

# 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): **118 (1937)**

PDF erstellt am: **11.09.2024**

## **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

Samedi, 28 août 1937

Président : Prof. Dr L. RUZICKA (Zurich)

1. E. BRINER et E. PERROTTET (Genève). — *Particularités de l'autoxydation des aldéhydes en présence d'ozone très dilué.*

Les travaux précédents, accomplis sur ce sujet dans le Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de Genève, ont montré que: 1° lorsque de l'air ou de l'oxygène ozoné traversent des systèmes autoxydables comme les aldéhydes ou les sulfites, l'ozone non seulement oxyde directement, mais encore entraîne, mobilise, pour l'oxydation, des molécules d'oxygène qui, en son absence, n'aurait pas réagi; ce phénomène, comme l'autoxydation en général, s'explique par un mécanisme de réactions en chaînes; 2° l'ozone est d'autant plus actif qu'il est plus dilué dans l'oxygène ou dans l'air. C'est ainsi par exemple, qu'en utilisant un réactif aldéhydique approprié, le nombre des molécules d'oxygène mobilisées par une molécule d'ozone est de 760 à la concentration volumétrique en ozone  $10^{-5}$  (1 volume  $O_3$  dans  $10^5$  vol. d'air), de 1800 à la concentration  $10^{-6}$ , de 11,000 à la concentration  $10^{-7}$  et de 27,000 à la concentration  $10^{-8}$ . Ces constatations expliquent que les propriétés oxydantes de l'air puissent être considérablement diminuées dans certains cas, comme les auteurs l'ont montré, après que l'on a enlevé par un chauffage suffisant, la majeure partie de l'ozone que l'air renferme et qui cependant s'y trouve à une concentration très faible (ordre de grandeur  $10^{-8}$ ).

Les auteurs ont précisément cherché à appliquer à l'analyse de l'ozone dans l'air l'action amplificatrice qui résulte de l'intervention de chaînes de réaction amorcées par l'ozone. Pour arriver à des résultats convenables, il faut naturellement se placer dans des conditions aussi reproductibles que possibles. Dans la méthode d'analyse qu'ils proposent, qui est basée sur l'emploi d'un réactif aldéhydique contenant un peu de peracide, les auteurs ont trouvé les valeurs suivantes pour la concentration de l'ozone dans l'air, en différents endroits et à différentes altitudes :

Altitude	400 mètres	(Genève)	concentration	$0,7 \cdot 10^{-8}$
"	2000	" (Rochers-de-Naye)	"	$2,2 \cdot 10^{-8}$
"	3200	" (Gornergrat)	"	$3,4 \cdot 10^{-8}$

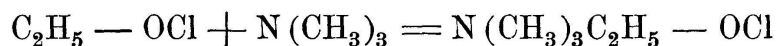
Ces valeurs sont du même ordre que celles qui sont données dans la littérature et qui ont été établies en mesurant l'absorption ultraviolette de l'air dans la région 2600 Å, où l'ozone possède une bande particulièrement forte.

**2. EMILE CHERBULIEZ et J.-P. JACOB (Genève).** — *Sur l'action de l'hypochlorite d'éthyle sur une base tertiaire.*

Les éthers-sels de l'acide hypochloreux réagissent avec les bases primaires et secondaires en les transformant en produits d'oxydation ou de substitution. En d'autres termes, l'action des éthers hypochloreux s'apparente dans ces cas à celle de l'acide libre.

En faisant agir sur une solution étherée ou toluénique refroidie de triéthylamine l'hypochlorite d'éthyle en solution dans du toluène, nous avons constaté la formation presque immédiate d'un produit solide qui présente toutes les réactions d'un sel de l'acide hypochloreux (mêlé à des chlorures).

La réaction la plus simple conduisant à la formation d'un sel hypochloreux dans ces conditions est l'addition de l'éther-sel à la base avec formation d'un sel quaternaire, selon l'équation :



On constate en effet la présence d'une certaine proportion d'azote quaternaire dans le produit obtenu.

L'alcoylation d'une base par addition d'un éther-sel d'oxyacide est observée dans nombre de cas. Ce qui est intéressant, c'est de constater la facilité et la rapidité avec laquelle l'éther hypochloreux donne naissance à cette réaction en solution très diluée et à basse température. Cela constitue d'ailleurs une possibilité d'obtenir facilement un sel hypochloreux à l'état solide.

Le produit d'addition de la base et de l'éther une fois formé, on se trouve en présence d'un sel hypochloreux; ce sel est dissociable en amine et en acide lorsqu'il s'agit d'un sel ammonium secondaire ou tertiaire, ce qui explique l'action oxydante très rapide qu'exerce l'hypochlorite d'éthyle sur les bases organiques primaires et secondaires. Seules les bases tertiaires pourront donner lieu à la formation de sels quaternaires, suffisamment stables pour pouvoir être isolés facilement. Le précipité de sels hypochloreux obtenu dans le cas que nous avons examiné se décompose du reste au bout de quelques jours comme le dénote le dégagement lent de chlore et la disparition des propriétés oxydantes.

