Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.

Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société

Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative

= Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 147 (1967)

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: 29.11.2025

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

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft Samstag, 30. September 1967

Präsident: Prof. Dr. A. WETTSTEIN (Basel)
Sekretär: Dr. K. HEUSLER (Basel)

Hauptvortrag / Conférence principale: R. Huisgen (Universität München) – Neues über 1,3-Cycloadditionen.

- 1. K. HEUSLER (Preisträger der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 1967, Woodward-Forschungsinstitut, Basel) Bildung und Reaktionen von Oxyradikalen.
- **2.** H. MAYER, R. RÜEGG und O. ISLER (F. Hoffmann-LaRoche & Co. AG, Basel) Über das Fungistatikum Variotin.
- **3.** C. H. Schneider und A. L. de Weck (Universität Bern) *Immunologische Gesichtspunkte der Penicillinchemie*.
- **4.** B. Donzel, U. Ludescher, P. Moser und R. Schwyzer (ETH, Zürich) Über intramolekulare Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe vom Typus des N-Phthalyl-phenylalanins.
- **5.** P. WIELAND und G. ANNER (Ciba AG, Basel) Synthese von 7α -Methyl-3-oxo- \triangle ⁴; 9 ; 11 -19-norandrostatrienen.
- **6.** R. KITZING und H. PRINZBACH (Université de Lausanne) Heteroquadricyclene Heterotropilidene
- 7. W. EBERBACH und H. PRINZBACH (Université de Lausanne) Cycloadditionen an das Bis-homo-cyclobutadien-System.
- 8. U. FISCHER, L. KNOTHE und H. PRINZBACH (Université de Lausanne) Penta-hendeca-fulvalen; Synthese und Eigenschaften.
- **9.** J. GMUENDER und R. BERTHOLD (Sandoz AG, Basel) Über eine neue Methode zur Herstellung von Biguaniden.
- **10.** F. Gerson (Werner-Preisträger 1967, ETH, Zürich) Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen.
- 11. H. HOPFF und P. GALLEGRA (ETH, Zürich) Über neue Silizium-aromatische Verbindungen.

- **12.** B. MILICEVIC (Ciba AG, Basel) Zur informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle.
- 13. L. MAIER (Monsanto Research SA, Zürich) α -Aminoalkylierung von elementarem weissem Phosphor.
- **14.** J. Kelemen (University of Texas, Austin, Texas) SCF-MO-Berechnungen an Fluoro-aromatischen Verbindungen.
- **15.** P. LERCH, R. LEMP et Cl. GHIRARDI (EPUL, Lausanne) Contribution à l'étude de l'hydrolyse basique des orthophosphates alcalinoterreux.
- **16.** P. LERCH, A. DELAY et Cl. Friedli (EPUL, Lausanne) Synthèse d'hydrolyse calcique par double décomposition à pH constant.
- **17.** J.J. Duruz et R. Monnier (Université de Genève) Une méthode d'analyse thermique différentielle pour les substances volatiles à point de fusion élevé: Application aux systèmes cryolithe-oxydes.
- 18. F. HOFER und A. MARXER (Universität Bern und Ciba AG, Basel) Grignard-Reaktionen mit Phthalazin, Chinazolin und Chinoxalin.
- 19. U. SALZMANN und A. MARXER (Universität Bern und Ciba AG, Basel) Grignard-Reaktionen mit Phthalazon, Chinazolon und Chinoxalon.
- **20.** A. Marxer (Ciba AG, Basel) Über eine neue Ringschlussreaktion mit Grignard-Carbinolen.
- **21.** D. Kolbah (University Zagreb, Jugoslawien) Über die N¹-Substitution im 2-Methyl-4-(5-)nitroimidazol.
- **22.** W. Treibs (Universität Heidelberg, Deutschland) Glycoside aus Pentacetylglycosen.
- **23.** R. Winkler (Sandoz AG, Basel) Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- bzw. anellierten Naphthazarinfarbstoffen.
- **24.** H. Dahn, H. Gold, M. Ballenegger und J. Lenoir (Université de Lausanne) Zum Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse aliphatischer Diazoverbindungen.
- **25.** E. Bertele und P. Schudel (Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf-Zürich) Die Synthese von Sinensal.
- **26.** N. Langlois et B. Gastambide (CNRS, Gif-sur-Yvette, France) Synthèses de Diels-Alder en série résinique et études stéréochimiques.

