

Sektion für Chemie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **106 (1925)**

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Sonntag, den 9. August 1925

Präsident: Prof. Dr. PAUL KARRER (Zürich)

Aktuar: Priv. doc. Dr. EMILE CHERBULIEZ (Genf)

1. JEAN PICCARD (Lausanne). — *Titrages électrométriques accélérés.*

L'auteur montre d'abord un pont Wheatstone qui permet de déterminer directement le rapport: conductibilité de la résistance inconnue divisée par conductibilité de la résistance connue. L'appareil fournit ce résultat en donnant une coordonnée *directement proportionnelle* à ce rapport. L'instrument enregistre automatiquement sur papier les points ainsi obtenus de la courbe de conductibilité. Le même appareil contient aussi un fil potentiométrique. Ce dispositif permet de suivre une réaction chimique conductométriquement et potentiométriquement et d'enregistrer les deux courbes sur un même papier. L'auteur fait ensuite fonctionner un galvanoscope à 4 électrodes (électrodynamomètre pour courant alternatif),¹ qui remplace avantageusement le téléphone employé en conductométrie. Il présente aussi un électromètre construit par son frère, M. Auguste Piccard à Bruxelles. Cet instrument, qui ne consomme aucun courant, remplace le galvanomètre utilisé en potentiométrie.

2. E. WINTERSTEIN (Zürich). — *Über das in der Eibe, Taxus baccata, enthaltene Alkaloid Taxin.*

Schon im Altertum war die grosse Giftigkeit der Eibe bekannt. Der Saft der Eibe wurde zum Vergiften von Pfeilen benützt. Toxon heisst Pfeil (griech.). Das von Lefèvre aus Taxusblättern dargestellte Glucosid Taxicatin ist ungiftig.

Das Taxin ist hauptsächlich in den Blättern enthalten. Die roten Beeren sind frei von Taxin; der Samenkern, die Äste und Zweige enthalten nur ganz wenig Taxin. Der Taxingehalt frischer Blätter schwankt zwischen 0,7—1,4 ‰ der Trockensubstanz. Es wurden Taxusblätter von 15 verschiedenen Standorten untersucht. Beim Aufbewahren der feuchten Blätter wird das Alkaloid zersetzt. Man findet dann oft nur 0,1—0,2 ‰, in einem Falle konnte gar kein Taxin aus Blättern, die längere Zeit im feuchten Zustand aufbewahrt wurden, gefunden werden. Auf diesen von uns festgestellten Befund sind wohl die vielen in der Literatur

¹ Fourni par Trüb, Täuber & Cie, Zurich.

vorhandenen abweichenden Angaben über die Giftigkeit der Eibenblätter zurückzuführen.

Das Alkaloid wird aus frischen oder vorher sorgfältig bei niedriger Temperatur getrockneten, möglichst fein zerkleinerten Eibenblättern durch Extraktion mit 1%iger Schwefelsäure und Ausäthern des mit Laugen schwach alkalisch gemachten Extraktes gewonnen. Die ätherische Lösung wird mit Wasser wiederholt durchgeschüttelt, die nur noch schwach gefärbte ätherische Lösung wird mit möglichst wenig 1%iger Schwefelsäure dreimal ausgeschüttelt, die vom Äther getrennte saure Lösung wird schwach alkalisch gemacht, wobei eine schwach rosa-gefärbte Fällung entsteht. Diese löst man in Benzol oder Äther, fügt wenig Entfärbungspulver und etwas ausgeglühtes Natriumsulfat hinzu und lässt sie einige Stunden stehen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein nahezu farbloser Sirup, der im Vacuum „aufgezogen“ werden kann.

Auf diese Weise erhält man eine nahezu farblose Masse, die leicht pulverisiert werden kann.

Das Taxin besitzt die Formel $C_{37}H_{51}O_{10}N$. Es ist farblos, geruchlos, bitter, amorph und bildet keine kristallisierende Salze. Löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser Petroläther, $(\alpha)_D = + 51,5^\circ$ in alkoholischer Lösung.

Mit CH_3J in der Kälte entsteht das Jodmethylat $C_{37}H_{51}O_{10}NCH_3J$, welches mit Laugen in der Kälte in Trimethylamin und eine Verbindung $C_{35}H_{44}O_{10}$ zerfällt; diese addiert beim Hydrieren in der Wärme vier Moleküle Wasserstoff und liefert beim Kochen mit Säuren Zimtsäure.

