

Sektion für Chemie

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

Objektyp: **AssociationNews**

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

Band (Jahr): **117 (1936)**

PDF erstellt am: **26.09.2024**

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

Freitag und Samstag, 28. und 29. August 1936

Präsident: Prof. Dr. L. RUZICKA (Zürich)

Aktuar: Dr. M. FURTER (Zürich)

1. H. SOMMER (San Francisco). — *Zur Kenntnis des Muschelgiftes.*

Kein Manuskript eingegangen.

2. W. D. TREADWELL und H. VONTOBEL (Zürich). — *Ionenadsorption an entstehenden Niederschlägen.* Zusammenfassung.

1. An Hand des Fällungsverlaufes von Zink- und Nickeloxalat und von Strontiumchromat wurden die folgenden Regeln über die Impfwirkung von Kristallkeimen formuliert:

- a) In einer übersättigten Lösung ist die Wirkung eines Kristallkeimes um so grösser, je höher die Übersättigung war, bei welcher der Keim erzeugt wurde.
- b) Durch die mechanische Zertrümmerung eines Keimes werden hochaktive Flächen erzeugt, an denen das Kristallwachstum eine Zeitlang besonders rasch vonstatten geht. Bei der Fällung im Reagensglas bewirkt das bekannte „Reiben mit dem Glasstab“ eine Zertrümmerung vorhandener, nicht sichtbarer Kristallkeime an der Glaswand und fördert dadurch den weiteren Verlauf der Ausfällung.

2. Der Eintritt eines Fremdions in einen entstehenden Niederschlag kann erfolgen:

- a) durch Mischkristallbildung (Einlagerung der Fremdionen in das wachsende Gitter ohne wesentliche Beeinflussung des Kristallwachstums);
- b) durch ungeordnete Adsorption von Fremdionen (und besonders von Kolloiden) an die wachsenden Kristallflächen, verbunden mit starker Hemmung des Kristallwachstums;
- c) durch Bildung von groben Einschlüssen bei der Aggregation der Keime zu Kristalliten.

3. Bei der Fällung von BaSO_4 durch simultanen Zufluss von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ in neutral gehaltener Lösung konnte in Gegenwart von

KNO₃ ein merklicher *Anionenaustausch* und zugleich ein schwächerer *Kationenaustausch* mit den Ionen des Niederschlages beobachtet werden.

4. Zur Bestimmung des Nitratgehaltes in den BaSO₄-Niederschlägen wurde die Lösung derselben in konz. H₂SO₄ mit 0,02n FeSO₄ in starker H₂SO₄ unter Verwendung einer Pt-Elektrode als Potentialsonde titriert, wobei eine sehr genaue Mikrobestimmung des Nitrats erhalten wurde.

5. Das Mitgehen von Fremdionen in eine mit konstanter Geschwindigkeit verlaufende Simultanfällung steigt mit der Fällungsgeschwindigkeit.

Mit steigender Konzentration der Fremdionen in der Fällungsflüssigkeit nimmt die Menge der Fremdionen im Niederschlag anfänglich rasch zu und nähert sich dann einem stationären Sättigungswert, der von der Temperatur und der Geschwindigkeit der Fällung abhängt.

6. Bei der Mitfällung von Krystallviolett an Silberchlorid konnte gezeigt werden, dass der spontane Adsorptionsrückgang nicht genau beim Äquivalenzpunkt der AgCl-Fällung eintritt, sondern erst dann, wenn die Fällung mit einem geringen Überschuss an AgNO₃ ausgeführt wurde.

7. Wie bei der langsamen Koagulation von Kolloiden, so kann auch die Geschwindigkeit ihrer Adsorption an einem ausfallenden kristallinen Niederschlag durch kleine Änderungen in der Potentialschwelle an der Adsorptionsschicht sehr stark beeinflusst werden: So genügte bei der Simultanfällung von BaSO₄ mit Ba(OH)₂ + H₂SO₄ ein Zusatz von nur 0,02n KNO₃, um die Mitfällung von Krystallviolett fast vollständig zu hemmen, während sie in der salzfreien Lösung rasch vonstatten ging.

8. Aus den theoretischen Betrachtungen werden Richtlinien für die rationelle Durchführung von chromatographischen Trennungen gewonnen.