**3. FRITZ FICHTER und RUDOLF RUEGG (Basel).** — *Elektrochemische Aktivierung der Salpetersäure.*

Bei Mischelektrolysen von Propionaten, Butyraten, Valerianaten oder Capronaten mit anorganischen Salzen nehmen die Nitrate eine Sonderstellung ein, indem die Salpetersäure an der Anode eine „Akti-

vierung“ erfährt; sie wird dadurch befähigt, Alkyl-nitrate und Glykoldinitrate zu bilden, die sich teilweise vom Kohlenwasserstoffrest der Fettsäure ableiten, teilweise aber als synthetische Produkte eine verdoppelte oder verdreifachte Kohlenstoffatomzahl aufweisen. Es handelt sich bei diesen Mischelektrolysen um eine ganz besondere Fähigkeit der Salpetersäure, denn Mischelektrolysen von Salzen der oben genannten Fettsäuren mit Chloriden oder mit Bromiden ergeben keinerlei entsprechende Alkylhalogenide oder Alkendihalogenide oder gar synthetische Produkte, entgegen älteren unrichtigen Behauptungen in der Literatur. Für die Bildung der Alkyl-nitrate sind die nach der Hofer- und Moestschen Reaktion entstehenden Alkohole verantwortlich. Dass durch Elektrolyse von Fettsäuren allein auch höhere Alkohole mit vervielfachter Kohlenstoffatomzahl auftreten können, wird am Beispiel der Capronsäure bewiesen. Wahrscheinlich begünstigt die aktivierte Salpetersäure derartige Synthesen. Für die Bildung der einfachen und der synthetischen Glykoldinitrate kommt die Einwirkung der aktivierten Salpetersäure auf die bei der Elektrolyse entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Betracht, denn nach gleichzeitig veröffentlichten Versuchen von *Öhman* in Gyttorp (Schweden) lassen sich durch Einleiten von fertigem Äthylen in elektrolysierte Salpetersäure Äthylenglykol-dinitrat und Tetramethylenglykol-dinitrat erzeugen, genau wie durch Elektrolyse einer Mischung von Propionat (als Äthylenlieferant) und Nitrat.

4. H. E. FIERZ, W. JADASSOHN und W. G. STOLL (Zürich). — *Azofarbstoffe und Immunbiologie. Aufhebung anaphylaktischer Azoproteinüberempfindlichkeit durch p-Phenylarsin-Azofarbstoffe.*

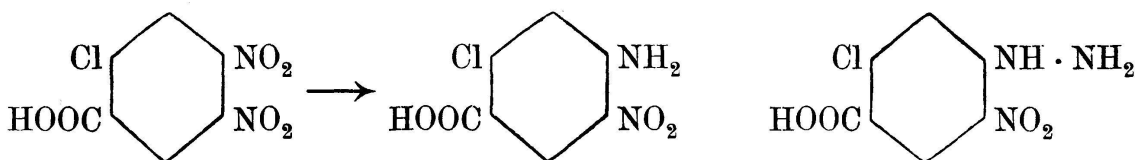
In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen, die man als „Azoproteine“ bezeichnet, tatsächlich Azoverbindungen darstellen und nicht etwa Chinonhydrazone, oder Diazoamidverbindungen. Dies gelang dadurch, dass Azofarbstoffe zur Verwendung kamen, bei denen eine Umlagerung in die isomeren Formen ausgeschlossen ist. Ferner wurde gezeigt, dass in den Azofarbstoffen aus p-Amidophenylarsinsäuren, welche in alkalischem Medium stehen gelassen wurden, nur die Azoform vorliegt. Die isomere Chinonhydrazonform ist nicht vorhanden, was dadurch bewiesen wird, dass diese keinerlei „neutralisierende“ Wirkungen hervorruft.

Es ist hiermit das erste Mal gelungen, zu zeigen, dass das Hapten, welches mit der sogen. Eiweißschiene verbunden ist, tatsächlich die Azoform und keine andere aufweist, und dass die beobachteten biologischen Vorgänge dieser Atomgruppierung zuzuschreiben sind. Man hat also eine Verbindung in Händen, welche die anaphylaktische Überempfindlichkeit mit Sicherheit aufhebt, so dass in diesem Falle eine Neutralisierung mit einer Azoverbindung erzielt wird, deren eine Komponente, nämlich das Hapten, konstitutiv genau bekannt ist.

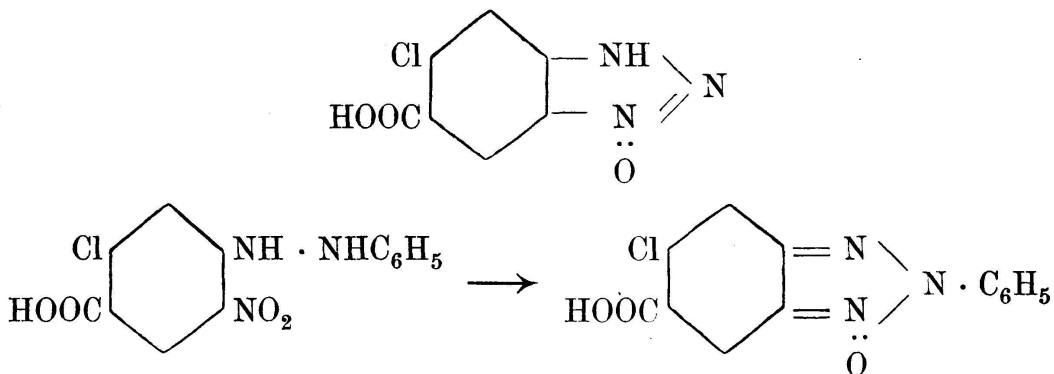
Die Arbeit ist in den „*Helvetica Chimica Acta*“, Heft V, Bd. XX, 1937, S. 1059 erschienen.