Bei der Spaltung des Taxins mit 10%iger Schwefelsäure entsteht neben Harzen, β -Dimethylamidohydrozimtsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2COOH$

$$\begin{array}{c} | \\ N(CH_3)_2 \end{array}$$

Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch Synthese aus der entsprechenden Jodphenylpropionsäure und Dimethylamin erwiesen.

Das Taxin enthält eine Acetylgruppe.

Bei der Hydrolyse mit Bariumhydroxyd in der Kälte entsteht Zimtsäure, Essigsäure, eine Base $C_{19}H_{21}O_6N$ und ein amorphes Phenol $C_7H_{10}O_2$; letzteres gibt mit Eisenchlorid Grünfärbungen. Es handelt sich wahrscheinlich um ein methyliertes Dioxybenzol.

Das Auftreten von Benzoesäure, Benzamid, Benzonitril, Oxalsäure und Formaldehyd bei der Oxydation und die Bildung von Zimtsäure bei der Spaltung mit Säuren oder Laugen ist auf eine Zersetzung der genannten Aminosäure zurückzuführen.

Das Taxin ist ein spezifisches Herzgift. Es bewirkt beträchtliche Blutdrucksenkung und apoplektiformen Tod. Letale Dosis für Kaninchen 0,004 g pro Kilo Körpergewicht bei intravenöser Verabreichung, und 0,024 per os.

Im tierischen Organismus wird es rasch zersetzt. Durch allmähliche Steigerung der Dosen unter Futterbeigabe kann man Kaninchen daran gewöhnen.

3. AMÉ PICTET (Genève). — *Sur la présence de l'argon dans les cellules vivantes.*

MM. A. Pictet, W. Scherrer et L. Helfer ont trouvé que la levure de bière, la cervelle de mouton et le caillot du sang de boeuf contiennent des quantités notables d'argon. Ce gaz se dégage, soit par la combustion de ces matières, soit au cours de la fermentation du glucose sous l'influence de la levure. 10 gr. de chacune de ces substances, deséchées à froid dans le vide, ont donné (moyenne de plusieurs expériences) les volumes suivants d'argon, lequel a été caractérisé par son spectre et par sa densité :

Levure (par fermentation) . . .	1,5 cm ³
„ (par combustion) . . .	2,9 „
Cervelle (par combustion) . . .	8,6 „
Caillot sanguin (par combustion) . . .	8,4 „

La fibrine et l'hémoglobine pures n'ayant fourni, dans les mêmes conditions expérimentales, aucune trace d'un gaz inerte, les auteurs estiment que l'argon dégagé par le caillot sanguin n'y est pas retenu par un simple phénomène d'adsorption superficielle, mais qu'il fait partie intégrante de la matière même du caillot. On peut sans doute en dire autant de la cervelle et de la levure.

Sous quelle forme cet élément s'y trouve-t-il? Il pourrait y exister, soit à l'état d'un composé organique, soit à l'état libre et gazeux, inclus sous pression dans les cellules, d'où il ne s'échapperait que lorsque les parois de ces cellules viennent à être rompues.

De nouvelles expériences permettront peut-être d'élucider ce point et en même temps de déterminer quelle est l'origine de l'argon.

4. PAUL SCHLÄPFER (Zürich). — *Beobachtungen über Oxydationsvorgänge an Isolierölen.*

Kein Autoreferat eingegangen.

5. H. H. ESCHER (Zürich). — *Ueber die Isolierung natürlicher kristallisierter Lecithine. (Vorläufige Mitteilung.)*

Die Arbeit erscheint in den „Helvetica Chimica Acta“, VIII, 5.

6. ERNST HODEL (Basel). — *Zur Biochemie der Erdalkalien.*

Die relativ schwache Giftwirkung der Strontiumverbindungen hat dazu geführt, dass in der Therapie vielfach an Stelle der Calcium- die entsprechenden Strontiumsalze empfohlen werden.

Man glaubte annehmen zu können, dass das Sr direkt das Ca zu ersetzen vermag, wie dies z. B. beim Br gegenüber dem Cl der Fall ist. Es war zu untersuchen, wie sich der tierische Körper bei Zufuhr isomolarer Mengen beider Salze verhält. Und dann, wird das Sr schneller als das Ca ausgeschieden? Vermag er überhaupt erhebliche Mengen zu deponieren, und eventuell wo?

