

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): **129 (1949)**

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 et dimanche, les 3 et 4 septembre 1949

Président: Prof. W. KUHN (Bâle)

Secrétaire: Dr FRANZ GRÜN (Bâle)

1. H. GOLDSTEIN, A. TARDENT, M. URVATER et R. JAUNIN (Lausanne).
— *Sur les acides méthyl-2-, fluoro-2- et amino-2-dinitro-4,5-benzoïques.*
— Pas reçu de manuscrit.

2. C.-G. ALBERTI, B. CAMERINO und L. MAMOLI (Milano). — *Ein neues Provitamin D: das $\Delta^{5,7}$ -Nor-cholesten-3 β -ol.* — Kein Manuskript erhalten.

3. WALTER LOTMAR (Aarau). — *Interferometeranordnungen für Mikro-Elektrophorese.*

Die Empfindlichkeit des von Labhart und Staub¹ eingeführten interferometrischen Elektrophoreseverfahrens läßt sich dadurch verdoppeln, daß statt der Anordnung von Jamin eine andere benützt wird, bei welcher das Licht die Zelle zweimal durchsetzt. Es werden hierfür geeignete Interferometeranordnungen beschrieben, welche im Gegensatz zu derjenigen von Michelson nicht justierempfindlich sind. Bei der einfachsten derselben werden die beiden Teilbündel durch Reflexion an den Flächen einer schrägstehenden Planplatte erzeugt, hierauf an der Vorder- und Rückseite der als Planplatte ausgebildeten Zelle senkrecht reflektiert und durch die erste Platte wieder superponiert. Die Apparatur läßt sich dabei so ausbilden, daß die Zelle an eine Außenwand und in bequemen Abstand vom Beobachtungseinblick zu liegen kommt. Mit Hilfe einer Spezialzelle können auch Diffusionsmessungen durchgeführt werden.

¹ Helv. Chim. Acta 30, 1954 (1947).

4. KARL MIESCHER (Basel). — *Die Entwicklung der Farbkreis-
metrik seit Newton und Goethe.*

Der « natürliche » Farbkreis von 24 Stufen, wie er insbesondere vom Vortragenden experimentell entwickelt wurde, enthält 4 ausgezeichnete Punkte: Gelb, Rot, Blau, Grün, und dazwischen 4 Mittelfarben: Orange, Violett, Türkis und Grüngelb. Jede dieser 8 « Hauptfarben » ist durch 3 Varianten im vollkommen symmetrischen Kreise enthalten. Komplementär- sowie Kontrastfarben liegen aber im allgemeinen darin nicht auf Kreisdurchmessern. Die Farbstufen sind durch Aufnahme der Remissionskurven und Ermittlung der trichromatischen Koordinaten untermauert.

Der erste Farbkreis geht auf *Newton* zurück (Optik, 1704). In Anlehnung an die Tonleiter unterschied er 7 Farben und erkannte das Fehlen der Purpurtöne im Spektrum.

Goethe (Farbenlehre, 1810) bediente sich erstmalig der Empfindungsanalyse. Sie führte ihn zu den beiden Gegensatzpaaren Gelb (zunächst dem Licht) und Blau (zunächst der Finsternis) sowie Grün und Rot (= Purpur). Ergänzend traten Versuche mit Kontrastfarben sowie « physischen » Farben (trübe Mittel, Prisma) hinzu, die ihm eine Sechserteilung nahelegten (Gelb fordert Violett, Blau Orange, Grün Purpur). Die heutige genauere Analyse ergibt aber, daß sich Goethes Teilungsprinzipien nicht genau überdecken.

Helmholtz ist die Unterscheidung zwischen subtraktiver und additiver Farbmischung zu verdanken (1852). Danach ist Grün keine Mischfarbe von Gelb und Blau.

Goethes Empfindungsanalyse wurde durch *Hering* erneut aufgenommen. Er unterscheidet scharf zwischen Farbe als psychischem Phänomen, physikalischer Strahlung und physiologischen Vorgängen. Er ermittelte die 4 « Urfarben » und schuf den ersten symmetrischen Farbkreis (« Lehre vom Lichtsinn », 1904), allerdings ohne genauere metrische Unterteilung. Einen ähnlichen Kreis zeigt *Pohl* in seinem « Lehrbuch der Optik ».

