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

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 110 (1929)

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: 13.07.2025

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

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Freitag und Samstag, 30. und 31. August 1929

Präsident: Prof. Dr. W. D. TREADWELL (Zollikon-Zürich)
Aktuar: L. SCHIBLER (Davos)

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

Das Altern der Kolloide ist eine allgemeine Erscheinung. Nach Röntgendiagrammen hat man geschlossen, dass es sich dabei um den Übergang in eine progressive Kristallisation handelt.

Beim Brot hat Boussingault schon 1853 erkannt, dass das eigentliche Altbackenwerden nicht nur auf einem gewöhnlichen Austrocknen beruht. Nach Katz haben wir das Altern der Kruste von demjenigen der Krume zu unterscheiden. Erstere wird beim Backen stark ausgetrocknet und nimmt dann aus der feuchteren Krume und aus der Atmosphäre wieder Wasser auf, wodurch die Kruste weich und biegsam wird. Beim Altern der Krume konnte die Grundveränderung auf die Stärke lokalisiert werden, denn dieselbe verliert Quellungswasser, und ihr Gehalt an löslichen Polysacchariden nimmt ab, während beim Kleber keine solchen Umsetzungen festzustellen waren.

Der Teig ist bekanntlich ein Gemisch von gequollenen Eiweissstoffen (Kleber) und ungequollenen Stärketeichen. Erst beim Backen fängt auch die Stärke bei etwa 55° an zu quellen und nimmt das hierfür benötigte Wasser dem Kleber weg, der dasselbe mit steigender Temperatur abgibt und schliesslich gerinnt. Beim Altbackenwerden geht diese in der Hitze erfolgte Quellung der Stärke durch Synäresis wieder zurück. Dass dabei die Temperatur eine Rolle spielt, geht schon daraus hervor, dass Brot oberhalb 55° überhaupt nicht altbacken wird.

Vortragender hat nun versucht, das Brot auch in der Kälte durch Zusatz quellungsfördernder Substanzen frisch zu erhalten. Er hat zuerst die Herabsetzung der Quellungstemperatur der Weizenstärke durch verschiedene Stoffe und dann auch ihre Wirkung als Brotzusatz untersucht. Die Altbackenheit wurde mit einer Schnellmethode festgestellt, die auf der Messung der Verminderung des Quellungsvermögens der altbackenen Krume beruht. Das am stärksten quellungsfördernde Kaliumrhodanat (nur vom theoretischen Standpunkt aus probiert) zeigte auch im Brot die grösste Konservierungskraft für den Frischezustand. Schwächeren Einfluss hatte ein Zusatz von 5 % NaCL (auf Mehl berechnet), während

schon 0,5 % Milchsäure fast ebenso gut wirkte. Mit 3 % NaCL, 5 % LiCL, 5 % H_2O_2 30 %, 0,5 % Diamalt oder Diastafor und 0,5 % Formalin konnten keine Wirkungen festgestellt werden, während 5 % Diamalt oder Diastafor das Altern sogar zu beschleunigen scheinen. Es herrscht aber nicht durchwegs Übereinstimmung der Quellungsförderung mit dem Verhindern des Altbackenwerdens. Dies dürfte sich dadurch erklären, dass nicht immer genügende Konzentrationen verwendet werden konnten, ohne die Gärung zu verhindern (z. B. beim Formaldehyd).

Aus dieser vorläufig nur theoretischen Studie kann also gefolgert werden, dass gewisse die Quellung der Stärke in der Kälte befördernde Stoffe das Altern des Brotes verzögern können, und dass somit die Synäresis der Stärke tatsächlich der Hauptfaktor des Altbackenwerdens zu sein scheint.

2. Fr. Fichter (Basel). — *Einwirkung von Fluor auf Silbersalzlösungen* (nach Versuchen von Aron Goldach).

Prof. O. Ruff machte uns darauf aufmerksam, dass Fluorgas in einer Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag hervorruft. Wir sind gerne der Anregung gefolgt, diese Reaktion in unserem Laboratorium zu prüfen.

Ein kleines Becherglas enthält Silbernitratlösung und einen Platinrührer; das Fluorgas kommt durch ein Platinröhrchen hinein. Es vollzieht sich eine äusserst lebhafte Reaktion, jede Blase erzeugt eine schwarze, glänzende Abscheidung, die Temperatur steigt, und es entwickelt sich ozonhaltiges Sauerstoffgas. Man arbeitet am besten unter Kühlung, um Zerfall der Produkte zu vermeiden.

