sche Base nicht identisch ist mit dem angeblichen Oxydationsprodukt des Cholins von *Schmiedeberg* und *Harnack* und dass das «Cholinmuscarin» keine reduzierenden Eigenschaften besitzt, somit auch kein Aminoaldehyd sein kann, wofür es bisher angesehen wurde. Inzwischen ist es *A. J. Ewins* gelungen zu zeigen, dass das «Cholinmuscarin» als salpetrigsaurer Cholinester aufzufassen ist, der sich leicht zu Cholin verseifen lässt. Dadurch ist die Muscarinfrage erneut in Diskussion gekommen und die von *Schmiedeberg* und *Harnack* aufgestellte Formel noch keineswegs bewiesen.

6. Herren Prof. Dr. A. BISTRZYCKI und H. BECKER (Freiburg i. Ue.). — *Ueber die Addition von Benzilsäure an aromatische Senföle.*

Wird der O-Methylester der Phenylthiocarbamidsäure, das Additionsprodukt von Methylalkohol an Phenylsenföl, mit Methyljodid erwärmt, so lagert er sich leicht in den S-Ester um, was man durch eine Addition und Wiederabspaltung von Methyljodid erklären kann¹:



Analog deutet *Biilmann*² die Einwirkung von Diphenylbrom-

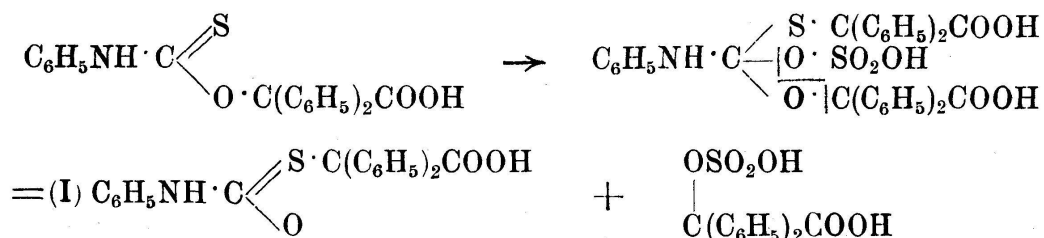
¹ Wheeler u. Barnes, Am. chem. J. 24, 71 [1900].

² Ann. d. Chem. 364, 317 [1909].

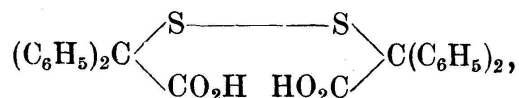
methan auf Kaliumxanthogenat in kochender benzolischer Lösung; sie liefert intermediär Diphenylmethyl-xanthogenat, das sofort mit einem zweiten Molekül Diphenylbrommethan unter Abspaltung von Aethylbromid reagiert:



In ähnlicher Weise fassen wir den Vorgang auf, der sich abspielt, wenn man Phenylsenföf mit Benzilsäure und Eisessig-Schwefelsäure bei 0° verreibt und das Gemisch hierauf 24 Stunden sich selbst überlässt. Man erhält ein Additionsprodukt, das durch halbstündiges Kochen mit 1 % iger Kalilauge sich recht glatt in Anilin, Kohlendioxyd und Thiobenzilsäure (= α-Mercapto-diphenylessigsäure) spaltet, in dem also der Benzilsäurerest zweifellos an Schwefel gebunden ist. Primär wird wohl auch hier ein O-Ester entstehen und neben ihm eine Alkylschwefelsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{COOH})-\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{OH}$, welche die Umlagerung in den S-Ester bewirken könnte wie das Methyljodid des ersten Beispiels:



Dass die Spaltsäure in der Tat Thiobenzilsäure vorstellt, folgt daraus, dass sie sich 1. mit methylalkoholischem Kali und Dimethylsulfat dimethylieren und 2. in essigsaurer Lösung mit Ferrichlorid zu einer Dithiodicarbonsäure



oxydieren lässt, deren Dimethylester die ebullioskopische Feststellung des Molekulargewichts gestattete. Die Thiobenzilsäure spaltet beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure die semimolekulare Menge Kohlenoxyd ab, wie die Benzilsäure.

décrits (cf. Theorie des Färbeprozesses). Cette étude a porté sur les textiles suivants: soie, schappe, tussah, laine, coton débouilli, coton blanchi, viscose, fil brillant (Glanzstoff), soie Chardonnet, coton mercerisé.

Tous les textiles ont été préalablement lavés à fond, puis rincés à l'eau distillée jusqu'au moment où les eaux de lavage présentent la conductibilité minimum, ne changeant pas sensiblement et voisine de celle de l'eau distillée. Cette opération préliminaire doit être exécutée avec soin si l'on veut mesurer le pouvoir adsorbant du textile et non le pouvoir adsorbant de la fibre et des sels qu'elle retient par adsorption.

Les colorants expérimentés ont été: bleu de méthylène, fuchsine, safranine, violet cristallisé, vert malachite, vésuvine, chrysoïdine, auramine, bleu victoria.