Eine eigentliche Farbkreismetrik unternahmen im ersten Viertel dieses Jahrhunderts *Wilhelm Ostwald* in Deutschland sowie *Munsell* in den USA. Beide stützten sich auf das Kompensationsfarbenprinzip, gehen aber damit der für das leichtere Verständnis der Farbordnung erforderlichen Farbkreissymmetrie verlustig. Auch ist ihre Stufung noch unbefriedigend.

Die neue Farbkreismetrik dürfte nicht ohne praktische Auswirkung bleiben. Z. B. weist die Demonstration der Verteilung der Vertreter einer Farbstoffklasse im Kreise typische Lücken auf.

5. FRIEDRICH MÜLLER (Domat/Ems). — *Die Beeinflussung der elektrolytischen Metallabscheidung durch Verwendung schwingender Kathoden verschiedener Frequenzen, einschließlich des Ultraschallgebietes.* — Kein Manuskript eingegangen.

6. HERMANN ZORN (Domat/Ems). — *Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und dem Viskositäts-Temperaturverhalten synthetischer Kohlenwasserstoffe und Ester.*

Der Vortragende zeigte an Hand zahlreicher Tabellen den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution synthetisch hergestellter, isoparaffinischer Kohlenwasserstoffe von genau bekanntem Aufbau und ihren physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskositätshöhe und Viskositätstemperaturverhalten. Es wurde hierbei gefunden, daß durch Einführung von Seitenketten in eine gerade paraffinische Haupt-C-Atomkette der Schmelzpunkt und die Viskositätstemperaturhöhe erniedrigt und das Viskositätstemperaturverhalten verschlechtert wird. Die Wirkung dieser Seitenkette ist um so stärker, je mehr sie nach der Mitte der Hauptkette gerückt ist. Allgemein wird die Viskositätshöhe um so mehr erniedrigt und das Viskositätstemperaturverhalten um so mehr verschlechtert, je mehr Seitenketten eingeführt werden, und zwar wirken zwei kürzere Ketten stärker als eine mit der doppelten Kettenlänge. Auch bei den isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen gilt, daß bei Wahrung des C-Ketten-Bauprinzips durch die Molekülvergrößerung die Eigenschaftsänderungen in dem gleichen Sinne erfolgen wie bei den geradkettigen Paraffinen. Die Synthese wurde durchgeführt bis zu einem Kohlenwasserstoff mit einem Molekulargewicht von 900, dieses entspricht dem mittleren Molekulargewicht natürlicher Erdöldestillationsrückstandsöle wie Heißdampfzylinderöle. Ein solcher synthetischer isoparaffinischer Kohlenwasserstoff zeigt eine überraschend niedrige Viskosität, nämlich die eines normalen Sommer-Autoöles, dagegen ist sein Viskositätstemperaturverhalten und sein Kälteverhalten wesentlich besser als das eines natürlichen Autoöles.

Die gleichen Gesetzmäßigkeiten, die bei den synthetischen Kohlenwasserstoffen aufgedeckt wurden, konnten bestätigt werden bei synthetisch hergestelltem Ester. Hier zeigte sich, daß die Wirkung der Estergruppe selber etwa gleich derjenigen einer Methylgruppe bei den Kohlenwasserstoffen ist. Durch Kombination synthetischer Kohlenwasserstofföle mit synthetischen Estern gelang es dem Vortragenden, besonders kältebeständige Schmieröle zu entwickeln, die auch bei -60° eine einwandfreie Schmierung ermöglichen.

7. FELIX ALMASY und H. LAEMMEL (Zürich). — *Temperatureinfluß auf die Absorptionsspektren von Benzol- und Diphenyldampf im nahen Ultraviolett. Extinktionsmessungen zwischen 55 und 500° C.*

Das aus zahlreichen Banden bestehende Absorptionsspektrum des Benzoldampfes im nahen Ultraviolett wird bei Temperaturerhöhung, wie bereits *Henri* festgestellt hat, allmählich diffus und erscheint oberhalb 400° nahezu kontinuierlich. Die von *Sponer, Nordheim, Sklar* und *Teller* durchgeführte Analyse dieses Bandensystems erwiesen es in Übereinstimmung mit seiner geringen Intensität ($\epsilon \sim 100$ [Mol/lit] $^{-1}$, cm $^{-1}$) als verbotenen Elektronenübergang. Abgesehen vom allgemeinen

