

# Section de Chimie

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): **112 (1931)**

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. Section de Chimie

Séance de la Société suisse de Chimie

Vendredi, 25 et samedi, 26 septembre 1931

*Président*: Prof. Dr E. BRINER (Genève)

*Secrétaire*: Dr A. GEORG (Genève)

##### 1. CH. SCHWEIZER (Bern). — *Über das Altern des Eiklars.*

Während im Eidotter die ätherlöslichen Bestandteile vorherrschen, überwiegt im Eiklar das Albumin, welches zu den bisher am eingehendsten studierten Eiweißstoffen gehört. Vortragender hat versucht, die an elektrolytfreien, isoelektrischen Albuminsolen beobachteten Alterserscheinungen auch an dem komplizierten System des Eiklars direkt zu verfolgen. Nach Vlad. Ruzicka soll das Altern eines solvatokratischen Systems auf einer Verschiebung gegen den isoelektrischen Punkt, verbunden mit einer Abnahme der Dispersität, beruhen. Diese Veränderung kann gemessen werden durch Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, der Viskosität, des osmotischen Druckes und der Ausflockungsfähigkeit. Die Wasserstoffionenkonzentration zeigt uns bekanntlich die Entfernung vom isoelektrischen Punkt an. Mit Eiklar konnte nun aber keine Annäherung an den von Sørensen für kristallisiertes Albumin gefundenen pH von 4,8 festgestellt werden. Es wurde vielmehr eine Verschiebung nach der alkalischen Seite beobachtet, was durch den Kohlensäureverlust beim Altern des Eies erklärt werden kann. An der freien Luft aufbewahrte Eier, deren Eiklar mit der nach Michaelis aufgestellten Phenolphthaleinreihe einen pH von 9,4 oder mehr aufweist, scheinen ein Alter von mindestens acht Tagen zu haben. Konservierende und die Eier von der freien Luft abschliessende Flüssigkeiten verhindern dagegen die Kohlensäureabgabe und somit das Alkalisichwerden. Auch die Viskosität und der osmotische Druck sollten mit dem Altern abnehmen und im isoelektrischen Punkt ein Minimum aufweisen. Die Unterschiede waren aber zu gering, um in der Praxis ein 14tägiges Ei nachzuweisen. Bei der Bestimmung der Ausflockungsfähigkeit, welche im isoelektrischen Punkt am grössten sein sollte, wurden nur unregelmässige Resultate erzielt.

2. TH. GASSMANN (Zürich). — *Über die Gewinnung von oxoniumsalzartigen Eisenverbindungen aus normalem und pathologischem Harn und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel.*

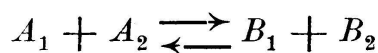
Wird normaler, filtrierter Harn, 1 Liter mit 8 g kristallisiertem Natriumsulfid unter Umrühren versetzt, dann erhält man konstant einen

colloidalen, weissen, sulzigen, heftig nach Ameisensäure riechenden Niederschlag, der nach 24 Stunden abfiltriert, mit destilliertem Wasser ausgewaschen, *sofort* mit einem Glasspatel abgehoben, vorerst auf Thon an der Luft, hernach im Vacuum-exsiccator über Calciumchlorid vollkommen abgetrocknet wird. Auf Grund der Analyse und seiner Eigenschaften habe ich ihm die oxoniumsalzartige Formel  $\text{HCOOH} \cdot \text{Fe PO}_4$  zugewiesen.