3. ANDRÉ GIRARD (Paris). — *Sur une nouvelle série de réactifs du groupe carbonyle.*

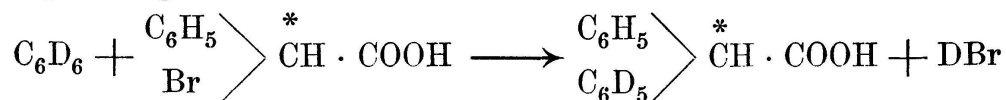
Kein Manuskript eingegangen.

4. HANS ERLÉNMEYER (Basel). — *Über Verbindungen des schweren Wasserstoffes.*

1. Die Phenyl-d₅-carbonsäure C₆D₅ · COOH lässt sich aus dem Phenyl-d₅-magnesiumbromid gewinnen. Ein Vergleich mit der gewöhnlichen Benzoesäure ergab folgende Unterschiede in den Eigenschaften:

	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ D ₅ COOH
Schmelzpunkt	121,7	120,9
Löslichkeit in 100 cm ³ bei 18°	0,28 gr.	0,34 gr.
Molare Verbrennungswärme . .	771,4 Kcal	761,38 Kcal
Bildungswärme aus den Elementen	91,0 Kcal	106,12 Kcal
Normalaciditätspotential-A . .	205,6 ± 0,3 M. V.	205,7 ± 0,3 M. V.

2. Zur Kenntnis der Eigenschaften von Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom HD C R' R'' konnten noch folgende Erfahrungen beigebracht werden. Die Reaktion



ergibt, ausgehend von einer l-Phenylbromessigsäure, stets inaktive Phenyl-d₅-phenylessigsäure. Die Spaltung dieser Verbindung in die optischen Antipoden durch fraktionierte Kristallisation diastereomerer Alkaloidsalze ergibt keine optisch aktive Säure.

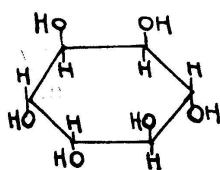
3. Vergleicht man die optische Drehung von C₆H₅CHOD COOD und C₆H₅CHOH COOH (Mandelsäure), beide aus dem gleichen Präparat hergestellt, so ergibt sich in Acetophenon als Lösungsmittel ein Drehungsunterschied.

4. Es wurde durch Racemisierungsversuche mit l-Mandelsäure in „schwerem“ Wasser gezeigt, dass der Mechanismus dieser Racemisierungsreaktion nicht über eine Enolform führt.

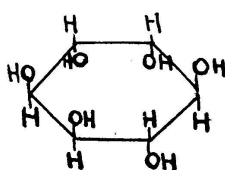
5. Gemeinsam mit H. Süllmann und W. Schönauer wurde das Verhalten einer Aethan-d₂-dicarbonsäure HOOC · CHD · CHD · COOH bei Dehydrierungsversuchen geprüft. Die Reaktion mit Selendioxyd zeigt ein gleiches Verhalten der C-H- und C-D-Bindung. Im Thunbergversuch mit Methyleneblau als Acceptor sind die Entfärbungszeiten für die „schwere“ Verbindung länger als für die „leichte“ Verbindung. In der Warburgschen Apparatur erwies sich in gleichen Zeiten der Sauerstoffverbrauch für die „schwere“ Verbindung als kleiner. An den Versuchen sind die Herren Dr. Epprecht, Dr. Lobeck und Schenkel beteiligt.

5. THÉODORE POSTERNAK (Genève). — *Sur un cyclose dérivé de la mésoinosite et sur la configuration des inosites actives.*

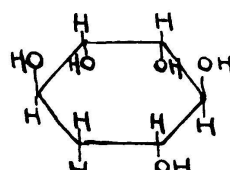
Les deux inosites actives sont représentées d'après Bouveault par les modèles I et II. Pour établir à laquelle de ces deux formules correspondent resp. la d-inosite et la l-inosite, l'auteur a oxydé la l-inosite par le permanganate; il a obtenu entre autres de l'acide mucique et de l'acide d-saccharique. La formation de ce dernier acide permet d'attribuer à la l-inosite la formule I et à la d-inosite la formule II. La d-quercite (III)¹ apparaît ainsi comme une désoxy-d-inosite.