Versuche mit Silbernitrat, Silbersulfat, Silberperchlorat und Silberfluorid ergaben in jedem Fall ähnlich aussehende, glänzende schwarze kristallinische Niederschläge, die stets, wie die elektrolytisch erzeugten, aus Verbindungen des Silberperoxyds mit dem betreffenden Salz bestehen, Es hat sich dabei ergeben, dass die Ausbeute an Peroxyd in Beziehung auf das eingeleitete Fluor (seine Menge wurde in Vor- und Parallelversuchen jodometrisch gemessen) am höchsten ist beim Silbernitrat, dann kommt Silbersulfat (von dem aber wegen seiner Schwerlöslichkeit nur verdünnte Lösungen angewandt werden können), Silberfluorid und Silberperchlorat. Die relative Ausbeute steigt in allen Fällen mit der Konzentration der Lösung. Die quantitative Analyse des aus Silbernitrat erhaltenen Präparates ergab fast genau die Formel $Ag_7O_{11}N$, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der elektrolytischen Versuche.

Es hat sich also auch in diesem Falle gezeigt, dass Fluorgas dieselbe Oxydationswirkung hervorzurufen vermag wie die Anode, und zwar verläuft die Bildung der Silberperoxydsalze mit Fluor äusserst prompt.

3. P. Ruggli (Basel). — *Über Indolderivate des Anthracens.*

Es wurden auf allgemeiner Grundlage Ringschlussversuche in der 1,2-Stellung des Anthracens und Anthrachinons ausgeführt, die zunächst vom Amino-aldehyd des Anthrachinons und weiterhin vom 1-Nitro-

2-methyl-anthrachinon ausgingen. Es wurden neue Derivate und Kondensationsprodukte dieser Substanzen dargestellt. Der gewünschte Erfolg trat aber erst ein, als man vom 2-Methylanthracen ausging und dieses mit Brommalonester zum Anthramino-malonester kondensierte, der beim trockenen Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol leicht in den ringförmigen Anthracen-indoxylcarbonsäure-ester übergeführt werden konnte. Die Verseifung dieses Esters gelang am besten durch eine Natronschmelze, worauf durch nachfolgende Oxydation mit Luft zwei Substanzen gewonnen wurden: 1. ein Anthracen-1,2-isatin, dessen Struktur durch Überführung in ein Indophenazin bewiesen wurde, und 2. ein indigoider Küpenfarbstoff, der entweder als $1,_2$-Indigo oder als das entsprechende Indirubin aufgefasst werden muss. Eines der Zwischenprodukte wurde auch zum entsprechenden Anthrachinonderivat oxydiert. Die ausführlichen Angaben über Eigenschaften und Reaktionen der beschriebenen Körper und ihrer Derivate werden in den Helvetica Chimica Acta veröffentlicht werden.

4. E. Briner et R. Engler (Genève). — *La réaction de l'oxide d'azote sur l'acide nitrique et sa portée physico-chimique.*

La réaction réversible:

$$2\,NO + H_2O + HNO_3 \rightleftarrows 3\,HNO_2$$

a été étudiée par Saposhnikow, [1] Lewis et Edgar, [2] Lewis et Randall, [3] qui admettent que l'acide nitrique agit, dans cette réaction, par ces ions. Mais les valeurs de la constante d'équilibre ainsi calculées sont assez divergentes, ce qui a été attribué à des réactions perturbatrices.

Les auteurs ont repris cette question à l'aide d'un mode opératoire qui leur a permis d'étudier dans de meilleures conditions de commodité et de sensibilité l'équilibre ou la vitesse de cette réaction dans des conditions variées. Sans être complètement catégoriques, les résultats des mesures d'équilibre militent en faveur de l'action de l'acide nitrique par sa partie non dissociée. Cette donnée est confirmée d'une manière particulièrement nette par l'examen des vitesses de réaction, dans l'eau et dans d'autres dissolvants tels que l'éther et l'acide acétique. C'est ainsi que, toutes autres conditions égales, la vitesse d'établissement de l'équilibre est beaucoup plus rapide dans les solutions éthérées et acétiques, où l'acide nitrique est notablement moins dissocié, que dans les solutions aqueuses. Les auteurs concluent que, dans cette réaction et dans d'autres (nitration, sulfonation), ce sont les parties non dissociées des acides qui jouent le rôle actif. Ainsi, contrairement à certaines déductions théoriques, dans les solutions aqueuses des bons électrolytes, comme l'acide nitrique, la dissociation est loin d'être complète et la concentration des parties non dissociées loin d'être négligeable.