Wird der fein verteilte Niederschlag mit konzentrierter wässriger Silbernitratlösung im Reagenzglas übergossen, dann tritt sofort Abscheidung von Silberphosphat ein und allmählich von metallischem Silber infolge der Bildung von Silberformiat; mit Benzol schwach erwärmt, Abspaltung von Ameisensäure und Nachweis derselben mit Silbernitrat oder Bestimmung des Siedepunktes. Im filtrierten canzerhaltigen Harn 1 Liter erfolgt die Fällung mit Natriumsulfid und Behandlung des Niederschlages analog wie beim normalen Harn. Auf Grund der Analyse und seiner Eigenschaften habe ich ihm vorläufig die Formel  $\text{HCOOH} \cdot \text{Fe} \cdot (\text{P}_2\text{O})_2$  oder  $\text{HCOOH} \cdot \text{Fe} (\text{P}_2\text{O})_2$  zugewiesen. Nicht nur durch seinen Mehrgehalt an Phosphor, sondern auch durch scharf ausgeprägte Farbenreaktionen unterscheidet er sich von der normalen Katalase  $\text{HCOOH} \cdot \text{Fe PO}_4$ . Letztere mit absolutem Alkohol im Reagenzglas geschüttelt, behält ihre weisse Farbe, währenddem die  $\text{HCOOH} \cdot \text{Fe} \cdot (\text{P}_2\text{O})_2$  Substanz zuerst rotbraun, hernach dunkelgrau zufolge der Auflösung der  $(\text{P}_2\text{O})_2$  Substanz besonders bei mehrmaligem Wechsel des Alkohols sich färbt. Mit wässriger Kaliumrhodanatlösung bis zum Sieden erhitzt, färbt sich die normale Katalase graugelb, die  $\text{HCOOH} \cdot \text{Fe} \cdot (\text{P}_2\text{O})_2$  Substanz dunkelbraun.

**3. A. BERTHOUD (Neuchâtel). — Relation entre l'équilibre et la cinétique chimiques.**

Selon une conception déjà ancienne, un équilibre chimique résulte de deux réactions inverses s'effectuant avec des vitesses égales. Quand l'équilibre n'est pas atteint, la vitesse de la réaction directement mesurable est la différence entre les vitesses des deux réactions antagonistes. La vitesse de la réaction réversible:



est donc exprimée par l'égalité:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 [A_1] [A_2] - k_2 [B_1] [B_2],$$

dans laquelle les coefficients  $k_1$  et  $k_2$  doivent conserver la même valeur quel que soit le sens dans lequel la réaction s'effectue ( $v$  positif ou négatif).

Cette théorie classique a reçu de nombreuses vérifications, cependant elle semble parfois en défaut. Il arrive que les valeurs  $k_1$  et  $k_2$

prennent des valeurs différentes suivant le sens dans lequel on s'approche de l'état d'équilibre. L'étude de cette anomalie a conduit certains auteurs à la conclusion qu'elle n'est pas due à l'intervention de catalyseurs, mais que les idées actuelles sur les rapports entre la cinétique et l'équilibre chimiques doivent être modifiées. L'auteur a étudié avec M. D. Porret, l'une de ces réactions considérées comme anormales, soit la transformation réversible de la forme  $\beta$  de l'hexachlor-céto-cyclo-pentène en la modification  $\gamma$ . Il a apporté la preuve que l'anomalie, déjà signalée il y a plus de 30 ans par Küster et qui consiste en ce que les coefficients  $k_1$  et  $k_2$  sont plus grands lorsqu'on se rapproche de l'état d'équilibre en partant de la modification  $\gamma$  que quand on part de la forme  $\beta$ , est due à la présence, dans la première, d'une petite quantité d'une impureté difficile à éliminer et qui agit comme catalyseur. On ne peut donc tirer de cette réaction un argument contre la conception dynamique de l'équilibre chimique.

4. FR. FICHTER (Basel). — *Reduktionen mit Bleinatrium.*

Die elektrochemische Reduktion organischer Sauerstoffverbindungen an Bleikathoden führt, besonders bei grosser Reinheit des Kathodenmetalls und bei hoher Stromdichte, manchmal zu völliger Entfernung des Sauerstoffs und zur Bildung von Kohlenwasserstoffen. Im Falle des Acetons beobachtete nun J. Tafel, dass sauerstofffreie organische Bleiverbindungen, Blei-alkyle, entstehen, und zwar wies er das rote ungesättigte Blei-diisopropyl und das farblose gesättigte Blei-tetraisopropyl nach.

Von dem Grundsatz geleitet, dass die elektrochemischen Reaktionen in ihrem Wesen gleichartig sind wie die rein chemischen, von denen sie sich durch die örtliche Festlegung an einer Elektrode unterscheiden, wurde in Gemeinschaft mit den Herren I. Stein und A. Goldach Aceton in schwefelsaurer Lösung mit Bleinatrium behandelt. Dabei soll das Natrium den Wasserstoff unter hohem Potential liefern, während die Bleioberfläche durch Verlangsamung der Rekombination der Wasserstoffatome eine wirksame Reduktion gewährleistet und ausserdem den Stoff zur Bildung der organischen Bleiverbindungen liefert. Unter Luftabschluss erhielten wir so ebenfalls rote Blei-isopropylverbindungen. Die Analyse der Präparate ergab das Vorliegen von Blei-tetraisopropyl und von Blei-triisopropyl, welches letzteres als Bromid gefasst wurde. Die chemische Reduktion mit Bleinatrium verläuft demnach gleich wie die elektrochemische, wenn auch die Zahl der an das Blei gebundenen Alkyle etwas verschieden ist. Die Blei-isopropyle bilden sich aber immer nur in saurer Lösung; in alkalischer Lösung wird das Aceton zu Pinakon reduziert.