5. HENRI GOLDSTEIN et WALTER GLAUSER (Lausanne). — *Nouvelle contribution à l'étude de l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque*.

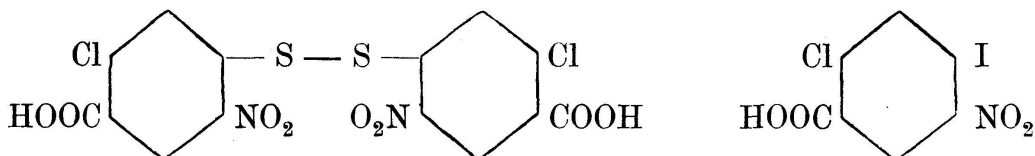
Sous l'action de l'ammoniaque, l'acide 4,5-dinitro-2-chloro-benzoïque<sup>1</sup> se transforme en acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque; d'une façon analogue, l'action de l'hydrazine conduit au dérivé hydrazinique correspondant.



En traitant le dérivé hydrazinique par la soude diluée, on obtient un composé triazolique. On réalise une synthèse analogue en traitant l'acide dinitré par la phénylhydrazine, puis par la soude diluée.



Sous l'action du disulfure de sodium, l'acide dinitré donne un dérivé du disulfure de phényle. D'autre part, l'acide 5-nitro-4-amino-2-chloro-benzoïque peut être transformé, par voie diazoïque, en acide 5-nitro-4-iodo-2-chloro-benzoïque.



6. KURT H. MEYER (Genf). — *Native Zellulose und Hydrat-Zellulose*.

Wenn man Zellulose aus ihrer Alkaliverbindung in Freiheit setzt (merzerisiert) oder aus Viskoselösung oder Lösungen in Kupferoxydammoniak ausfällt oder endlich die Knechtsche Verbindung zersetzt, so vereinigen sich die Zelluloseketten zu einem anderen Raumgitter als dem der nativen Zellulose. Man bezeichnet diese Kristallform als Hydrat-Zellulose, obwohl es sich nicht um ein Hydrat, sondern um eine Form von der gleichen Zusammensetzung wie Zellulose handelt. Für native Zellulose gilt:

$$a = 8.35 \text{ \AA}, \quad b = 10.3 \text{ \AA}, \quad c = 7.9 \text{ \AA}, \quad \beta = 84^\circ.$$

<sup>1</sup> Actes de la Soc. Helv. des Sc. nat., Zurich 1934, p. 303.

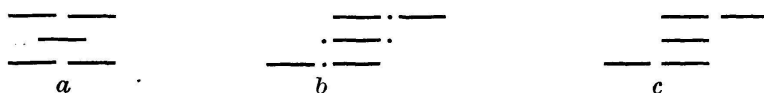
Für die Hydrat-Zellulose gilt:

$$a = 8.14 \text{ A}, \quad b = 10.3 \text{ A}, \quad c = 9.14 \text{ A}, \quad \alpha = 62^\circ.$$

Während also der Schnitt durch den Elementarkörper quer zur Faserachse bei nativer Zellulose annähernd ein Rechteck darstellt, ist dieses Rechteck in der merzerisierten Form zu einem spitzeren Parallelogramm deformiert. Die Zelluloseketten sind entlang der Ebene der Glukoseringe aneinander verschoben.

Da es sich um zwei Formen des gleichen Körpers handelt, erhebt sich die Frage, welche der beiden Formen die stabile ist. Man hat mehrfach die Vermutung ausgesprochen, dass die Hydrat-Zellulose die stabile sei, da sie fast regelmässig bei Bildung von Zellulose aus ihren Verbindungen entsteht. Herr Badenhuizen und ich haben gefunden, dass bei Temperaturen von  $150^\circ$ — $250^\circ$  Hydrat-Zellulose in native Zellulose übergeht, wenn man geeignete Bedingungen wählt. In diesem Temperaturbereich ist also jedenfalls die native Zellulose die stabile, die Hydrat-Zellulose die instabile Form. Es ist nun bekannt, dass, wenn man die Zersetzung der Verbindungen etwas oberhalb Zimmertemperatur, z. B. bei  $80^\circ$ , vornimmt, ebenfalls native Zellulose gebildet wird. Dies spricht nach meiner Ansicht dafür, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur die native Zellulose stabil ist.