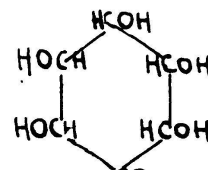
I



II



III



IV

Par une oxydation énergique et de courte durée au moyen de l'acide nitrique, l'auteur a obtenu à partir de la méso-inosite un cyclose (cyclo-cétose) cristallisé C₆H₁₀O₆ (IV). Par ses propriétés reductrices énergiques (réduction instantanée, à froid, de la liqueur de Fehling; consommation de 2 at. I en milieu alcalin) cette substance ressemble beaucoup plus aux céto-pentoses² qu'aux céto-hexoses. Son dérivé pentacétylé³ se laisse

¹ Th. Posternak, *Helv.* 15, 948 (1932).

² Schmidt et Treiber, *B.* 66, 1765 (1933).

³ Préparé par l'anhydride acétique en présence de H₂SO₄ conc. ou de ZnCl₂.

réduire par hydrogénation catalytique et fournit ainsi le pentacétate d'un stéréo-isomère de l'inosite, l'épi-inosite. D'autre part, ses dérivés pentacylés se transforment très facilement en présence de pyridine ou d'acétate de soude en dérivés du 1, 3, 4, 5-tétraoxybenzène. C'est ainsi que l'acétylation du cyclose en présence de pyridine ou d'acétate de soude anhydre conduit directement au tétracétate du tétraphénol; le pentabenzoate du cyclose perd, sous l'action des deux mêmes réactifs, deux molécules d'acide benzoïque et fournit une substance qui représente le 3-oxy-1, 4, 5-tribenzoxybenzène: son dérivé méthylé a été obtenu en effet à partir de la 3-oxy-5-méthoxy-1, 4-benzoquinone par réduction suivie de benzylation.

Le 1, 3, 4, 5-tétraoxybenzène dont les dérivés ont été ainsi préparés et qui se rencontre dans la nature sous forme d'éthers méthyliques (antiarol, irétol) possède la propriété suivante: sous l'action de l'amalgame de sodium, il se réduit en phloroglucine; cette dernière s'obtient également en traitant par l'amalgame de sodium l'hexaoxybenzène qui se prépare facilement par réduction (chlorure stanneux) des polyoxyquinones formées par oxydation de l'inosite au moyen de l'acide nitrique.¹

Les transformations d'inosite en polyphénols biologiques qui viennent d'être décrites présentent peut-être un intérêt biogénétique.

6. ADRIEN PERRET et JOSEPH BIECHLER (Mulhouse). — Sur la transformation des cyanures en cyanamide.

La préparation des cyanures anhydres de la plupart des métaux rencontre de grandes difficultés, mais pour étudier les relations existant entre ces sels et les cyanamides correspondantes il est avantageux d'opérer sur un mélange formé par le chlorure anhydre du métal envisagé et du cyanure de sodium. Par chauffage au delà de 350° C la réaction d'échange d'anions fournit graduellement le cyanure cherché. En présence de fer réduit comme catalyseur, il est transformé en cyanamide.

Cependant un certain nombre de cyanures ne présentent pas cette propriété; ce sont par exemple NaCN, KCN, Rb et CsCN et TiCN.

Par contre les cyanures de Li, Mg, Ca, Sr, Ba fournissent dans ces conditions la cyanamide avec des rendements très élevés. Les éléments Zn, Cd, Sn, Pb, Co, Ni, Fe, Bi et Sb ne donnent lieu à sa formation que dans un domaine de température assez restreint et au delà duquel il y a décomposition totale. Dans le cas de Be, Al, La et Mn, vers les basses températures, il y a formation de cyanamide qui disparaît ensuite en se transformant en nitrure. Avec le chlorure de chrome le seul composé saisissable est le nitrure.

Dans de nombreux cas, la formation de cyanamide est indépendante de la présence d'un catalyseur, mais si celui-ci est présent, pour une température donnée, le rendement est toujours plus grand et la température de début de réaction est abaissée.

¹ Maquenne, Ann. Chim. [6] 12, 80.

Il s'agit ici d'une action spécifique de l'atome de fer et non de l'ion de fer. La présence de poudre de fer catalyse aussi bien la transformation du tricyanure ferreux en cyanamide que celle du mélange de chlorure de fer et cyanure de sodium.

7. TADEUS REICHSTEIN (Zürich). — *Über Bestandteile der Nebennierenrinde.*

Kein Manuskript eingegangen.