5. P. RUGGLI (Basel). — *Kondensationsprodukte des Dinitroxylols und ihre Umsetzungen.*

Kein Manuskript eingegangen.



6. R. SIGNER (Freiburg i. Br.). — *Über die Strömungsdoppelbrechung hochmolekularer Stoffe in Lösung.*

In der Absicht, einen Einblick in das Bauprinzip von Lösungen hochmolekularer organischer Stoffe zu gewinnen, wurden zahlreiche derartige Systeme in dem bekannten Zylinderapparat<sup>1</sup> auf Strömungsdoppelbrechung untersucht mit dem Ergebnis, dass sie dieses Phänomen in charakteristischer Weise zeigen. Das optische Verhalten eines polymeren Stoffes in Lösung weist bei der Variation des Strömungszustandes, der Konzentration und des Lösungsmittels darauf hin, dass er in isolierte, stabförmige Moleküle von beträchtlicher Länge aufgeteilt ist. Dadurch wird die von H. Staudinger auf Grund von Viskositätsmessungen entwickelte Auffassung über den Verteilungszustand der hochmolekularen Stoffe<sup>2</sup> durch das optische Verhalten gestützt. Eine besondere Rolle spielen auch bei dieser Untersuchungsmethode die polymerhomologen Reihen.<sup>3</sup> Bei der Untersuchung der verschiedensten Stoffe hat sich herausgestellt, dass die **Länge** der gelösten Teilchen (Moleküle) dabei zum Ausdruck kommt, und zwar äussert sich diese wichtige Grösse beim Einhalten bestimmter Strömungsbedingungen einmal in der Stärke der Anisotropie und weiterhin in der Lage der Hauptschwingungsrichtungen.<sup>4</sup> Gestützt auf diese Beziehungen bestand nunmehr die Möglichkeit, bei konstitutionell weniger definierten hochmolekularen Stoffen in Lösung eine Teilchenformanalyse durchzuführen. In dieser Hinsicht wurde das Eierklar, sowie die es zusammensetzenden Eiweissstoffe, Ovalbumin, Ovoglobulin und Ovomuroid geprüft. Es zeigten sich auffallende Unterschiede in der Teilchenform, die unter Berücksichtigung von Strömungsdoppelbrechungsergebnissen<sup>5</sup> an andern Proteinen eine neue Systematik der Eiweissstoffe sehr zweckmässig erscheinen lassen. Weiterhin konnten mit Hilfe der neuen Methode experimentelle Beiträge zur Frage der Abhängigkeit der Teilchenform von der H-Ionen-Konzentration erbracht werden.<sup>6</sup>

7. E. CHERBULIEZ et S. ANSBACHER (Genève). — *Sur la chimiothérapie cuprique de la tbc.*

En poursuivant des recherches qui ont fait l'objet d'une communication à la S. H. S. N. il y a deux ans,<sup>7</sup> nous avons pu, en ce qui concerne le cuivre, confirmer et préciser quelques points importants.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. D. Vorländer: Z. physikal. Ch. 118, 1 (1925).

<sup>2</sup> Vgl. H. Staudinger: Koll. Zeitschr. 51, 71 (1930).

<sup>3</sup> Stoffe, die aus demselben Grundmolekül aufgebaut sind, sich aber im Polymerisationsgrad unterscheiden. Vgl. z. B. H. Staudinger: Ber. Deutsch. chem. Ges. 62, 2893 (1929).

<sup>4</sup> Vgl. R. Signer: Z. physikal. Ch. A. 150, 257 (1930).

<sup>5</sup> A. v. Muralt: Journ. Biolog. Chemistry 89, 315—386 (1930).