Man kann sich nun fragen, warum aus den erwähnten Verbindungen Hydrat-Zellulose entsteht. Zur Erklärung muss man den Bau dieser Verbindungen betrachten. Es zeigt sich bei einer Reihe der in Frage kommenden Verbindungen, dass in ihnen die Identitätsperiode entlang der Faserachse die gleiche ist wie bei Zellulose. Der Querschnitt bildet, ebenso wie bei Hydrat-Zellulose, ein spitzwinkliges Parallelogramm. Die Zelluloseketten sind in der Richtung senkrecht zu den Ringebenen nicht weiter voneinander entfernt als in der Zellulose. Sie sind dagegen in der  $a$ -Richtung (parallel zur Ringebene) auseinandergeschoben, was man daran erkennt, dass die  $a$ -Achse beträchtlich verlängert ist. Die Reagenzien müssen sich also wohl zwischen die Hydroxylgruppen des 6-Kohlenstoffatoms und die benachbarten Hydroxylgruppen der nächsten Kette eingeschoben haben, wobei gleichzeitig eine Verschiebung der Kettscharen zueinander entlang der  $a$ -Achse eingetreten ist. Wird nun auf irgendeine Weise das eingedrungene Reagens entfernt, so schliessen sich die Löcher und die Ketten rücken wieder zusammen, aber die Verschiebung der beiden Systeme von Kettscharen bleibt bestehen, so dass die Form der Hydrat-Zellulose zunächst entsteht. Nimmt man die Zersetzung bei etwas höherer Temperatur vor, so wird im Moment der allgemeinen Unordnung des Gitters auch diese Verschiebung rückgängig gemacht und es entsteht native Zellulose. In dem folgenden Schema bedeuten die Striche Schnitte durch die Glukoseringe quer zur Faserachse, die Punkte ein eingedrungenes Reagens.  $a$  entspricht der nativen,  $b$  einer Additionsverbindung,  $c$  der Hydrat-Zellulose.



7. HANS MOSIMANN (Bern). — Säurebindungsvermögen und Viskositätsverhalten von Gelatine.

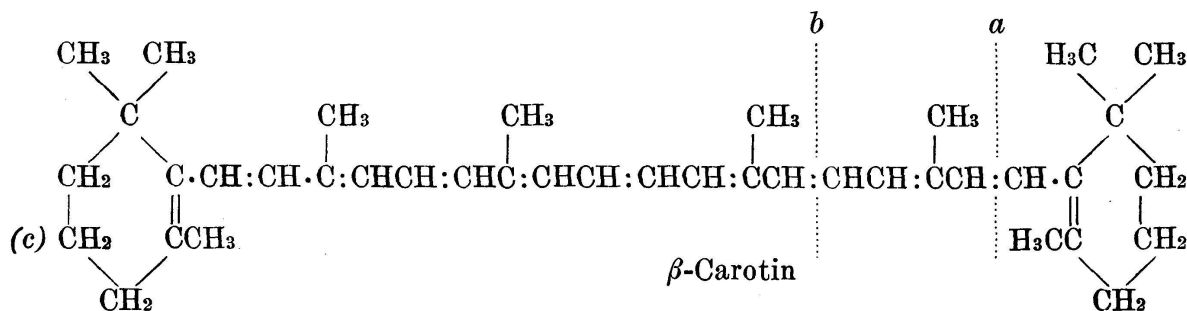
Hydrolytisch abgebautes Gelatinesol lässt sich durch Zugabe von Alkohol fraktionieren. Die Säurebindung der elektrodialysierten Fraktionen pro Gramm Trockensubstanz nimmt mit zunehmender Molekülgrösse ab. Die Säurebindung nicht abgebauter elektrodialysierter Gelatine ist gleich gross wie die einer mittleren Fraktion abgebauter Gelatine; d. h. die unabgebaute Gelatine enthält sehr viel niedermolekulare Produkte, die den Wert der Säurebindung weitgehend bestimmen. Eine auf anderem Weg aus nicht abgebauter Gelatine gewonnene Fraktion, die schon in ganz kleiner Konzentration in Wasser Gele bildet, hat ein kleineres Säurebindungsvermögen als jede andere Fraktion. Die Grösse der Moleküle bedingt folglich die Gelbildung.

Die Untersuchung des Viskositätsverhaltens in 4n Harnstofflösung, 1n Thioharnstofflösung und Formamid und bei verschiedener Temperatur zeigt, dass diese Lösungen Partikel stabiler Molekülgrösse enthalten müssen. Es werden die Makromoleküle selbst sein. In Wasser erfolgt Aggregation der Partikel zu Mizellen. Sie erfolgt bei um so kleinerer Konzentration, je höher molekular die Substanz und je tiefer die Temperatur. Die Mizellbildung bewirkt Trübung der Lösungen.

Die Fraktionen zeigen auch  $P_h$  Abhängigkeit der Viskosität. Minimum der Viskosität am isoelektrischen Punkt, Maxima bei  $P_h$  3 und 7. Die Abhängigkeit verschwindet bei genügendem Salzzusatz. Der Viskositätsunterschied zwischen Minimum und Maximum ist eine Funktion der Molekülgrösse; er ist um so ausgeprägter, je höhermolekular die Fraktion. Als Ursache für die  $P_h$  Abhängigkeit wird angeführt: Elektrostatische Wirkung gleichnamig geladener Teilchen. Sie kann durch Gegenionen aufgehoben werden. Die Wirkung wird grösser, wenn die Teilchen länglich sind. Da bei höhermolekularer Fraktion stärker ausgeprägtes Maximum entsteht, muss sie längere Teilchen enthalten.