8. GEROLD SCHWARZENBACH (Zürich). — *Die Konstitution der schwefligen Säure, phosphorigen Säure und unterphosphorigen Säure.*

Ein theoretisch begründeter und experimentell belegter Satz des Vortragenden über den Einfluss einer Ionenladung auf die Acidität einer Säure (Zeitschr. physikal. Chem. 176, 133) erlaubt es, die Dissociationskonstanten der verschiedenen möglichen Formen der im Titel genannten Säuren zu berechnen und mit den wirklichen Konstanten zu vergleichen. Die Dissociationskonstanten geben somit eindeutig Aufschluss über die Konstitution der Säuren und ihrer Ionen. Dieser erste wirkliche Konstitutionsbeweis begründet die altherkömmlichen asymmetrischen Formeln für die phosphorige und unterphosphorige Säure. Die schweflige Säure ist dagegen symmetrisch, und beim Bisulfit-Ion sind beide Formen etwa gleich wahrscheinlich.

9. PAUL RUGGLI (Basel). — *Zur Kenntnis der Pschorrschen Phenanthrensynthese.*

Diese Synthese wird bekanntlich so ausgeführt, dass *o*-Nitrostilben- μ -carbonsäure reduziert, diazotiert und mit Kupferpaste behandelt wird, wodurch die beiden Phenylkerne mittels einer „Diphenylbindung“ aneinandergekettet werden und Phenanthren-carbonsäure entsteht. Lässt man das Carboxyl weg, d. h. verwendet man *o*-Amino-stilben, so gelingt die Synthese *nicht*. Es liess sich nachweisen, dass die Bedeutung des Carboxyls eine *sterische* ist: in der *o*-Nitrostilben- μ -carbonsäure (α -Phenyl-*o*-nitro-zimtsäure) drängt die Carboxylgruppe als negativste der anwesenden Gruppen die *o*-Nitrophenyl-Gruppe in *trans*-Stellung, so dass letztere in *cis*-Stellung zum (nicht nitrierten) Benzolkern zu stehen kommt. Durch diese *cis*-Stellung wird die Verknüpfung der Kerne zum Phenanthrensystem ermöglicht. Im Gegensatz hierzu trägt das (carboxylfreie) *o*-Amino-stilben seine Benzolkerne in *trans*-Stellung, wodurch keine Verknüpfung stattfinden kann.

Die Theorie wurde bewiesen durch Darstellung des stereo-isomeren *cis-o*-Amino-stilbens, erhältlich durch partielle Hydrierung von *o*-Nitrotolan. Diese *cis*-Form gibt nun eine *positive* Phenanthrensynthese, wodurch die räumliche Stellung der Kerne zueinander als das Wesentliche erkannt ist. Die präparative Seite der Arbeit, welche noch manche auch theoretisch interessante Gesichtspunkte ergab, muss der Publikation in den „Helvetica Chimica Acta“ vorbehalten bleiben.

10. MAX STOLL et AUGUSTE ROUYE (Genève). — *Contribution à l'étude du problème de la cyclisation. Condensation interne de dialdéhydes aliphatiques supérieures non ramifiées.*

La condensation interne de l'hexadécane-1,16-dial et de l'octadécane-1,18-dial a été réalisée en milieu benzénique, en présence d'acide benzène-sulfonique non deshydraté, dans une dilution initiale de 0,002 mol par litre. La cyclopentadécène-formaldéhyde resp. la cycloheptadécène-formaldéhyde ainsi obtenues ont été transformées par réduction catalytique, en carbinols saturés correspondants. Ces derniers ont été identifiés au moyen de leurs 3,5-dinitrobenzoates.

La constitution de ces nouveaux produits cycliques à nombreux chaînons a été établie par comparaison avec ces mêmes corps obtenus selon la méthode suivante qui ne laisse aucun doute au sujet de leur configuration macrocyclique: Le cyclopentadécane-carbinol, resp. cycloheptadécane-carbinol avaient été préparés d'après Darzens, au moyen des éthers glycidiques obtenus à partir de la cyclopentadécaneone (Exaltone) et de la cycloheptadécaneone (dihydro-civettone).

11. MAX FURTER (Zürich). — *Bestimmung der Molekularrefraktion bei erhöhter Temperatur.*

Mit einer verbesserten pipettenartigen Eyknometerform, die als Hauptmerkmal an Stelle einer Strichmarke eine kalibrierte, ausgemessene Kapillare aufweist, lassen sich mit besonderer Leichtigkeit *Dichte-Bestimmungen* an Flüssigkeiten und Schmelzen durchführen. Die Genauigkeit der Messungen beträgt bei Substanzmengen von 20 mg $\pm 0,0005$ und steigt mit zunehmendem Pyknometerinhalt. Die untere Einwaagegrenze der Mikrobestimmungen liegt bei 10 mg.