Bedürfnis nach quantitativen Daten über die Extinktion organischer Dämpfe erschien es von Interesse festzustellen, ob der Wert der totalen Absorptionsintensität $\int \epsilon d\nu$ im vorliegenden Spektrum bei Temperaturerhöhungen bis 500° konstant bleibt — wie bei erlaubten Elektronenübergängen zu erwarten ist — oder, ob das allmähliche Verschwinden der Bandenstruktur mit Änderungen der totalen Absorptionsintensität einhergeht. Das Absorptionsspektrum des Diphenyldampfes im nahen Ultraviolett zeigt einen kontinuierlichen Verlauf mit Intensitätsmaximum ($\epsilon \sim 12\,000$ [Mol/lit]⁻¹, cm⁻¹) bei 42 000 cm⁻¹; es entspricht einem erlaubten Elektronenübergang vom *Mullikenschen* Typus N → V.

Wir haben beide Spektren bei einer Reihe von Temperaturen untersucht. Die Absorptionsgefäße wurden mit abgemessenen Benzol-, bzw. Diphenylmengen beschickt. Die Extinktionsmessung erfolgte mit Hilfe spektraler Schwärzungsmarken, die mit zentrischem Sektor und kontinuierlicher Punktlichtquelle auf jeder Platte mit aufgenommen wurden. Die Schwärzungsmessungen führten wir mit einem *Mollschen* Registriermikrophotometer durch. Die Möglichkeit photochemischer Umsetzungen im Absorptionsrohr wurde gebührend kontrolliert.

Die von uns erhaltenen Extinktionskurven des Benzoldampfes zeigen in Bestätigung von *Henris* qualitativen Befunden bei Temperaturen über 200° eine Intensitätsabnahme der Bandengipfel und Ausebnung der Absorptionsminima. Bei 400° sind die Banden nur noch wenig ausgeprägt, bei 507° läßt die Extinktionskurve keinerlei Struktur mehr erkennen, das Bandensystem hat sich in ein Absorptionskontinuum verwandelt mit Intensitätsmaximum $\epsilon = 175$ (Mol/lit)⁻¹, cm⁻¹ bei 39 000 cm⁻¹. Die zwischen 33 000 und 43 500 cm⁻¹ vorgenommene Integration der Extinktionskurven ergab bis 342° einen innerhalb 10% konstanten Wert der totalen Absorptionsintensität des Systems. Bei fernerer Erhöhung der Temperatur auf 400, 445 und 507° nimmt die totale Absorptionsintensität um 62, 89 und 128% zu. Die Analyse der Extinktionskurven scheint auf einen Zusammenhang dieser Zunahme mit der thermischen Anregung der zweiten nicht total-symmetrischen C—C Grundschwingung 1596 cm⁻¹ hinzuweisen.

Diphenyldampf ergab bei 170, 260, 360 und 520° kontinuierliche Extinktionskurven mit Maximum bei ungefähr 42 000 cm⁻¹. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Extinktion im Maximum und nimmt im langwelligen Ausläufer des Kontinuums zu. Die Kurven zeigen in ziemlich guter Näherung einen gemeinsamen Schnittpunkt bei 39 700 cm⁻¹, desgleichen mit geringerer Übereinstimmung bei etwa 45 500 cm⁻¹. *Wieland*, *Herczog* und *Sulzer* haben ähnliche Verhältnisse in Absorptionsspektren einfacher anorganischer Molekeln beobachtet. Die Integration der erhaltenen Extinktionskurven des Diphenyldampfes zwischen 31 000 und 46 000 cm⁻¹ ergab für die Temperaturen 170, 260, 360 und 520° einen innerhalb 10% konstanten Wert der absoluten Absorptionsintensität.

8. FELIX ALMASY, H. HEUSSER und G. VON INS (Zürich). — *Zur mikrobiologischen Bestimmung von Lactoflavin im Blut*¹.

Mit der Entdeckung der mikrobiologischen Testierungsmethoden zeichnete sich auch für die Bestimmung kleiner Lactoflavinmengen ein aussichtsreicher Weg ab. Nachdem *Snell* und *Strong* ein geeignetes Versuchsmedium angegeben hatten, führten *Strong*, *Feeney*, *Moore* und *Parsons* die mikrobiologische Lactoflavinbestimmung im Menschen-, Hunde-, Ratten-, Kälber- und Schweineblut durch. Sie fanden als Normalwerte: Mensch 0,49, Hund 0,97, Ratte 0,45, Kalb 0,44 und Schwein 0,95 γ Lactoflavin pro ccm Vollblut.