8. PAUL KARRER und U. SOLMSEN (Zürich). — Stufenweiser Abbau der Carotinoide. Konfiguration von Polyenen.

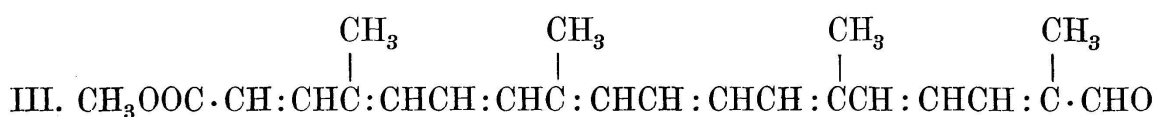
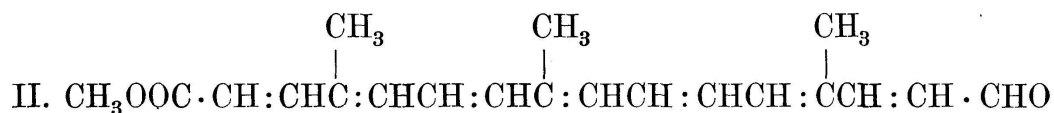
Durch gemässigte Kaliumpermanganatoxydation ist es möglich, aus  $\beta$ -Carotin 2 Dialdehyde,  $\beta$ -Carotinal und  $\beta$ -Apocarotinal



zu gewinnen, von denen das erstere durch Oxydation des  $\beta$ -Carotins bei  $a$ , letzteres durch Spaltung bei  $b$  entsteht.

Oxydiert man Zeaxanthin in analoger Weise, so bildet sich ein dem  $\beta$ -Carotinal entsprechend gebauter Aldehyd mit OH-Gruppe in *c*; die Verbindung ist identisch mit dem von Zechmeister in Orangen entdeckten Citraurin.

Durch Oxydation von labilem und stabilem Bixinmethylester mit  $\text{KMnO}_4$  wurden die Aldehyde I, II und III erhalten



Die Spaltstücke III, die aus labilem und stabilem Bixin entstehen, sind cis-trans-isomer, die Spaltstücke I dagegen identisch. Die Identität oder Verschiedenheit der Spaltstücke II ist noch in Prüfung. Diese bisherigen Ergebnisse beweisen, dass sich die beiden geometrischen Isomeren stabiles und labiles Bixin entweder durch Konfigurationsänderung an der zweitletzten oder drittletzten Doppelbindung unterscheiden.

**9. D. PORRET et E. RABINOWITCH (Londres). — *Quelques propriétés de la Chlorophylle.***

Les solutions de chlorophylle sont peu à peu décolorées par la lumière. Cette décoloration doit être attribuée à une oxydation photochimique par l'oxygène dissous. Le rendement quantique de cette réaction est indépendant de la concentration de l'oxygène dans un très grand intervalle de celle-ci et égale à  $10^{-6}$  en solution méthylique.

Quand l'oxygène est soigneusement éliminé de la solution, cette action disparaît complètement, mais à sa place apparaît une décoloration parfaitement réversible. Une intensité lumineuse correspondant à l'absorption de 10 quanta de lumière rouge par molécule et par seconde produit une diminution du coefficient d'extinction de 1 %, pour la bande rouge du spectre, dans une solution de chlorophylle contenant  $10^{-6}$  mol.-gr. par litre d'alcool méthylique. Le coefficient d'extinction reprend sa valeur primitive dès qu'on interrompt l'éclairage. L'effet est très rapide dans les deux sens. La durée de vie moyenne des molécules décolorées est de  $10^{-3}$  secondes environ, de sorte que le rendement quantique ne doit pas être très différent de l'unité. En présence d'une quantité minime d'acide formique, l'effet est beaucoup plus grand — il atteint jusqu'à 60 % — et aussi beaucoup plus lent. Ceci est peut-être intéressant en ce qui concerne l'absorption du gaz carbonique par les plantes, car l'acide formique est probablement un produit interméd-



diaire dans la réduction de ce corps. Une quantité très faible d'oxygène fait disparaître le phénomène complètement.