Ein handlicher, elektrisch betriebener Thermostat mit beliebiger Temperatureinstellung zwischen 20 und 300° dient zur Beheizung von Pyknometer und Untersuchungssubstanz; Vorbedingung ist unzersetztes Schmelzen der Verbindungen, was bei einer Grosszahl organischer Stoffe zutrifft. Temperaturkonstanz des Apparates $\pm 0,1-0,15^\circ$ C.

Zur Bestimmung der *Refraktion* bei erhöhter Temperatur wurde der Apparat von Eykman umgebaut. Optisches Prinzip der minimalen Ablenkung. Die verwendeten Prismen vertragen Temperaturen bis zu 400° C. Die Beheizung geschieht elektrisch auf gleiche Art wie beim Dichtethermostaten. Temperatureinstellung beliebig zwischen 20 und 300° C, Konstanz $\pm 0,1^\circ$ C. Substanzaufwand 60—100 mg.

Es wurden über 1000 Bestimmungen ausgeführt. Höchste Versuchstemperatur für Dichte und Refraktion ca. 290°. Bestätigung des positiven, aber nicht sehr grossen Temperaturganges der Formel für die Molekularrefraktions-Berechnung von Lorentz und Lorenz.

12. PLACIDUS PLATTNER und ALEXANDER STANISLAUS PFAU (Genf). — *Über die Chemie der Azulene.*

Synthese und Eigenschaften des Azulens (Bicyclo-[0, 3, 5]-dekapentaën) wurden beschrieben und an Hand einiger Reaktionen Vergleichspunkte mit Naphtalin nachgewiesen.

13. EMILE CHERBULIEZ et J. JEANNERAT (Genève). — *Sur la non homogénéité de la caséine et l'action de la présure.*

La non homogénéité de la caséine a été établie particulièrement nettement par Cherbuliez, Schneider et Meyer¹; il suffit de précipiter la caséine de sa solution aqueuse comme caséinate, voire même directement du lait, en présence de sels, par exemple 5 % ClNH_4 , pour obtenir plusieurs constituants se distinguant par leur p_{H} de précipitation. A côté d'un groupe précipitant dans ces solutions au p_{H} 4,6 (« α »), on observe un groupe précipitant au p_{H} 3,6 (« γ »), tandis qu'une petite quantité de substance (« δ ») n'est précipitée qu'après addition de plusieurs volumes d'acétone. Les manipulations que subit la caséine semblent exclure une dégradation. Mais, *a priori*, il n'est pas facile de vérifier s'il y a vraiment séparation de constituants préexistants ou dégradation. Une des propriétés caractéristiques de la caséine est sa transformation en paracaséine sous l'influence de la présure. S'il y a dégradation, les produits de dégradation, même réunis dans les proportions primitives, ne régénéreront pas une « caséine » à propriétés identiques au produit de départ. Si, par contre, il y a simple séparation, les fractions réunies se comporteront comme la caséine primitive, aussi vis-à-vis de la présure. L'expérience a confirmé notre point de vue. Le mélange des différentes fractions se comporte vis-à-vis de la présure qualitativement et quantitativement comme la caséine de départ, tandis que les fractions prises isolément ont chacune leur comportement particulier.

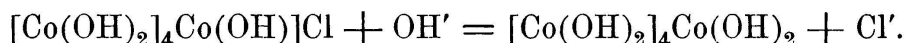
En ce qui concerne le mode d'action de la présure, on y voit, depuis Hammarsten, une dégradation de la caséine en paracaséine, dont le sel de calcium est insoluble et précipite, et un produit de clivage de poids moléculaire beaucoup plus petit, la protéose de Hammarsten (Molken-eiweiss), qui reste en solution. — Notre fraction δ se rapproche par ses propriétés de solubilité et sa composition centésimale, de la protéose. D'autre part, le mélange des fractions α et γ , sans δ , est précipité par la présure plus complètement que la caséine primitive ou le mélange complet $\alpha + \gamma + \delta$. La paracaséine finalement soumise au procédé de séparation de Ch. et M. donne encore différentes fractions, mais très peu de δ . Les choses se passent donc comme si la protéose de Hammarsten était préformée dans le mélange que représente la caséine, au lieu d'être un produit de clivage d'une molécule unique « caséine », comme on l'a admis jusqu'à présent.