---

[1] Jl. Soc. physique chimique russe, t. 33, p. 506, 1901.
[2] Jl. Am. Chem. Soc., t. 33, p. 292, 1911.
[3] Thermodynamics, p. 564.

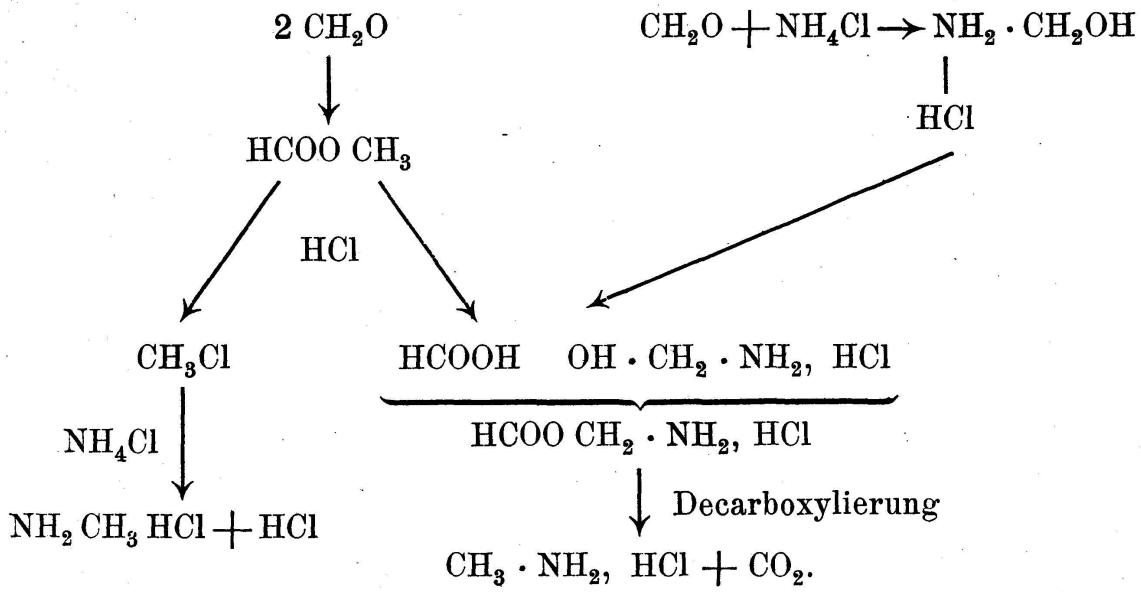
5. P. Casparis (Basel). — *Über einen neuen kristallisierten Gerbstoff.*

Aus frischen Colanüssen wurde ein kristallisierter Gerbstoff isoliert, der sowohl frei als in Form einer lockeren Coffeïnverbindung, die ebenfalls dargestellt wurde, in der Droge vorkommt. Die Methode der Darstellung wird kurz skizziert und die chemischen und physikalischen Eigenschaften erwähnt. Farblose Prismen, Schmelzpunkt undeutlich von 200—210° unter Zersetzung. Optisch inaktiv. Formel $C_{20}H_{20}O_8$. Bildet Polycetylverbindung vom Schmelzpunkt 140°. Enthält kein Methoxyl. Die Substanz gehört in die Gruppe der Catechine und wird Colacatechin benannt. Sie ist nicht identisch mit einem der beiden von Goris isolierten kristallisierten Gerbstoffe. Der Zusammenhang mit dem Catechin aus Katechu wird diskutiert.

Derselbe Gerbstoff konnte auch aus Eichenrinde und Tormentillwurzel isoliert werden. Seine biologische Bedeutung und der Zusammenhang mit den amorphen Gerbstoffen der entsprechenden Pflanzen werden besprochen.

6. Hermann Emde (Basel). — *Methylierung mit Formaldehyd.*

Vortragender wies experimentell nach, dass Formaldehyd fähig ist, in mineralsaurer wässeriger Lösung die Umlagerung nach Cannizzaro einzugehen. Der Reaktionsmechanismus der N-Methylierung von Ammonium- oder Aminsalzen mit Formaldehyd nach Plöchl ist demnach folgender:



7. W. Feitknecht (Bern). — *Über verschiedene Modifikationen des Zinkhydroxyds.*

Es wurde gefunden, dass neben den zwei bekannten, von Fricke näher untersuchten kristallisierten Modifikationen des Zinkhydroxyds noch drei weitere kristallisierte und eine amorphe Modifikation existieren.

Durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Lauge unter Bedingungen, dass die Bildung basischer Salze ausgeschlossen ist, erhält man das Zinkhydroxyd in amorpher Form. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigt nur eine Breite dunkle Zone, keine scharfen Linien. Dieses amorphe

Hydroxyd ist sehr instabil und wandelt sich je nach den Bildungsbedingungen spontan entweder in Oxyd oder in ein nadelig kristallisierendes Hydroxyd um, das ein spezifisches Debye-Scherrer-Diagramm aufweist.

Durch Hydrolyse von basischem Salz erhält man eine weitere Modifikation, die nach dem Röntgenbefund kristallinisch ist. Sie tritt als flockiges Gel, oder in Pseudomorphosen nach den entsprechenden basischen Salzen auf. In verdünnter Natronlauge wandelt sie sich in eine weitere in langen Nadeln kristallisierende Modifikation um, die wieder ein neues Debye-Scherrer-Diagramm zeigt.

Durch Hydrolyse von konzentrierter Zinkatlösung wurden auch die zwei von Fricke näher beschriebenen, die stabile und die Goudriaansche Modifikation erhalten. Bei sehr weitgehender Hydrolyse der Zinkatlösung schied sich Zinkoxyd in sphärolithischer Form aus.

Das Zinkhydroxyd tritt demnach in fünf kristallisierten und einer amorphen Form auf, welch letztere ihrerseits noch sehr verschiedenes Verhalten zeigen kann.

Die Polymorphie ist darauf zurückzuführen, dass die Atome und Atomgruppen, resp. die Ionen bei den verschiedenen Kristallarten der gleichen Substanz verschieden angeordnet sind, dass man also verschiedene Moleküle hat. Sie beruht demnach auf chemischen Unterschieden, und es hat keinen Sinn, bei den festen Substanzen zwischen chemischer Isomerie und physikalischer Polymorphie unterscheiden zu wollen.

Die einzelnen Modifikationen des Zinkhydroxyds werden durch ganz spezifische Reaktionen erhalten; es spielen vor allem Umsetzungen fester Stoffe eine grosse Rolle, die Bildung ist in vielen Fällen eine topochemische. Im Einzelnen ist der Bildungsmechanismus noch nicht aufgeklärt. Es ergibt sich aber, dass die allgemeine Theorie der Kinetik heterogener Systeme nicht ausreicht, sondern dass die spezifische chemische und physikalische Natur des reagierenden festen Stoffes eine massgebende Rolle spielt.

8. Ch. Gränacher (Zürich). — *Zur Kenntnis der Eiweißstoffe.*

Kein Referat eingegangen.

9. H. Erlenmeyer (Basel). — *Über asymmetrische Synthesen.*

Lässt man, unter der Einwirkung eines schon vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch Synthese ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom entstehen so bilden sich hierbei nicht immer gleiche Mengen der beiden möglichen Stereoisomeren, d. h. die Synthese kann asymmetrisch verlaufen. Es war von Interesse festzustellen, ob diese Übertragung der Asymmetrie bei der gleichen Substanz in den verschiedenen Aggregatzuständen gleich gut verläuft. Aus zimmtsaurem Cinchotin konnte durch Bromieren Zimmtsäuredibromid hergestellt werden, sowohl in Chloroformlösung als auch topochemisch im Kristallgitter.

Das isolierte, cinchotinfreie Zimmtsäuredibromid bestand:

1. gewonnen aus der Lösung zu 58,1 % aus *d*-Zimmtsäuredibromid,
2. gewonnen aus Kristallen zu 51,5 % aus *d*-Zimmtsäuredibromid.

Die Bromierung von zimmtsaurem Glucamin ergab Präparate:

1. gewonnen aus Kristallen bestehend zu 51,1 %,
2. gewonnen aus in wässeriger Lösung an aktiver Kohle adsorbiertem Material, bestehend zu 54,3 % aus *d*-Zimmtsäuredibromid.

Der asymmetrische Verlauf bei solchen Synthesen wird erklärt durch verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten, die wiederum durch verschiedene Aktivierungsenergien bedingt sind. Für diese Verschiedenheiten lassen sich die Anschauungen von London über den Aktivierungsvorgang heranziehen, durch die Annahme, dass bei der einen räumlichen Gruppierung durch Resonanz eine stärkere Energieübermittlung stattfindet als bei der anderen.