Im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft, welche gewisse, durch amerikanische Forscher vermutete Zusammenhänge zwischen Lactoflavinmangel und der periodischen Augenentzündung der Einhufer zu prüfen beabsichtigt, unternahmen wir mikrobiologische Lactoflavinbestimmungen im Pferdeblut nach der Methode von *Strong*. Man setzt nach dieser Methode die Blutproben in Form 10—20% Vollblut enthaltender Bluthämolysate der *Snell* und *Strong*schen Nährlösung zu, autoklaviert, beimpft mit einem Tropfen *lactobacillus casei* ϵ Suspension und titriert nach 72stündiger Bebrütung die durch die Bakterien produzierte Milchsäure. Durch Bezug auf eine mit abgemessenen Lactoflavinmengen unter analoger Arbeitsweise erhaltene Eichreihe läßt sich der Lactoflavingehalt der Blutproben einfach berechnen. Die Resultate, welche wir auf diese Weise erhielten, erschienen im Vergleich zu den vorstehenden Blutlactoflavinspiegeln verschiedener Arten auffallend niedrig. Wir versuchten auch nach der Methode von *Bradford* und *Coke* zu arbeiten, die *Strong*s Methode dadurch verbessern wollten, daß sie an Stelle von hämolysiertem Vollblut einen salzsauren (auf pH 6,7 eingestellten) Blutextrakt dem Nährboden zufügen, erhielten dabei jedoch noch kleinere Lactoflavinwerte. In der Folge konnten wir feststellen, daß das Autoklavieren der Ansätze nahezu 50% des Pferdeblutlactoflavins dem mikrobiologischen Nachweis entzieht. Wärmebehandlung der Ansätze bei einer Reihe von Temperaturen ergab, daß bereits bei 60°, ungefähr parallel mit dem Eintritt der Hitzekoagulation, ein Teil des Lactoflavins dem Nachweis im Pferdeblut entzogen wird. In der Folge haben wir steril entnommene und hämolysierte Blutproben der autoklavierten und wieder abgekühlten Nährlösung zugefügt. Im Parallelversuch wurden nach dem Vorgehen von *Strong* die gleichen Blutproben der Nährlösung vor dem Autoklavieren zugesetzt. Die weitere Verarbeitung war in beiden Versuchsreihen die gleiche. Im Durchschnitt aus 7 Versuchen ergaben die autoklavierten Proben 0,178 γ Lactoflavin pro ccm Blut und die nicht autoklavierten Proben 0,378 γ pro ccm Blut, somit einen um 112% höheren Wert.

Gegen die Verwendung von Ansätzen, die nicht autoklaviertes, wenn auch steril entnommenes und verarbeitetes Blut enthalten, kann der Einwand erhoben werden, daß die Analysenergebnisse durch Infek-

¹ Arbeit mit Unterstützung der F.-Hoffmann-La-Roche-Stiftung

tion der Ansätze verfälscht seien. Zur Kontrolle dieser Möglichkeit führten wir Versuche durch, in denen die Blutproben mit 6%igem Wasserstoffperoxyd behandelt wurden, bevor wir sie der autoklavierten Nährlösung zusetzten. Die Ergebnisse von 16 derartigen Parallelversuchen stimmten im Durchschnitt innerhalb 1,5% überein, mit maximaler Abweichung von 15%.

Abgesehen von dieser Kontrollmöglichkeit weist die H_2O_2 -Behandlung des Pferdeblutes Vorteile auf, die ihre ständige Anwendung nahe legten. Sie hellt die Farbe der Ansätze stark auf, was die Titration erleichtert, und erhöht die Haltbarkeit der Blutproben auf einige Tage. Da die Beurteilung des Farbumschlages (von Bromthymolblau) bei der Titration auch unter diesen Umständen noch reichlich unsicher bleibt, kontrollieren wir alle Titrationsergebnisse elektrometrisch mit einer hochohmigen Glaselektrode und (Coleman-)Röhrenpotentiometer.