14. WALTER FEITKNECHT und WILLY BÉDERT (Bern). — *Autooxydation laminardisperser Kobaltverbindungen.*

Es wird über die Oxydation von frischgefälltem blauen Kobaltdihydroxyd und grünen basischen Kobaltsalzen durch molekularen Sauerstoff berichtet. Die grünen basischen Kobaltsalze besitzen, wie früher gezeigt, ein Schichtengitter, bei dem zwischen Schichten vom Bau des Hydroxyds solche von Salz bzw. Salz und Hydroxyd eingelagert sind.

¹ «Helv. Chim. Acta», 15, 597 (1932); 16, 600 (1933).

Das *blaue Kobalhydroxyd* ist ähnlich gebaut; es gibt ein Debye-Scherrer-Diagramm mit nur wenigen Reflexen, die darauf schliessen lassen, dass es als eine besondere Modifikation des Kobalhydroxyds aufzufassen ist, bei der Schichten vom gleichen Bau wie beim rosafarbigem nur etwas kontrahiert, parallel aber beliebig gegeneinander verschoben in einem Anstand von zirka 8 Å zusammengelagert sind; in einer *Zwischenschicht* ist ungeordnetes Hydroxyd eingelagert. Das blaue Hydroxyd bildet sich stets durch Umsetzen von basischem Salz, eine Reaktion, die beispielsweise beim Chlorid wie folgt formuliert werden kann:



20 % des Hydroxyds sind ungeordnet in der Zwischenschicht. Das blaue Hydroxyd ist sehr unbeständig und kristallisiert sehr rasch in das rosafarbige um.

Das *blaue Kobalhydroxyd* wird durch molekularen Sauerstoff sehr leicht *oxydiert*, wobei sich seine Farbe über grün in braunschwarz verändert. Verhindert man die Umwandlung in das rosafarbige Hydroxyd durch Einleiten von reinem Sauerstoff in die frische Fällung bei 0°, so werden die ersten 20 % des Kobalts rasch, die restlichen 80 % wesentlich langsamer oxydiert; als Endprodukt entsteht CoO(OH). Als Zwischenprodukt tritt eine Verbindung auf, deren Formel wie folgt geschrieben werden kann: $[\text{Co}(\text{OH})_2]_4\text{CoO}(\text{OH})$; sie ist gleich gebaut wie das obenerwähnte basische Chlorid. Sie bildet sich kontinuierlich und einphasig aus dem blauen Hydroxyd, indem zuerst nur das Hydroxyd der Zwischenschicht oxydiert wird, was mit einer allmählichen Ordnung und Kontraktion des Gitters verbunden ist.

Die *Oxydation der grünen basischen Kobaltsalze* vollzieht sich in ähnlicher Weise, nur viel langsamer. Es wird nur das in den Zwischenschichten eingelagerte Kobalt oxydiert. Bei den basischen Halogeniden findet dabei nur eine geringe Kontraktion des Gitters statt. Beim basischen Nitrat und Sulfat sind die Vorgänge etwas komplizierter und es treten auch grössere diskontinuierliche Gitteränderungen auf. Das oxydierte basische Nitrat ist isomorph mit den basischen Halogeniden.

Die *untersuchten Oxydationen* entsprechen einem *neuartigen Typus von Festkörperreaktionen*, bei dem 1. strukturell verschieden gebundene Atome (bez. Ionen) sich chemisch verschieden reaktionsfähig erweisen, 2. die Reaktion nicht an einzelnen lokalisierten Stellen am Kristall einsetzt, sondern der Kristallverband als Ganzes reagiert.

15. B. SUSZ (Genève). — *Spectres Raman des isomères cis et trans de l'iso-eugénol.*

En complément d'un travail d'ensemble sur le spectre Raman de l'estragol, du safrol, de l'eugénol et de quelques-uns de leurs dérivés, récemment publié par E. Briner, B. Susz et E. Perrottet, le spectre Raman des deux isomères cis et trans de l'iso-eugénol a été déterminé.