Si l'on compare les résultats d'adsorption obtenus dans des conditions identiques, on peut énoncer les conclusions suivantes:

Pour une même quantité de fibre textile, la quantité de colorant basique fixé n'est pas proportionnelle au poids moléculaire du colorant. Les textiles se comportent d'une façon différente avec les divers colorants; ils peuvent être classés en trois groupes:

1° Fibres de faible pouvoir adsorbant: cotons naturels, coton mercerisé, soies artificielles de viscose et fil brillant. De l'un à l'autre de ces textiles, le pouvoir adsorbant est sensiblement égal pour le même colorant.

2° Fibres de pouvoir adsorbant moyen: Les diverses variétés de soie et la laine.

3° Fibres de grand pouvoir adsorbant: soie Chardonnet.

Dans le tableau suivant, sont indiquées, pour un textile de chaque groupe, les quantités de colorant adsorbées en mgr. par 5 gr. de fibre *lavée à fond*. Solutions de 200 cm³, à 2‰, température ordinaire.

L'ordre de classement (indiqué par le chiffre entre parenthèse) varie d'un groupe de textile à l'autre.

Vis-à-vis des divers colorants, la soie Chardonnet se comporte d'une façon complètement différente des fibres naturelles et artificielles à base de cellulose; elle paraît en conséquence

différer des fibres cellulosiques soit par sa constitution, soit par sa composition. La soie Chardonnet se rapproche beaucoup, quant à son pouvoir adsorbant, des soies naturelles et de la laine (II) et s'écarte des fibres à base de cellulose (III), elle se différencie toutefois des fibres animales naturelles par sa grande affinité pour le bleu de méthylène, tandis que les soies et la laine n'ont vis-à-vis de ce colorant qu'un pouvoir adsorbant très faible, de l'ordre de grandeur des textiles à base de cellulose.

	I	II	III
	Soie Chardonnet	Soie naturelle	Coton blanchi
Auramine	236 (7)	152 (7)	60 (2)
Bleu méthylène	323 (3)	41 (10)	14 (9)
Bleu Victoria	344 (1)	284 (1)	40 (5)
Chrysoïdine	195 (9)	130 (8)	44 (4)
Fuchsine	244 (5)	200 (3)	54 (3)
Fuchsine nouvelle . .	310 (4)	216 (2)	23 (7)
Safranine	190 (10)	73 (9)	28 (6)
Vert Malachite	241 (6)	170 (5)	11 (10)
Vésuvine	324 (2)	179 (4)	65 (1)
Violet cristallisé . . .	219 (8)	161 (6)	20 (8)

Les colorants employés étaient purs, les dosages étaient exécutés par des méthodes volumétriques qui ont été étudiées préalablement pour chaque cas particulier.

11. M. le Prof. Dr NOELTING (Mulhouse): *Sur les Diéthylaminobenzylamines et les colorants qui en dérivent.*

12. Herr Prof. Dr. F. FICHTER (Basel): *Die elektrolytische Oxydation fetter Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren.*

13. Herr Dr. D. REICHINSTEIN (Zürich): *Die Verdrängungstheorie der Passivität der Metalle.*

14. Ph.-A. GUYE et F.-E.-E. GERMANN. — *Influence des impuretés gazeuses de l'argent sur les valeurs des poids atomiques déterminés par les méthodes classiques.*

Les auteurs ont montré précédemment que l'argent pur, fondu dans l'hydrogène, retient des traces de CO et de vapeur d'eau qui représentaient, dans leurs expériences 42/1,000,000 du poids de l'argent.

Il en résulte d'abord qu'il faut abaisser de la même quantité relative le poids atomique de l'argent; cette correction est négligeable si l'on exprime ce poids atomique avec deux décimales. Mais elle ne l'est plus pour les poids atomiques qui dérivent de celui de l'argent par des rapports et des différences. Il est aisé de calculer que sur plusieurs poids atomiques usuels l'erreur imputable à la présence dans l'argent de 42/1,000,000 d'impuretés gazeuses conduit aux erreurs suivantes indiquées ici à titre d'exemples :

Rapports atomiques	Poids atomiques arrondis	Erreur absolue	Erreur relative
Cl : Ag	Cl = 35,5	— 0.005	— 1/7100
Br : Ag	Br = 80	— 0.005	— 1/16000
I : Ag	I = 127	— 0.005	— 1/25400
PCl ₃ : 3Ag	P = 31	+ 0.021	+ 1/1480
LiCl : Ag	Li = 7	+ 0.007	+ 1/1000
KCl : Ag	K = 39	+ 0.008	+ 1/4880
SrCl ₂ : 2Ag	Sr = 77.5	+ 0.017	+ 1/5100
KBr : Ag	K = 39	+ 0.019	+ 1/3900
SrBr ₂ : 2Ag	Sr = 88	+ 0.020	+ 1/4380

On voit par ces données à quelles erreurs s'exposent les expérimentateurs qui persistent à ne procéder aux révisions de poids atomiques qu'à partir de rapports atomiques entre l'argent et les sels halogénés. A l'avenir ils auront à faire la preuve que ce métal est exempt de gaz ou à déterminer la correction nécessaire.

Andere Vorträge standen in Aussicht, namentlich von Herrn Dr. A. Kaufmann (Genf): *Thema vorbehalten.*