Da mir keine einwandfreie Trennung von Ca und Sr in kleinsten Mengen zur Verfügung stand, so habe ich die beiden Erdalkalien nach

indirekter Methode bestimmt. Aus der Mischung der Oxalate wird einerseits oxymetrisch der Oxalsäurerest bestimmt, andererseits auf gravimetrischem Wege das Gewicht der Oxalate ermittelt. Es lässt sich nun graphisch der Gehalt an Ca und Sr finden und das molare Verhältnis Ca/Sr angeben.

Die ersten Versuche an Kaninchen scheiterten an der grossen Giftigkeit bei intravenöser Zuführung (Lösung m/2 bezogen auf Ca resp. Sr). Es wurden deshalb später nicht die reinen Erdalkalilösungen injiziert, sondern zu ihrer Entgiftung die Antagonisten zugefügt. Zur Anwendung gelangte eine Lösung, die im Liter enthielt m/5 Ca, m/5 Sr (als Chloride), 10 g Na Cl und 1 g KCl.

In allen Fällen überwiegt im Blut die verbliebene Menge Ca (Ca/Sr = 1/0,3 0,6 0,8 0,6 0,4), während im Harn die Menge des Sr grösser ist (Ca/Sr = 1/1,1 1,6). In der Niere findet sich wieder mehr Ca (Ca/Sr = 1/0,65), und in der Milz kann nur Ca nachgewiesen werden. Die Leber stellt ein Depot für Ca und Sr dar (Ca/Sr = 1/1,0, ebenso die Haut (1/1,7).

Das Resultat ist also, dass der Organismus dafür sorgt, dass durch Harn- und Hautsekretion das körperfremde Sr so schnell als möglich aus der Zirkulation verschwindet.

7. TH. GASSMANN (Vevey-Corseaux). — *Über Unregelmässigkeiten im periodischen System und ihre Beziehungen zum Phosphoroxydcomplex des Schnee- und Regenwassers.*

Im periodischen System sind bis jetzt an vier verschiedenen Stellen,

A.	K.	Co.	Ni.
39,9	39,15	59,0	58,7
Te.	J.	Nd.	Pr.
127,6	126,85	143,6	140,5

Unregelmässigkeiten festgestellt worden. Auf Grund des Nachweises einer Phosphoroxydsubstanz im Mineralreich, z. B. im Calciumkarbonat¹ (reinem Marmor), in der Magnesia usta, in amorphem und kristallisiertem Selen,² im Organismus und in atmosphärischen Niederschlägen, ebenso im Natureis,³ wurde ich auf den Gedanken gedrängt, dass diese nämliche (P₂O)₂ Substanz im Kobalt, im Tellur und im Neodym, bzw. Neodymoxyd eine Rolle spielen und Veranlassung zu oben erwähnten Unregelmässigkeiten geben könnte. Dies ist in der Tat der Fall, was durch beifolgende experimentelle Angaben bestätigt wird.

¹ *Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*, Zermatt, 1923. II. Teil, S. 129—132.

² TH. GASSMANN, *Meine Entdeckung des Selens in atmosphärischen Niederschlägen und im Organismus* (Verlag K. J. Wyss' Erben, Bern).

³ TH. GASSMANN, *Meine Ergebnisse über die Entdeckung der gleichen Phosphor enthaltenden Substanz im Regen-, Schnee- und Eiswasser und im Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus* (Verlag K. J. Wyss' Erben, Bern, 1922).

5,31 g fein pulverisierter, molekularer Kobalt¹ (Merk oder Kahlbaum) wurden mit 60 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden bei Zimmertemperatur unter mehrmaligem Aufwärmen digeriert, abfiltriert und mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Die alkoholische Lösung, die die $(P_2O)_2$ Substanz enthält, scheidet beim Eindunsten an der Luft den $(P_2O)_2$ Komplex allmählich in kleiner Menge als feinpulverigen, weissen, kristallinen Körper ab, der alsdann bei vollständiger Verflüchtigung des Alkohols infolge Lichtwirkung als weissgelbe, plasmaartige Masse² zurückbleibt. Direkte Oxydation desselben mittels Salpetersäure bewirkt keine Phosphorsäurebildung, was auch bei den ursprünglichen Materialien Kobalt, Tellur und Neodymoxyd zutrifft.