Les deux isomères ont été séparés par une méthode proposée par Boedecker et Volk et les constantes physiques données par ces auteurs ont été vérifiées. Les spectres Raman des deux isomères sont très voisins. Cependant, la fréquence caractéristique de la double liaison éthylénique du groupe propényle a des valeurs assez différentes: 1654 cm^{-1} pour le dérivé trans et 1629 cm^{-1} pour le dérivé cis. Ce sont exactement les valeurs auxquelles on est en droit de s'attendre, comme le prouve une discussion plus approfondie et la comparaison avec les valeurs obtenues pour la fréquence éthylénique de dérivés voisins.

L'étude du spectre Raman a donc permis de rendre certaine l'attribution des formules proposées pour ces deux isomères, qui sont présents l'un et l'autre dans l'iso-eugénol commercial.

Un mémoire détaillé paraîtra dans les « *Helvetica Chimica Acta* ».

16. ERNST BERGMANN (Rehovoth). — *Konfigurationsänderungen bei Reaktionen an einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen.*

Ein negatives Ion wird sich einer polaren Bindung C—X, mit der es reagieren soll, aus elektrostatischen Gründen von der Seite des Kohlenstoffs, ein positives von der Seite des X her nähern. Substitution durch negative Ionen muss daher stets von Waldenscher Umkehrung begleitet sein; bei Substitution durch positive Ionen bildet sich ein positives Carboniumradikal, das vor seiner Absättigung sich racemisieren oder seine Konfiguration erhalten kann.

Ein Spezialfall der Substitution durch *negative Ionen* ist die Racemisierung von Chloriden, Bromiden, Jodiden $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \text{CH X}$ durch Chlor-, Brom-, Jod-Ionen. Dafür, dass es sich hier um Substitution handelt, gibt es drei Argumente: die den theoretischen Erwartungen für solche Reaktionen entsprechenden Stosszahlen (10^{10} bis 10^{11}); die Monotonie der Geschwindigkeiten in der Folge der Reaktionen $\text{RF} + \text{J}'$, $\text{RCl} + \text{J}'$, $\text{RBr} + \text{J}'$, $\text{RJ} + \text{J}'$ und in ähnlichen Sequenzen; die Gleichheit der Racemisierungsgeschwindigkeit in der Reaktion $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \text{CH J} + \text{J}'$ und der Substitutionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von radioaktivem Jod-Ion auf dasselbe organische Jodid.

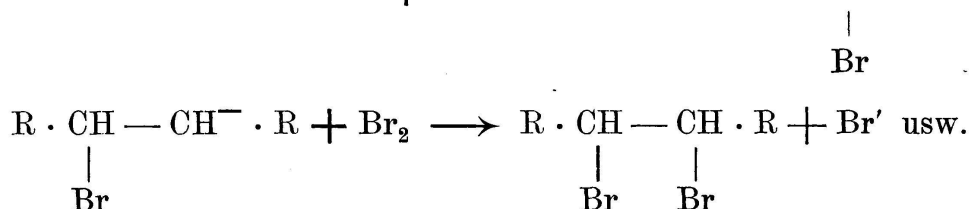
Der obige Satz über die Waldensche Umkehrung erlaubt eine bedeutende Erweiterung der „sterischen Reihen“, wofür drei Beispiele gegeben

werden: 1. Die Umsetzung eines aktiven Chlorids $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \text{CHCl}$ mit z. B. Natrium-acetat liefert einen Essigsäureester umgekehrter Konfiguration $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \text{CHOCOCH}_3$, dessen Verseifung also den Alkohol $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \text{CHOH}$ von dem Chlorid entgegengesetzter Konfiguration. 2. Reaktion von Natriummalonester (also von dem Ion $\left[\text{CH} \left\langle \begin{matrix} \text{COOR} \\ \text{COOR} \end{matrix} \right\rangle \right]^-$) mit $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \text{CH Cl}$ gibt

die Säure $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, deren Konfiguration der des Chlorids entgegengesetzt ist. 3. Dasselbe gilt für die Umsetzung solcher Chloride mit Verbindungen wie Diphenylmethylnatrium, die in ihren Lösungen elektrolytisch dissoziiert sind.

Die Substitution durch *positive Ionen* ist selten; als Beispiel wird die Überführung von aktivem Phenylmethylchlormethan in Phenylmethylcarbinol-äthyläther behandelt, die bei der Einwirkung von Alkohol in Gegenwart von Sublimat sich vollzieht, also als Reaktion mit einer komplexen Säure wie $\text{H} [\text{Hg Cl}_2 \text{OC}_2\text{H}_5]$ aufgefasst werden kann. Es tritt kein Konfigurationswechsel, aber partielle Racemisierung ein.