<sup>6</sup> G. Boehm u. R. Signer: Ber. der ges. Physiolog. 61, 339—41 (1931). — Ber. Deutsch. chem. Ges., Dezemberheft (1931) im Druck.

<sup>7</sup> E. Cherbuliez: Sur la chimiothérapie de la tuberculose (cuivre et terres rares), « Actes » 1929, II<sup>e</sup> partie, p. 141.

C'est d'abord le fait que les différents dérivés liposolubles et insolubles dans l'eau que nous avons appliqués à doses identiques par rapport au cuivre introduit, se montrent doués de propriétés pharmacologiques variant d'une préparation à l'autre. Il s'agit dans notre cas du benzoate de cuivre et des dérivés cupriques des aldéhydes salicylique, di-iodosalicylique et de l'éther acétylacétique. Dans ces combinaisons le cuivre n'est guère ionisable, grâce à leur très faible solubilité dans l'eau, mais il passe assez facilement à l'état d'ion par un simple phénomène d'hydrolyse, et une fois ionisé, son effet pharmacologique est toujours le même. Malgré la facilité avec laquelle cette transformation est effectuée *in vitro*, ces produits, en solution huileuse, se comportent d'une manière nettement individuelle. Cette constatation élargit considérablement les possibilités — et les incertitudes — des recherches chimiothérapiques.

En second lieu, c'est la constatation de l'effet très net provoqué par de très petites quantités de combinaisons de cuivre. Le dérivé de l'éther acétyl-acétique, à raison de  $\frac{1}{20}$  mg deux fois par semaine en injection hypodermique, produit chez le cobaye un effet nettement défavorable. Ce retentissement si frappant de l'introduction de petites quantités de cuivre sous certaines formes seulement, est intéressant, lorsqu'on le met en rapport avec le rôle physiologique de cet élément, rôle auquel ces derniers temps seulement on commence à prêter beaucoup d'attention.

Ces considérations nous ont amenés à faire un grand nombre de dosages de cuivre dans différents organes du cobaye et de l'homme. Ils ont mis en évidence que le cuivre est présent dans tous les organes examinés à un taux assez constant quoique très faible — ce qui n'est pas nouveau — mais encore que ces teneurs en cuivre présentent des variations physiologiques et pathologiques. Comme variation physiologique, signalons le fait que les foie et rate du nouveau-né sont beaucoup plus riches en cuivre que chez l'adulte, comme variation pathologique le fait (observé chez le cobaye pour le moment) de la diminution très forte de la teneur du cuivre dans la rate de l'animal tuberculeux, tandis que le foie de l'animal malade au contraire est plus riche en cuivre que celui de l'animal sain. Ces constatations sont un argument en faveur de l'importance du cuivre pour l'économie de l'animal supérieur.

En dernier lieu, nous avons fait la constatation intéressante que le véhicule employé, l'huile d'olive elle-même, injectée régulièrement sous la peau, déclenchait chez le cobaye une réaction nettement favorable dans la lutte contre l'invasion bacillaire.

**8. E. CHERBULIEZ et A. HEGAR (Genève).** — *Sur les méthylpseudo-ionones.*

La condensation du citral avec la méthyl-éthyl-cétone conduit à un mélange de deux isomères, les méthylpseudo-ionones. Ces isomères ne se

laissent séparer que difficilement, sans qu'on puisse attribuer à chacun d'eux une constitution déterminée.

Les auteurs ont cherché une voie synthétique aboutissant à des méthyl-pseudo-ionones homogènes et de structure déterminée. Ils l'ont trouvée finalement dans la condensation des deux méthyl-éthyl-cétones monobromées ou monochlorées, de constitution connue, avec le citral en présence de magnésium. Les produits de condensation, des dihydro-oxy-méthyl-pseudo-ionones, sont transformés par départ d'eau en les deux méthyl-pseudo-ionones *a* et *b*, alors de structure connue.

**9. A. GEORG** (Genève). — *Sur les tétracétylglucoses  $\alpha$  et  $\beta$  et sur une nouvelle source d'erreur dans la détermination des points de fusion en tube capillaire.*

La préparation du  $\beta$ -tétracétylglucose de Fischer<sup>1</sup> à partir de l'acétobromoglucose a pu être améliorée en sorte que le rendement en produit pratiquement pur dépasse 90 % de la théorie. Le corps pur fond à 137—138° (E. Fischer: 120°).