Man löst den eingedunsteten $(P_2O)_2$ Rückstand durch schwaches Erwärmen in 15 ccm destilliertem Wasser und versetzt die Lösung tropfenweise mit 5 ccm konzentrierter Silbernitratlösung. Die sofort eintretende violette Trübung der Flüssigkeit geht bei Sonnenlichtwirkung allmählich ins blutrote bis rotbraune über infolge der kolloidalen Fällung³ des $(P_2O)_2$ Komplexes. Der Niederschlag ist sehr fein verteilt, so dass er, soll er nicht durchs Filter gehen, erst nach 24 Stunden abfiltriert⁴ werden kann.

Nach sorgfältigem Auswaschen des abfiltrierten Niederschlages mit destilliertem Wasser — in Alkohol oder in Wasser ist er in diesem Zustande nicht mehr löslich, hingegen können immer noch sehr kleine Teile der $(P_2O)_2$ Substanz durch das Wasser mitgerissen werden, die alsdann gesondert bestimmt werden müssen; Auswaschen des Niederschlages mit Aether verhindert indes das Mitreissen vollständig — und Trocknen des Filters wird derselbe durch Erhitzen in Königswasser gelöst, die grüngelbe, abfiltrierte Lösung für die Bestimmung der Phosphorsäure auf 5 ccm eingeeengt und mit Ammonmolybdatlösung versetzt. Eine Abscheidung von Phosphorsäure tritt hierbei noch nicht in die Erscheinung; erst nachdem die Lösung abwechslungsweise mit kleinen Mengen chemisch reinem Magnesiumcarbonat und ebenso einigen Tropfen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure vorerst ohne Schütteln der Flüssigkeit und durch Bedecken des Reagenzglases mit der Fingerfläche, damit die Kohlensäure sich ruhig entwickeln kann, beschickt worden ist, be-

¹ Die Bestimmung des Phosphors im Tellur (Merk oder Kahlbaum) und im Neodymoxyd (Siegfried), beide in fein verteiltem Zustande, erfolgt analog.

² Der durch Verdunstung des Alkohols gewonnene weissgelbe $(P_2O)_2$ Rückstand kann auch direkt durch Lösen desselben in wenig Königswasser und Behandeln der Lösung mit Magnesiumcarbonat und Salzsäure, wie hierorts gezeigt ist, zu Phosphorsäure abgebaut werden.

³ Auch mit konzentrierter Bariumchloridlösung, aber nur in der wässrigen, heissen, konzentrierten Lösung des $(P_2O)_2$ Komplexes (analog wie beim Schnee- und Regenwasser) können gleichartige Fällungen hervorgebracht werden. Näheres hierüber findet sich in der eingangs erwähnten Broschüre sub Fussnote 3 vor.

⁴ Sollte die Anwendung eines Filters betreffend Phosphorvorkommen in diesen Materialien zu irgendwelchem Einwand Veranlassung geben, dann kann die alkoholische Lösung des $(P_2O)_2$ Komplexes auch nur abgegossen werden, oder die Filter werden zuvor mit absolutem Alkohol behandelt.

ginnt allmählich die Phosphorsäureabscheidung. Ein Verdünnen der Königswasserlösung des $(P_2O)_2$ Komplexes kann nur mit *heissem Wasser* durchgeführt werden, da im entgegengesetzten Falle der $(P_2O)_2$ Komplex sofort fein kristallinisch, weiss ausfällt und für die Phosphorsäurebestimmung negativ verläuft.

Die mit Alkohol behandelten Kobalt-, Tellur- und Neodymoxydmaterialien verändern, besonders was letztere beide anbetrifft, ganz erheblich ihre Farbe:

Tellur geht von Silberweiss ins Tiefgraue,
Neodymoxyd von Hellrosa ins Graue über.

Beim Kobalt schlägt die Farbe mehr ins Dunklere um, was überhaupt bei allen Mineralien durch den Entzug der weissen $(P_2O)_2$ Verbindung bedingt ist. Diese gleichartige Farbennuancierung ist sehr bemerkenswert; sie tritt auch bei den wasserhaltigen, rosaroten Kobalt- und Neodymsalzen in die Erscheinung. Will man die Fällung des $(P_2O)_2$ Komplexes mit Silbernitrat umgehen, die zwar äusserst belehrend das chemische und physikalische Verhalten des $(P_2O)_2$ Komplexes veranschaulicht, so kann man die Bestimmung des Phosphors mittels des Salpetermischungsverfahrens in der wässrigen Lösung in höchst einfacher und vorteilhafter Weise durchführen. Die Analyse ergab vorderhand im Mittel mittels des Magnesiumkarbonatverfahrens:

für Kobalt ¹	0,06	0/0	Phosphorsäure,
„ Tellur	0,21	0/0	„
„ Neodymoxyd	0,14	0/0	„

Mit dem Salpetermischungsverfahren erhält man erheblich kleinere Werte. Diese Daten haben vorderhand nur qualitativen Wert, da bei längerem Stehenlassen der getrockneten Substanz sich bei erneuter Behandlung mit absolutem Alkohol wieder Abgänge von $(P_2O)_2$ Substanz bemerkbar machen. Meine Beobachtungen gehen deshalb dahin, dass die Mineralstoffe mit der $(P_2O)_2$ Substanz chemisch verbunden sein müssen, was das hartnäckige Zurückhalten der $(P_2O)_2$ Substanz erklärt.

Unsere Anschauungen über die Verursachung von Unregelmässigkeiten im periodischen System erhalten nunmehr durch den Nachweis des Phosphoroxydkomplexes im Kobalt, Tellur, Neodymoxyd eine ausserordentliche Bereicherung und Abklärung. Eine analoge Ursache dürfte höchst wahrscheinlich auch dem Argon zugrunde liegen, was in Anbetracht der aussergewöhnlich hohen Additionsfähigkeit des Phosphoroxydkomplexes leicht erklärlich ist. Von erneut einsetzenden Atomgewichtsbestimmungen, die auf vorliegenden Ergebnissen fussen, ist demnach mit Bestimmtheit zu erwarten, dass diese viel umstrittene Frage, wie sind obige Elemente ohne Schwierigkeiten im periodischen System unterzubringen, einer dauernden Lösung näher gebracht wird.

¹ Versuche mit Kobaltoxydul ergaben annähernd dieselben Werte.

8. PIERRE CASTAN (Lausanne). — *Sur la tri- et l'hexahexosane.*

En traitant l'amidon par la glycérine à 200—210°, on observe que la coloration obtenue avec l'iode passe du bleu au violet puis au rouge et disparaît enfin.

A ce moment, tout l'amidon est transformé en trihexosane (C₆H₁₀O₅)₃. Si l'on arrête par contre l'opération lorsque l'iode donne une coloration rouge, on obtient l'hexahexosane (C₆H₁₀O₅)₆. Ces deux produits de dépolymérisation de l'amidon présentent beaucoup d'analogie avec ce dernier.

L'amylase les transforme en maltose; le bromure d'acétyle donne de l'heptacétylmaltose; les acides les hydrolysent totalement en glucose.

Cependant ces analogies ne sont pas absolues; si la plupart des faits parlent en faveur d'une grande similitude de constitution des hexosanes et de l'amidon, un certain nombre de résultats laissent prévoir des différences plus ou moins grandes.

9. WALTER KERN (Sissach). — *Elektrochemische Versuche in der Puringruppe.*

Die elektrolytische Oxydation von Harnsäure in der alkalisch reagierenden Mischung von Lithiumurat und Lithiumkarbonat führt zu Allantoïn und Carbonyldiharnstoff. Carbonyldiharnstoff entsteht elektrochemisch aus Harnsäure auf dem Wege über Allantoïn. Theobromin wird in schwefelsaurer Lösung mit Diaphragma zu Methylalloxan und Methylparabansäure oxydiert; als Nebenprodukte entstehen Ammoniak, Methylamin und Ameisensäure. Regelmässig konnten auch kleine Mengen Harnstoff festgestellt werden. In geringer Menge tritt die Oxy-3,7-Dimethylharnsäure auf. Der anodische Sauerstoff greift das Theobromin in der 4—5-Stellung an. Hierauf erfolgt eine Aufspaltung des 5-Ring unter Hydrolyse. Wird Caffeïn analog dem Theobromin elektrochemisch oxydiert, so erhält man Dimethylalloxan. In kleiner Menge konnte auch Apocaffeïn isoliert werden. Caffeïn ohne Diaphragma oxydiert, ergibt in einer Ausbeute von 80 % Amalinsäure. Die Amalinsäure ist entstanden durch Reduktion des gebildeten Dimethylalloxans an der Kathode. Caffeïn in 50 % Essigsäure gelöst, diese Lösung bei 40°—60° elektrolysiert, ergibt das schön rot gefärbte Murexoin. Das Murexoin wurde als tetramethylpurpursaures Ammonium erkannt. Ein Zusatz von Ammoniumacetat begünstigt die Bildung von Murexoin. Murexoin entsteht aus Amalinsäure durch Kondensation mit Ammoniak in 50 % Essigsäure bei 40°—60°. Es wurden das tetramethylpurpursäure-Natrium, -Kalium und -Barium dargestellt. Die Analyse des Kalziumsalzes zeigte, dass es sich um eine Doppelverbindung von tetramethylpurpursäurem und essigsäurem Kalzium handelt. Beide Bestandteile sind in äquivalenten Mengen darin vorhanden. Aus den elektrochemischen Beobachtungen über die Oxydation des Caffeïns geht hervor, dass der elektrochemische Versuch durch die glückliche Kombination von Oxydation und Reduktion Produkte wie Amalinsäure und Tetramethylpurpursäure auf einen Schlag erzeugt, die