Analoge Betrachtungen können das Phänomen der 1,4-Addition von Halogen an konjugierte Doppelbindungssysteme verständlich machen. Man muss dazu die Halogenierung in Lösung als eine durch Halogen-Ionen eingeleitete Kette auffassen: $\text{Br}' \vdash \text{R} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{R} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH} - \text{CH}^- \cdot \text{R}$



Die aus diesem Schema sich ergebenden Folgerungen bezüglich des Halogenierungsverlaufs in der Gasphase und bezüglich des Verlaufs der katalytischen Hydrierung werden diskutiert.

17. L. HACKSPILL (Paris). — *Décomposition d'hydrates dans le vide*.
Kein Manuskript eingegangen.

18. C. SIEBENMANN (Toronto). — *Refraktometrische Beobachtungen an Diphterietoxinen und Antitoxinen*.

Die refraktometrische Proteinbestimmung in gereinigten Antitoxinen¹ hat sich als eine rasche und exakte Methode bewährt. Der von Reiss für menschliches Serum nachgewiesene lineare Zusammenhang zwischen Proteingehalt und Brechungsindex wurde für Pferdeglobulin bestätigt. Der Brechungszuwachs von 0.00185, berechnet für 1% Protein, ist unabhängig vom Antitoxingehalt der gereinigten Pferdeglobulinlösung. Der Brechungsindex gibt deshalb keinen Aufschluss über die antitoxische Wirksamkeit solcher Lösungen. Dasselbe gilt für Tetanus-, Staphylokokken- und Streptokokkenantitoxine.

Anders liegen die Verhältnisse bei rohen Diphterietoxinen,² wo der Brechungsindex Aufschluss über den Antigengehalt geben kann, vorausgesetzt, dass der Brechungsindex des sterilen Substrates bekannt ist. Solche Toxine, die durch aerobes Wachstum von Diphteriebazillen

¹ C. Siebenmann, Bioch. J. XXVII, 1745 (1933).

² Idem, J. of Immunology, XXXI (1936), im Erscheinen.

(Park-William Nr. 8) auf Nährbouillon (Schweinemagenautolysat + 2 0/0 Maltose) hergestellt werden, wurden einer systematischen Untersuchung unterzogen. Der während der Toxinbildung beobachtete Rückgang des Brechungsindex kann als eine direkte Folge des Bakterienwachstums aufgefasst werden, indem dem Substrat lösliche Substanz entzogen und zum Aufbau der Bakterien verwendet wird. Für einen bestimmten Diphtheriestamm (P. W. 8) kann auf Grund des engen Zusammenhanges zwischen Wachstum und Antigenbildung der Rückgang des Brechungsindex des Substrates als angenähertes Mass für die Anzahl der pro cc. gebildeten Antigeneinheiten benützt werden. Erfahrungsgemäss geht das Wachstum von 1 mg Bakterien des genannten Stammes Hand in Hand mit der Bildung von durchschnittlich 10 Antigen-Einheiten (Lf) und ist begleitet von einem Rückgang im Brechungsindex des Substrates entsprechend 1 Skalenteil des Zeiss-Eintauchrefraktometers.

Um den refraktometrischen Vergleich des rohen Toxins mit dem sterilen Substrat zu ermöglichen, wurde letzteres im Brutschrank unter denselben aeroben Bedingungen aufgestellt, wie das beimpfte Material und dann gleichzeitig mit diesem untersucht. Die so beobachtete refraktometrische Differenz zwischen Roh toxin und sterilem Substrat ist weitgehend unabhängig von der durch die Wattebüusche stattfindenden Wasserverdunstung.

Das obenerwähnte Verhältnis zwischen Bakterienwachstum, Toxinbildung und refraktometrischer Veränderung des Substrates erfährt eine weitgehende Verschiebung, wenn die Diphtherie-Kultur durch einen fremden Bakterienstamm infiziert ist. Bei der reinen Kultur dagegen und unter Verwendung desselben Substrates hielt sich das erwähnte Verhältnis während mehrerer Monate konstant.

Die Anwendbarkeit dieser einfachen refraktometrischen Methode zur Überwachung von bakteriellen Wachstumsvorgängen während der Antigenbildung wird für andere Antigene untersucht.