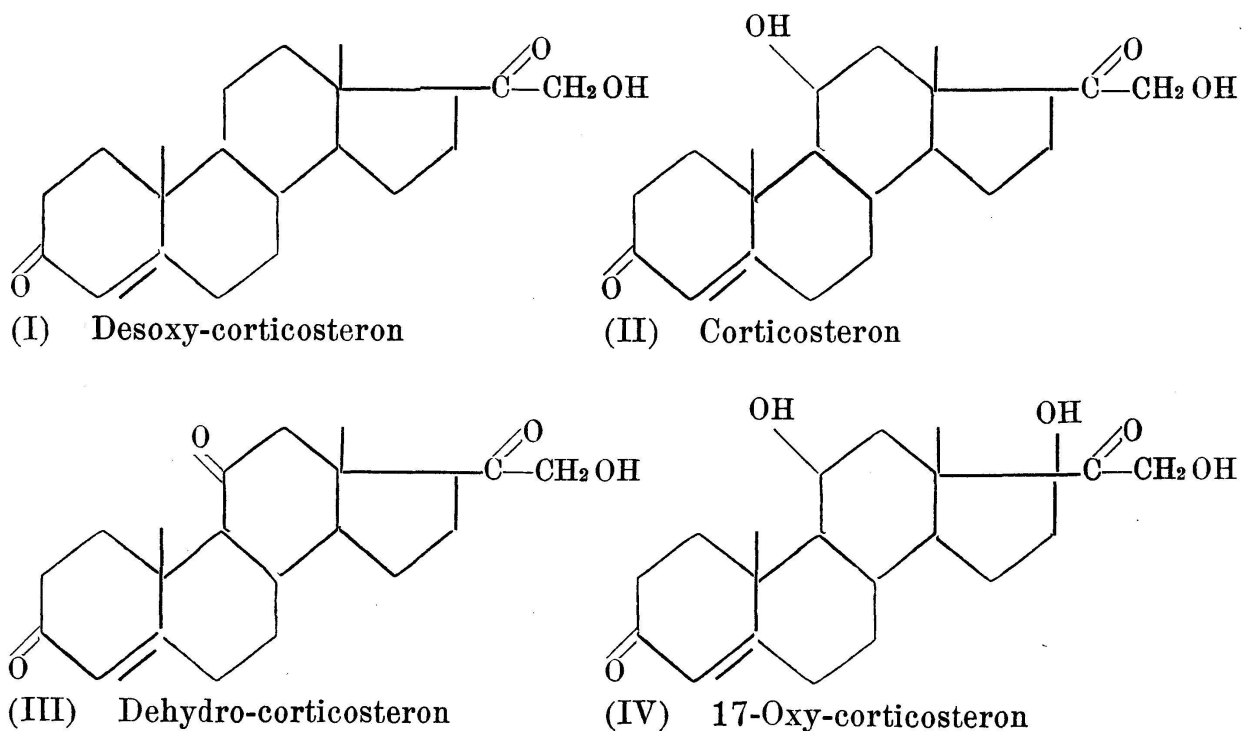
La quantité de substance décolorée est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. On a donc très probablement à faire à une dissociation réversible de la molécule de chlorophylle, vraisemblablement en „déhydrochlorophylle“ et en un atome d'hydrogène. L'action de l'acide formique doit probablement s'expliquer par la formation d'une combinaison peu stable avec les atomes d'hydrogène. Celle de l'oxygène peut aussi s'expliquer par la formation d'un complexe qui ne se dissocierait pas sous l'action de la lumière ou par une désactivation par chocs des molécules actives de chlorophylle avant qu'elles aient le temps de se dissocier.

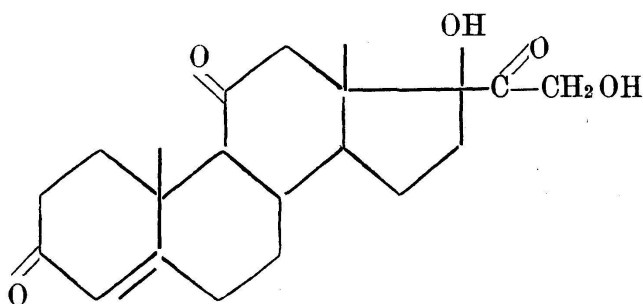
D'après Rabinowitch et Weiss (*Nature*, 138, 1098 [1936]), la chlorophylle peut être oxydée par différents oxydants et la réaction est réversible. Ce phénomène n'est peut-être pas sans relations avec celui que nous venons de décrire.

D'après Fischer (*Mikrochemie*, Molisch-Festschrift, 95 [1936]), l'atome d'hydrogène le plus mobile, dans la molécule de la chlorophylle, est celui qui est fixé sur l'atome de carbone 10; cependant, si la dissociation affecte cet atome, elle ne devrait pas, semble-t-il, affecter sensiblement la couleur. On peut se demander si un ou deux atomes d'hydrogènes ne sont pas en rapport plus direct avec l'atome de magnésium.

**10. TADEUS REICHSTEIN (Zürich).** — *Zur Kenntnis des Nebennieren-Rindenhormons.*

Es sind bis heute die folgenden fünf Substanzen bekannt, denen Cortinwirksamkeit zukommt:





(V) 17-Oxy-dehydro-corticosteron

(I) ist mit Hilfe synthetischer Methoden aus Stigmasterin und Cholesterin hergestellt worden, seine Konstitution ist sicher. (II)—(V) sind aus Nebennierenextrakten isoliert worden. Die Konstitutionen von (IV) und (V) sind weitgehend gesichert, diejenigen von (II) und (III) sind zur Hauptsache aus Analogieschlüssen abgeleitet, sie dürften aber durch weitere Untersuchungen leicht bewiesen werden. Die höchste Aktivität besitzen (I) und (II). (Im Rattentest auf Adynamie sind zirka 0,8 mg pro Tag und Ratte notwendig.) Es ist wahrscheinlich, dass die Nebenniere noch mindestens einen weiteren Stoff produziert, der noch aktiver ist oder die Wirkung der obengenannten steigert.