auf rein chemischem Wege nur in zwei aufeinanderfolgenden Operationen dargestellt werden.

Die Reduktionsversuche von J. Tafel werden in der elektrochemischen Literatur als spezifisch elektrochemische Effekte angesehen, die nur erreichbar sind unter Ausnützung der Überspannung des Wasserstoffs an einer völlig reinen Blei-, Cadmium- oder Quecksilberkathode. Wir versuchten den gleichen Effekt mit rein chemischen Reduktionsmitteln zu erreichen, zum Beweise, dass, wie bei der Oxydation, so auch bei der Reduktion die Elektrochemie keine Wirkungen hervorbringt, die gegenüber den rein chemischen Methoden eine grundsätzliche Verschiedenheit aufweisen. Wir arbeiteten mit einer Lösung von Caffein in konzentrierter Salzsäure und mit Zinkstaub. Dabei wurde in der Tat die gewünschte Reduktion zu Desoxycaffein erzielt. Analog dem Desoxycaffein wurde auch das Desoxytheobromin mit Ausbeuten von 44 % dargestellt.

10. P. RUGGLI (Basel). — *Ein Beitrag zur Frage der Baumwollaffinität.*

Unter Baumwollaffinität verstehen wir die Fähigkeit von Farbstoffen oder farblosen Verbindungen, sich auf Baumwolle, die in ihre wässrige Lösung gebracht wird, anzureichern und mit einer gewissen Echtheit auf ihr fixiert zu werden. Über die Beziehungen zwischen der Baumwollaffinität einer chemischen Verbindung und ihrer chemischen Konstitution wissen wir noch sehr wenig; es ist daher erwünscht, solche Beziehungen aufzufinden. An der Hand der bisherigen Literatur lässt sich zeigen, dass diese Beziehungen komplizierter Natur zu sein scheinen. Interessant ist z. B. die Rolle der sogenannten J-Säure, ferner die Tatsache, dass auch gewisse Monoazofarbstoffe Baumwollaffinität zeigen können, während diese Eigenschaft sonst nur bestimmten Klassen von Disazofarbstoffen zukommt. Es liess sich nun experimentell an Derivaten der Primulingruppe zeigen, dass die Baumwollaffinität nicht sprunghaft auftritt, sondern dass diese Eigenschaft bei der Grundsubstanz, dem Dehydrothiolutidin, durch geeignete Substitution stufenweise fortschreitend entwickelt werden kann. Bei zahlreichen Derivaten dieser Grundsubstanz wurde das „Aufziehvermögen“ quantitativ bestimmt. Zur Definition der Affinität wurde ausserdem noch die Haftfestigkeit herangezogen, welche durch ihren reciproken Wert die „Abziehbarkeit“ des Farbstoffs bestimmt wurde. Die hieraus berechneten Beziehungen zwischen Konstitution und Affinität sind wahrscheinlich indirekter Art, indem die Konstitution zunächst die physikalischen Eigenschaften beeinflusst, z. B. den Dispersitätsgrad, welcher dann weiterhin für die Baumwollaffinität massgebend ist.