10. E. Cherbuliez (Genève). — *Sur la chimiothérapie de la tuberculose (cuivre et terres rares).*

A l'instigation et avec la collaboration du Dr Th. Stephani (Montana), l'auteur a abordé le problème de la chimiothérapie de la tuberculose à l'aide de nouvelles combinaisons du cuivre (et des terres rares). En se basant sur l'échec constant résultant de l'emploi de solutions aqueuses renfermant du cuivre, malgré l'action si nette de ce métal sur le bacille de Koch in vitro, l'auteur a cherché à utiliser des combinaisons insolubles dans l'eau mais solubles dans les graisses. Parmi les dérivés expérimentés sur le cobaye, le benzoate de cuivre et le dérivé cuprique de l'aldéhyde di-iodosalicylique ont donnés des résultats très encourageants (survie des animaux traités sur les animaux témoins, état général meilleur et résultats de l'examen autoptique plus favorable chez les premiers, absence de cumulation du métal dans tous les organes examinés); on a constaté d'ailleurs que l'action des différentes combinaisons liposolubles est très variable d'un corps à un autre, même très voisin au point de vue de sa composition chimique. Les terres rares ont pu être appliquées d'une manière analogue sous forme du dérivé didymique de l'aldéhyde di-iodosalicylique. L'application des produits mentionnés à l'homme, tout particulièrement des deux dérivés du cuivre, a été faite par le Dr Stephani à Montana et Mme Dr Cherbuliez-Stephani à Genève; elle a eu des résultats également très encourageants; abaissement de la température, diminution des crachats et de leur taux bacillaire, amélioration des signes stéthoscopiques; et ceci non seulement dans des cas de tbc. pulmonaire, mais aussi p. ex. dans des cas de tbc. rénale ou chirurgicale. L'intérêt de ces travaux, qui sont continués, réside non seulement dans l'effet thérapeutique déjà obtenu, mais encore dans le fait, si important pour une maladie sociale comme la tbc., du prix de revient très bas des produits étudiés.

L'étude de la teneur en cuivre de différents organes a donné en outre des résultats intéressants: le foie chez le nouveau-né (examen qui a été rendu possible grâce à l'obligeance de M. le Prof. Askanazy) semble être particulièrement riche en cuivre; cette constatation suscite des questions quant au rôle du cuivre en général, questions dont l'étude sera poursuivie.

11. G. Woker (Bern). — *a) Über die Peroxydasereaktion gärender Zuckerlösungen und die Natur ihres Trägers* (nach Versuchungen von Dr. Elsa Blum). — *b) Über den Mechanismus der Resynthesen als Folgeerscheinung der aeroben Glykolysen.*

Keine Referate eingegangen.

12. E. Waser (Zürich). — *Eine neue spezifische Reaktion auf Aminosäuren.*

Mit E. Brauchli fand ich vor einiger Zeit die folgende, streng spezifische Reaktion auf α-Aminosäuren jeder Art:

I. Einige Milligramm Substanz oder wenige cm³ Lösung werden mit 3—4 cm³ 10 %iger Sodalösung im Reagensglas zum Kochen erhitzt. Sobald der Kochpunkt erreicht ist, gibt man eine kleine Prise *p*-Nitrobenzoylchlorid hinzu. Bei Anwesenheit von α-Aminokarbonsäuren und nur dann tritt eine dunkelweinrote bis violettblaue Färbung auf, die in der Regel rach wieder verschwindet. Durch sofortiges Abkühlen kann sie etwas länger gehalten werden. Empfindlichkeit 1 : 1000—4000.

Mit H. Sommer wurde eine Modifikation dieser Reaktion gefunden, durch welche die Empfindlichkeit bis auf 1 : 100 000 gesteigert wird:

II. Die zu prüfende Lösung (0,5—1 cm³) versetzt man mit der gleichen Menge Pyridin und einer kleinen Prise *p*-Nitrobenzoylchlorid. Wenn jetzt schon die oben beschriebene Färbung auftritt, so ist verhältnismässig viel α-Aminosäure vorhanden. Tritt in der Kälte keine Färbung auf, so erhitzt man zum Kochen und gibt tropfenweise verdünnte Sodalösung hinzu. α-Aminokarbonsäure kennzeichnen ihre Anwesenheit durch Auftreten der beschriebenen Färbung. Tritt keine Färbung auf, so kann ihre Abwesenheit als erwiesen gelten.