Das Ergebnis erlaubt, sich ein erstes Bild über den *Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Cortinwirksamkeit* zu machen. Sämtliche fünf Substanzen sind Derivate des Progesterons, die aber mindestens eine Hydroxylgruppe in 21-Stellung tragen. Diese ist offenbar wichtig, denn Progesteron selbst zeigt keine Cortinwirksamkeit. Ebenso ist die Doppelbindung in 4-Stellung wichtig, denn die Wirksamkeit geht durch die Hydrierung derselben verloren. Auffallend ist der relativ geringe Einfluss der Substitution mit Sauerstoff in 11- und 17-Stellung. Möglicherweise wird sich aber die Wichtigkeit der dort befindlichen Gruppen bei genaueren physiologischen Untersuchungen doch noch erweisen. Desoxycorticosteron ist die einfachste Verbindung, die heute bekannt ist und die Cortinwirksamkeit besitzt; vielleicht ist eine weitere Vereinfachung des Moleküls überhaupt nicht mehr möglich, ohne die Wirksamkeit aufzuheben.

Diese Resultate erlauben es, Spekulationen über den *möglichen biochemischen Mechanismus* anzustellen, in den diese Hormone in vivo eingreifen. Die chemisch aktivste Gruppe ist die Ketolgruppe (-CO-CH<sub>2</sub>OH). Langenbeck und Mitarbeiter fanden, dass mit Hilfe von Ketolen die Wirkungen von Esterasen modellmässig nachgeahmt werden können. Nach der Theorie von Verzár greift das Rindenhormon irgendwo in den Prozess vieler Phosphorylierungen im Organismus ein. Die Phosphorylierung ist chemisch ein Spezialfall einer Veresterung. Es ist zwar noch nicht nachgewiesen, dass Ketole auch in diesem Spezialfall als Katalysatoren zu wirken vermögen. Trotzdem soll als Anregung für Versuche schon hier auf diese Möglichkeit hingewiesen werden. Danach könnte das Cortin als besonderer Phosphatüberträger wirken, dadurch, dass es an der 21-ständigen Hydroxylgruppe besonders leicht Phosphorsäure aufnimmt und wieder abgibt.

11. M. STOLL und A. ROUVÉ (Genève). — *Über die Bildung normaler Ketten bei der Kondensation von gesättigten Aldehyden.*

Seit Lieben hatte man angenommen, dass die Kondensation von gesättigten Aldehyden stets zu ungesättigten Aldehyden mit verzweigter Kette führen müsse. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Annahme nur zum Teil richtig ist. Kondensiert man nämlich Undecylaldehyd mit Acetaldehyd, so erhält man neben dem Aldehyd mit verzweigter Kette stets auch den  $\alpha$ - $\beta$  Tridecylaldehyd. Verwendet man statt Acetaldehyd Crotonaldehyd, so erhält man neben  $\alpha$ -Nonyl-hexadienal auch den normalen Aldehyd, nämlich das 2,4-Pentadecadienal. Das Verhältnis, Aldehyd mit verzweigter Kette zu Aldehyd mit normaler Kette, beträgt etwa 4 zu 1. Die Trennung der beiden Isomeren geschieht durch Behandlung des Isomeregemisches mit Natriumbisulfidlösung, wobei nur der Aldehyd mit gerader Kette in Reaktion tritt. Die Konstitution der obigen Aldehyde wurde durch Überführung in die entsprechenden gesättigten Alkohole sichergestellt.

12. PETER v. TAVEL (Bern). — *Ultrazentrifugale Messungen an Methylcelluloselösungen.*

Burgers in Delft hat, ausgehend von Arbeiten von Eisenschitz und Kuhn, Formeln aufgestellt, die gestatten, aus der spezifischen Viskosität oder der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge die Länge und Dicke von Kolloidteilchen zu berechnen. Er setzt hierbei voraus, dass das hydrodynamisch wirksame Volumen gleich dem Molekülvolumen sei und dass die Partikel Rotationsellipsoide darstellen. Diese Ableitungen werden demnächst in den Mitteilungen des Komitees für Viskositätsstudien der Akademie der Wissenschaften in Amsterdam publiziert.

Die Anwendung der Formeln führt bei Polystyrolen zu Widersprüchen. Die Viskosität deutet auf gestreckte, während die Sedimentationsgeschwindigkeit auf geknäuelte Fadenmoleküle hinweist. Die schlechte Brauchbarkeit der Gleichungen rührt vermutlich daher, dass die Teilchen gleich dick wie die Lösungsmittelmoleküle sind. Um diese Frage abzuklären, wurden unter der Leitung von Prof. Signer 3 Fraktionen von Methylzellulosen mit der Ultrazentrifuge untersucht. Ein Methylzellulosemolekül ist etwa 2—3mal dicker als ein Wassermolekül.

In der Sedimentationsgleichgewichts-Zentrifuge wurde das Teilchengewicht bestimmt (Tabelle Spalte 1).