11. FRITZ ZETZSCHE (Bern). — *Der Einfluss von Phosphoroxychlorid auf die katalytische Reduktion der Säurechloride.*

Auf Grund des beigebrachten Beobachtungsmaterials wird gezeigt, dass Phosphoroxychlorid ein Kontaktgift ist, das Palladium unwirksam

macht für den katalytischen Ersatz von Halogen durch Wasserstoff, die Anlagerung von Wasserstoff und die Reduktion der Nitrogruppe. Die Wirksamkeit des Oxychlorides als Kontaktgift nimmt mit steigender Temperatur ab. Zur Giftwirkung tritt eine Wirkung sekundärer Natur, dadurch, dass vorhandene Regulatoren durch POCl_3 in ihrer Wirkung verändert oder auch neue Regulatoren gebildet werden, sodass durch POCl_3 eine Reaktionsablenkung, besonders zu Ungunsten der Aldehydbildung, bewirkt wird. Diese Reaktionsablenkung zeigt sich erst nach Entfernung des Oxychlorids aus dem katalytischen System.

12. E. BRINER et A. ROTHEN (Genève). — *Sur la formation de l'oxyde d'azote aux températures élevées.*

Comme suite à de nombreuses recherches sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques, effectuées dans les laboratoires de Chimie technique et théorique de Genève, les auteurs ont étudié la formation de l'oxyde d'azote dans des tubes chauffés au moyen de fours à résistance électrique, leur but étant surtout de préciser la nature des facteurs favorisant cette formation. Ils ont reconnu, en premier lieu, l'inexactitude de certaines assertions de brevets, d'après lesquelles NO se produit déjà à partir de 600° , dans un mélange azote-oxygène, en présence de certaines substances; car il a toujours fallu atteindre des températures de l'ordre de 1500° pour obtenir des quantités appréciables d'oxyde d'azote. Les essais exécutés à 1600° ont montré que la réaction de formation de NO est influencée par les corps en contact avec le mélange azote-oxygène. En outre, un parallélisme a été mis en évidence entre l'action favorable exercée sur la production de NO par certains corps (notamment les oxydes alcalino-terreux), et le pouvoir émissif électronique élevé de ces corps. Quant au mécanisme de cette action, les auteurs sont amenés à supposer que, si l'énergie cinétique des électrons émis n'est pas suffisante pour dissocier les molécules d'azote et d'oxygène, ces molécules subissent néanmoins, par le choc des électrons, une altération dans leur état électronique qui augmente leur réactivité.

13. E. BRINER, H. BIEDERMANN et A. ROTHEN (Genève). — *Sur la compressibilité et la décomposition de l'oxyde d'azote.*

La connaissance des compressibilités des gaz est intéressante en elle-même, mais elle emprunte un intérêt particulier lorsqu'il s'agit de l'oxyde d'azote, gaz qui présente plusieurs singularités. Les chimistes le considèrent généralement comme non saturé, c'est-à-dire comportant des valences libres. C'est ce caractère spécial qui a amené certains auteurs à supposer que l'oxyde d'azote pouvait être polymérisé. Mais les déterminations de la densité de ce gaz, faites par Ph. A. Guye et Davila à 0° , par Dacomo et V. Meyer et par Adventowsky aux basses températures, ont démontré que ses molécules répondaient à la formule NO . Restait encore comme dernière éventualité une polymérisation trop faible pour être décelée à la pression ordinaire. Il convenait donc d'étudier

ce gaz à des pressions aussi élevées que possible, car sa polymérisation présumée en $(NO)_2$, doit, selon la loi d'action des masses, augmenter à peu près proportionnellement à la compression.

La compressibilité de l'oxyde d'azote a été mesurée par les procédés usuels dans l'intervalle de température de $+ 9^\circ$ à $- 100^\circ$ et jusqu'à des pressions de 160 atm. Si l'on compare les isothermes tracées sur les valeurs ainsi trouvées aux isothermes correspondantes des gaz normaux tels que l'acide carbonique, l'éthylène et l'air, on constate que l'oxyde d'azote est, à des températures correspondantes, moins compressible que ces gaz. On n'est donc pas fondé à le considérer comme anormal, c'est-à-dire polymérisé vis-à-vis de l'acide carbonique, l'éthylène et l'air.

Les auteurs cités relatent encore un certain nombre d'essais portant sur la décomposition subie par l'oxyde d'azote lorsqu'il est maintenu à l'état comprimé suffisamment longtemps, décomposition signalée pour la première fois par MM. Briner, Wroczyński et Boubnoff. Ces essais ont montré que le retard, dans l'apparition du peroxyde d'azote, sur les valeurs obtenues au moyen de la formule cinétique établie par MM. Briner et Boubnoff est attribuable à une attaque du verre par le peroxyde provenant de la décomposition.