Besonders schön und haltbar ist die Färbung nach folgender Modifikation der Reaktion:

III. Die zur Trockne verdampfte Lösung oder einige Körnchen der zu untersuchenden Substanz werden mit einigen Kriställchen *p*-Nitrobenzoylchlorid durch Annäherung an eine kleine Sparflamme vorsichtig zusammengeschmolzen. Die schwach bräunliche Schmelze wird nach dem Erkalten in 1 cm³ Pyridin gelöst und nun tropfenweise mit Wasser versetzt. In deutlichen Stufen färbt sich die gelblichbraune Pyridinlösung grün, tiefblau, violett und zuletzt rein rot, wenn α-Aminosäuren vorhanden sind. Empfindlichkeit wie bei II.

IV. Die Empfindlichkeit aller drei Modifikationen kann durch die Verwendung von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid noch sehr wesentlich gesteigert werden. Die bei Anwesenheit von α-Aminosäuren auftretende Färbung ist in diesem Falle ein rötliches Braun, das bei Anwendung von Ausführungsform III besonders lange haltbar ist.

V. Falls man nicht im Besitze der erwähnten Säurechloride ist, kann man namentlich die Modifikationen III und IV auch so durchführen, dass man an deren Stelle die *p*-Nitrobenzoesäure; bezw. die 3,5-Dinitrobenzoesäure zusammen mit der ungefähr gleichen Menge Phosphorpentachlorid und der Substanz zusammenschmilzt.

13. M. Duboux et M. Jaccard (Lausanne). — *Influence de la viscosité sur l'inversion du saccharose par les acides.*

Malgré les travaux récents consacrés à l'étude de l'inversion du sucre sous influence des acides, on peut dire que, jusqu'ici, le rôle de la viscosité dans la marche de la réaction n'a pas encore été complètement élucidé. On sait, depuis longtemps déjà, que l'addition de sucre a pour effet d'augmenter notablement la vitesse de réaction dans le cas où le catalyseur est un acide fort. Des expériences plus récentes de Colin et Chaudun ont montré que l'accroissement de la teneur en sucre provoquait au contraire une diminution de vitesse lorsque le catalyseur est un acide faible.

Les recherches que nous avons faites avec HCl 0.5 n. et CH_3COOH 0.125 n. confirment celles des auteurs précédents : par addition de quantités croissantes de sucre (10 à 50 % env.), la constante de vitesse augmente avec le premier acide, tandis qu'elle diminue avec le second. Il va sans dire que la variation de viscosité, qui dépend de la teneur en sucre et non de la nature de l'acide, ne saurait expliquer pourquoi la réaction est accélérée dans un cas et retardée dans l'autre. L'explication doit être recherchée dans le fait que le sucre dissous modifie sensiblement le pouvoir dissociant du dissolvant vis-à-vis de l'acide catalyseur. Par des mesures de forces électromotrices, on a déjà prouvé que l'addition de sucre augmentait davantage l'activité des ions H^+ dans les solutions d'acide chlorhydrique que dans les solutions d'acide acétique. Quoi qu'il en soit, il ne faut pas oublier qu'un acide, fort ou faible, n'est pas complètement dissocié aux concentrations indiquées et que, par conséquent, son état d'équilibre doit être quelque peu modifié dans un sens ou dans l'autre par le changement de milieu résultant de l'adjonction de sucre.

Si cette hypothèse est exacte, on ne doit plus observer de variation de constante de vitesse en effectuant l'inversion avec un acide fort entièrement dissocié, car l'action du sucre est alors insuffisante pour changer l'équilibre de l'acide. C'est en effet ce que nous avons constaté en opérant avec HCl 0.00088 n., en présence de quantités croissantes de saccharose (10 à 60 % env.) : les variations de la constante sont négligeables, ce qui prouve bien que la vitesse de réaction est indépendante de la viscosité du milieu.

Des recherches antérieures de Duboux et Favre, relatives à la décomposition de l'éther diazoacétique par les acides dilués en solution aqueuse, permettent de formuler les mêmes conclusions. La constante de vitesse obtenue avec HNO_3 0.001 n. reste rigoureusement la même lorsqu'on ajoute préalablement du saccharose dans la proportion de 50 %. On a ainsi la preuve que, là aussi, la viscosité est sans influence sur la marche de la réaction.