Die Sedimentationsgeschwindigkeit (Spalte 2) war 1. für alle Fraktionen nahezu gleich, 2. weitgehend unabhängig von der Konzentration, 3. sehr klein verglichen mit derjenigen kugeligter Teilchen. Qualitativ deutet dieses Verhalten auf langgestreckte Partikel.

Aus der spezifischen Viskosität wurde nach Burgers Länge und Dicke der Teilchen berechnet. Die Werte sind in den Spalten 3 und 4 angegeben. Mit diesen Grössen wurden ebenfalls nach Burgers die Sedimentationsgeschwindigkeiten ermittelt (Spalte 5). Die Werte stimmen gut mit den beobachteten überein.

Die Länge wurde weiterhin mit derjenigen verglichen, die ein Molekül vom Gewicht 38100 bzw. 24300 und 14100 im Kristall haben müsste (Spalte 6).

Theorie und Experiment lassen sich gut vereinbaren, wenn angenommen wird, dass die Teilchen die Moleküle selbst sind. Starke Knäuelung liegt nicht vor, eine allfällige Solvatation wäre gering.

Frak.	1 Teilchen- Gewicht	2 Sed. Gesch. beob. · 10 <sup>13</sup> cmsec <sup>-1</sup>	3 Länge aus der spez. Viskosität in Å	4 Dicke in Å	5 Sed. Gesch. ber. · 10 <sup>13</sup> cmsec <sup>-1</sup>	6 Länge aus Röntg. in Å
I	38100	0,89	1190	8,6	0,86	1040
II	24300	0,79	870	7,9	0,75	670
III	14100	0,83	560	7,3	0,71	410

**13. A.-J.-A. VAN DER WYK (Genève).** — *Sur la constitution de la glace et de l'eau.*

La plupart des propriétés de l'eau paraissent anormales si on les compare à celles d'autres liquides. Le fait que l'eau solide a une densité inférieure à celle de la phase liquide est, même qualitativement, une anomalie extrêmement rare: plus rare encore est l'existence, chez un liquide, d'un maximum de la densité en fonction de la température.

Plusieurs auteurs ont énoncé l'hypothèse d'une polymérisation partielle de l'eau: cependant les conclusions des théories avancées depuis une trentaine d'années ne sont pas très concordantes. Les variations de la densité, particulièrement caractéristiques, n'ont pas trouvé d'explication satisfaisante. D'autre part les recherches röntgénographiques plus récentes paraissent ne pas apporter un appui à l'hypothèse de la polymérisation.

Les travaux de Bragg et de Barness ont fait connaître la structure de l'eau solide: on peut la décrire, d'après ces auteurs, comme la variante hexagonale du réseau du diamant. Cette description, géométriquement exacte, ne tient pas compte de la dynamique du réseau. Chaque oxygène possède un seul voisin immédiat dans la direction de l'axe hexagonal, qui n'est donc pas équivalent aux trois autres voisins. Le réseau (et aussi le groupe spatial) admet des dynades (= molécules cristallographiques) de composition H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Le réseau formé par le centre des dynades n'est autre que le réseau hexagonal à densité maximum (ex. Mg.); comme l'avaient déjà supposé Dennison et Langmuir, le réseau de la glace se présente comme une juxtaposition de sphères H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (nombre de coordination 12), de diamètre 4,535 Å. Le diamètre de la molécule H<sub>2</sub>O (2,78 Å) qui résulte du travail de Barness, correspond ainsi au nombre de coordination 1. A l'aide de la théorie de Zachariasen, on calcule les diamètres des deux molécules H<sub>2</sub>O et H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> pour les autres nombres de coordination.

Nous faisons l'hypothèse que l'eau est constituée par un mélange de ces deux espèces moléculaires dans un rapport qui varie avec la température. Admettant une structure quasi-cristalline du liquide, nous avons cherché, pour différentes valeurs de ce rapport, les arrangements cubiques dont la densité est maximum, en tenant compte des variations des diamètres moléculaires avec le nombre de coordination. On trouve alors que la densité d'un arrangement  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{H}_4\text{O}_2$ , correspondant à une structure du type  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ , est la plus grande de toutes et égale à 1,006. Les autres compositions (p. ex.  $1\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{H}_4\text{O}_2$  et  $3\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{H}_4\text{O}_2$ ) correspondant respectivement à des températures plus basses et plus hautes, ne peuvent pas fournir une densité aussi élevée. La densité de l'eau et sa variation avec T se retrouvent ainsi.

En considérant l'eau comme une poudre de cristaux extrêmement petits (10—15 Å), on peut calculer les figures de diffraction des rayons X, correspondant aux différentes structures. La répartition angulaire de l'intensité, ainsi calculée, correspond bien à celle qu'observa e. a. H.-H. Meyer en étudiant l'eau à différentes températures. Le maximum de l'intensité calculé coïncide à  $1^\circ$  près avec l'expérience et le déplacement de ce maximum vers des angles plus grands, lorsque la température s'élève (caractéristique de l'eau) se retrouve également.

La connaissance seule de la structure de la glace permet ainsi de prévoir les propriétés les plus caractéristiques de l'eau, sans recourir à des hypothèses particulières, ce qui constitue un avantage par rapport à la théorie récemment proposée par Bernal et Fowler.