Il est montré que le tétracétylglucose obtenu par Nef<sup>2</sup> en chauffant l'acétobromoglucose avec du nitrate d'argent en solution étherique, est identique à l' $\alpha$ -tétracétylglucose de Schlubach.<sup>3</sup> Ce corps présente un phénomène de dimorphisme: d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole il cristallise en paillettes fusibles à 99—100°, de l'éther pur en fines aiguilles fusibles à 112—113°.

L'auteur a observé qu'en se servant de tubes capillaires faits avec des éprouvettes en verre facilement fusible, il obtenait pour les corps sus-mentionnés des points de fusion sensiblement plus bas (123—126° pour le tétracétylglucose  $\beta$ , 110—111° pour l'isomère  $\alpha$ ). La raison doit en être cherchée dans l'alcalinité du verre, des traces d'alcali suffisant pour catalyser rapidement la transformation réciproque des modifications  $\alpha$  et  $\beta$ . En effet, après un traitement préalable à l'acide chlorhydrique, ces mêmes tubes ont fourni les points de fusion élevés notés ci-dessus. Un abaissement analogue du point de fusion, dû à l'alcalinité du verre, a été observé chez le  $\beta$ -tétracétylfructose, ainsi que chez le glucose et le fructose eux-mêmes. Ce phénomène est à prévoir dans le cas de toutes les substances facilement transformables sous l'influence de faibles quantités d'alcalis, et cela d'autant plus fortement que la température de fusion est plus élevée et la viscosité moindre.

**10. E. BRINER** (Genève). — *Sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation.* (Recherches en collaboration avec MM. H. Paillard, A. Démolis et S. Nicolet.)

<sup>1</sup> E. Fischer et K. Hess B. 45, 914 (1912).

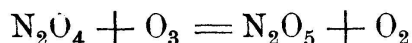
<sup>2</sup> Nef, A. 403, 333 (1914), note.

<sup>3</sup> H. H. Schlubach et J. Wolf, B. 62, 1507 (1929).

Comme on l'a déjà exposé dans deux publications<sup>1</sup> l'ozone est capable, dans certaines oxydations, de fonctionner non seulement comme agent d'oxydation énergétique, mais encore comme catalyseur d'oxydation. Ainsi, dans les autoxydations des aldéhydes, de l'acide sulfureux et des sulfites, si l'on ajoute à l'oxygène de l'ozone en certaines proportions, on constate que la quantité d'oxygène fixé en supplément peut dépasser de beaucoup celle contenue dans l'ozone consommé. L'ozone a donc provoqué l'entrée en réaction de molécules d'oxygène qui, autrement, seraient restées inactives; il s'est donc bien comporté comme un catalyseur d'oxydation.

Mais cette action de l'ozone dépend surtout de la concentration; elle accuse un maximum fortement marqué pour des valeurs relativement faibles de la concentration. Ainsi dans le cas de l'aldéhyde benzoïque, un optimum de concentration a été trouvé pour la teneur 1,6 % d'ozone; alors le supplément d'oxygène fixé dû à la présence de l'ozone est de plus de 30 fois supérieur à l'oxygène de l'ozone disparu.

Dans les cas étudiés par les auteurs où l'oxygène ne réagit pas déjà par lui-même, cette action spéciale de l'ozone n'a pas été constatée. Mis en présence de l'ozone, le gaz sulfureux n'a donné que des traces d'anhydride sulfurique. L'oxydation du peroxyde d'azote en anhydride nitrique se produit rigoureusement d'après l'équation:



donc sans participation de l'oxygène à la réaction. Pour cette raison, les auteurs proposent de rattacher le mécanisme de cette action catalytique de l'ozone au mécanisme de l'autoxydation en général. Du fait de la forte réactivité de l'ozone, les réactions primaires qu'il provoque fourniraient un supplément de molécules actives d'oxygène, lesquelles sont les points de départ de chaînes de réaction.

---

<sup>1</sup> E. Briner, A. Démolis et H. Paillard: Recherches sur l'ozonation des aldéhydes. Action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation («*Helv. Chim. Acta*», t. 14, p. 794, 1931); E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard; Sur l'ozonation de l'acide et de l'anhydride sulfureux. Action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation (ibid. p. 804).