- **27.** A. F. Thomas (Firmenich & Cie, Genève) *Un nouveau genre de réaction Cope.*
- **28.** W. EICHENBERGER, D. W. NEWMAN und E. C. GROB (Universität Bern und Miami University, Oxford, Ohio) Über die Bildung von Steryl-Glykosiden in grünen Blättern.
- **29.** V. AGWADA, A. A. GORMAN, M. HESSE und H. SCHMID (Universität Zürich) *Die Konstitution des Callichilin*.
- **30.** S. Fallab (Universität Basel) Reaktionen von Kobalt(II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff.
- **31.** G. Anderegg und S. Malik (ETH, Zürich) Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons.
- **32.** M. F. L'EPLATTENIER (Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genève) Préparation et étude spectroscopique de dérivés carbonylés d'osmium.
- **33.** R. Frey (ETH, Zürich) Das Matrixspektrum von FeCl₃ im fernen Infrarot.
- **34.** H. J. Stoller (ETH, Zürich) ESR-Spektrum von Mn^{II}-Picolinat in Zn^{II}-Picolinat-Einkristall.
- **35.** R. Daniel, W. Haerdi et D. Monnier (Université de Genève) Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides.
- **36.** H. Brandenberger und H. Bader (Universität Zürich) Über flammenlose atomare Absorptionsanalyse.

In der atomaren Absorptionsanalyse wird ein Metall oder Halbmetall in einen atomaren Dampf übergeführt und anhand der durch diesen Dampf erfolgenden Schwächung einer eingestrahlten Resonanzlinie quantitativ erfasst. Die Verdampfung erfolgt durch Einspritzen der Analysenlösung in eine Flamme, einem von der Flammen-Emissionsanalyse her wohlbekannten Vorgehen. Schon Walsh, der Begründer der atomaren Absorptionsanalyse [1], hat darauf hingewiesen, dass Flammen keine idealen Behälter für atomare Dämpfe sind. Die von ihm [2] und von anderen Autoren [3] beschriebenen flammenlosen Atomisierungsprinzipien vermochten sich in der Praxis jedoch nicht durchzusetzen. Die Flamme wird sich nur verdrängen lassen durch eine Atomisierungsmöglichkeit, die keine hohen experimentellen Anforderungen stellt und zugleich quantitativer arbeiten kann.

Vor kurzem haben wir für die Erfassung von geringen Hg-Mengen in Lösung ein solches Verfahren entwickelt [4]. Anorganisch vorliegendes Hg wird an einer Kupferspirale amalgamiert, durch ohmsche Erhitzung dieses Drahtes am Eingang eines Quarz-Absorptionsrohres, das sich im Strahlengang des Spektrophotometers befindet, als atomarer Dampf freigesetzt und als Dampfwolke durch dieses Rohr gezogen. Dabei wird die Schwächung der eingestrahlten Quecksilberlinie bei 253,7 nm in Funktion der Zeit graphisch aufgezeichnet. Da dieses dynamische Verfahren nur mit Registriermöglichkeit ausgewertet werden kann, haben wir es nun durch ein statisches Verfahren ergänzt. In diesem wird der atomare Dampf in gleicher Weise erzeugt, aber im Rohr festgehalten, bis seine Konzentration ermittelt worden ist. Dynamische und statische Methoden ergeben Ausschläge von der gleichen Grössenordnung und besitzen ähnliche Erfassungsgrenzen: 2 ng Hg mit 3% Fehler oder, mit Dehnung der Extinktionsskala, 0,2 ng Hg mit 10% Fehler. Der Linearitätsbereich beträgt 3 Zehnerpotenzen. Die Empfindlichkeit ist 10000mal besser als mit «konventioneller» Flammen-Absorptionsanalyse. Das Verfahren eignet sich für die direkte Bestimmung von Hg im Urin.

Die bisherigen Versuche zur Verallgemeinerung der Methode haben folgende Resultate ergeben:

- 1. Elemente, die monoatomare Dämpfe liefern, wie Ag, Cu, Pb und Zn, lassen sich auf ähnliche Art bestimmen wie Hg. Die Abscheidung der Ionen aus der Lösung erfolgt elektrolytisch auf einem Wolframdraht, die Freisetzung als Dampf in einem vorevakuierten Quarzrohr. Wenige ng (für Zn sogar unter 1 ng) lassen sich auf diese Art nachweisen, mit Erfassungsgrenzen, die 10–20mal günstiger liegen als in der Flammen-Absorptionsanalyse (für Zn sogar 100mal günstiger). Es ist vorauszusehen, dass die vorliegenden Resultate durch äussere Erhitzung des Absorptionsrohres noch verbessert werden können.
- 2. Die Elemente As und Sb lassen sich spontan oder elektrolytisch auf Kupfer abscheiden. Beim Erhitzen der beladenen Kupferspiralen werden Dampfwolken frei, deren Lichtschwächung völlig unspezifisch ist. Sie wird verursacht durch Absorption eines breiten Spektralbereiches und/oder durch ein Lichtbrechungsphänomen, da die freigesetzten Asbzw. Sb-Dampfwolken vorwiegend aus vieratomigen Molekülen bestehen, die zur Staubwolke kondensieren. Es wird gezeigt, wie man durch Wahl der Amalgamierungsbedingungen die Hg-Bestimmung so gestalten kann, dass sie durch gleichzeitig anwesendes As oder Sb nicht gestört wird.

LITERATUR

- 1. WALSH, A.: Spectrochim. Acta 7, 108; 1955.
- 2. Russel, B. J., und Walsh, A.: Spectrochim. Acta 10, 883; 1959. Gatehouse, B. M., und Walsh, A.: Spectrochim. Acta 16, 602; 1960.
- 3. L'vov, B. V.: Spectrochim. Acta 17, 761; 1961. Robinson, J. W.: Analyt.chim. Acta 27, 465; 1962.
- 4. Brandenberger, H., und Bader, H.: Helv.chim. Acta 50, 1409; 1967.

37. H. Brandenberger, M. Shimizu und H. Winkler-Keller (Universität Zürich) – Spektrofluorimetrische Enzymbestimmungen durch Hydrolyse von Salizylsäure-Derivaten.

Ausgehend von einem UV-spektrophotometrischen Verfahren zur Bestimmung der Phosphomonoesterasen [1] wurde ein bedeutend empfindlicherer fluorimetrischer Phosphatasetest entwickelt. Er beruht darauf, dass der Phosphorsäureester der Salizylsäure, das o-Carboxyphenyl-phosphat, nicht fluoresziert, sein Hydrolysenprodukt Salizylsäure hingegen bei Bestrahlung mit Licht vom Bereiche 300 nm eine intensive Fluoreszenzbande mit Maximum bei 410 nm aufweist. Die enzymatische Spaltung von o-Carboxy-phenyl-phosphat kann daher anhand der Fluoreszenzzunahme kontinuierlich verfolgt und auch graphisch registriert werden; der Fluoreszenzanstieg pro Zeiteinheit ist ein direktes Mass der Enzymaktivität.

Als Vorteile des Verfahrens werden folgende Punkte diskutiert:

- 1. die gute enzymatische Spaltungsgeschwindigkeit von o-Carboxyphenyl-phosphat (2,3),
- 2. die intensive und über den für Phosphatasen wichtigen pH-Bereich von 4 bis 9,5 nahezu konstante Fluoreszenz.
- 3. die Möglichkeit zur Verfolgung des Enzymtestes mit Hilfe einfacher Filterfluorimeter,
- 4. die Kürze des Enzymtestes, der über die wenigen Minuten Laufzeit leicht linear gehalten werden kann,
- 5. der dank der grossen Empfindlichkeit der fluorimetrischen Messmethode sehr geringe Substrat- und Fermentbedarf, der einerseits die Arbeit mit unreinen Enzymquellen, wie Körperflüssigkeit, gestattet, anderseits die analytische Erfassung kleinster Hemmstoffmengen ermöglicht.

Auch andere Hydrolasen lassen sich mit der gleichen fluorimetrischen Methodik bestimmen, sofern man als Substrate entsprechende Salizylsäure-Derivate einsetzt: o-Carboxy-phenyl-sulfat für Sulfatasen, o-Carboxy-phenyl-azetat (Aspirin) für Azetylasen, o-Carboxy-phenylbutyrat (oder Salizylsäureester anderer Fettsäuren) für Lipasen, Salizylsäure-glukuronid für Glukuronidasen, Salizylsäure-glukosid für Glukosidasen, und Salizylsäure-galaktosid für Galaktosidasen.

LITERATUR

- 1. Brandenberger, H., und Hanson, R.: Helv.chim. Acta 36, 900; 1953.
- 2. King, J.: Practical Clinical Enzymology. Van Nostrand, London 1965, p. 191.
- 3. Brandenberger, H., und Weihe, W. H.: Helv.chim. Acta 38, 1347; 1955.
- **38.** J. Buffle, D. Monnier et W. Haerdi (Université de Genève) Etude analytique du dosage de submicrogrammes de fer par polarographie inverse.