Mit Hilfe des dargelegten Vorgehens konnten serienmäßige Lactoflavinbestimmungen in Pferdeblut bis auf einige Ausfälle anstandslos durchgeführt werden, bei denen es sich um zu lange oder unsachgemäß aufbewahrte Blutproben handelte. In 23 Zusatzversuchen wurden Lactoflavinzusätze von 0,120—0,500 γ pro ccm Blut mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 100,83% erfaßt, wobei die extremen Grenzen bei 83,2, bzw. 117,5% lagen.

9. GERTRUD WOKER (Bern). — *Schwefelhaltige negative Biokatalysatoren der Wasserstoffperoxydzersetzung und ihre funktionelle Bedeutung.*

Es wurde eine Anzahl biologisch wichtiger Substanzen, so Cystein, Cystin, Methionin, Glutathion, Biotin, Aneurin, Insulin, Penicillin, Kaliumrhodanid und mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser auf ihre Fähigkeit geprüft, die spontane wie die durch Hämoglobin katalysierte Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in Wasser und Sauerstoff zu beeinflussen.

Die ursprüngliche Annahme, daß der herabsetzende Einfluß auf das in Freiheit gesetzte Sauerstoffvolumen im katalysierten und nicht katalysierten System als eine negative Katalyse zu betrachten sei, mußte im Verlauf der einschlägigen Versuche dahin korrigiert werden, daß die betreffenden Substanzen bei ihrer Wirkung eine bleibende chemische Veränderung erfahren. Für ihre Beteiligung an den Reaktionen des Systems wurden drei Fälle in Betracht gezogen:

1. der direkte Verbrauch des vorhandenen Wasserstoffsperoxyds durch die in allen Fällen zweiwertigen Schwefel enthaltenden Stoffe;
2. die Bindung des der Wasserstoffsperoxydzersetzung entstammenden Sauerstoffs;
3. eine von vornherein mit der katalytischen Reaktion konkurrierende Oxydation der schwefelhaltigen Körper, wie auch anderer oxydabler Substanzen, so des chromogenen p-Phenylendiamins.

Äußert sich im letzteren Fall die mit der Wasserstoffsperoxyd-zersetzung konkurrierende Oxydation, durch welche die Menge des entwickelten Sauerstoffs herabgesetzt wird, durch Farbstoffbildung, so wird diese Oxydation andererseits bei zahlreichen, zweiwertigen Schwefel enthaltenden Stoffen, durch eine mit Sulfosäurebildung einhergehende Azidifizierung der Reaktionsgemische erwiesen.

Im Zusammenhang mit diesen Befunden wurde das peroxydische Prinzip, bei dem das Wasserstoffsperoxyd am Eisenatom des Häoglobins verankert ist, als die gemeinsame Ursache von Katalase- und Peroxydasereaktionen betrachtet. Entsprechend der von G. Woker schon vor 37 Jahren publizierten Konkurrenzhypothese wird das Peroxydase wie Katalase repräsentierende Ferment-Wasserstoffperoxyd-additionsprodukt von seinen beiden nebeneinanderverlaufenden Reaktionen (mit der oxydablen Substanz und dem Wasserstoffsperoxyd-überschuß) nach Maßgabe ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten verbraucht, auf welche ihrerseits wiederum konstitutive Momente im Aufbau des Peroxyds, wie Polymerien durch Bindung mehrerer Eisenatome untereinander (s. die schönen Untersuchungen von Theorell) zurückwirken können.

Unter Berücksichtigung der die Sauerstoffentwicklung herabsetzenden Wirkung oxydabler und besonders ausgesprochen zweiwertigen Schwefel enthaltender Verbindungen, wird die Frage aufgeworfen, ob nicht schwefelhaltige Hormone, wie das Insulin, sowie das Cystein, Cystin, Glutathion usw. im Organismus eine solche Funktion zu erfüllen vermöchten.

10. CHARLES HÆNNY et E. WIKLER (Lausanne). — *Contribution à l'étude des échanges isotopiques du fer.*

Cette étude a été faite en utilisant dans les réactions d'échange le radiofer 59 dont la période est de 44,4 jours.

Pour une solution diluée (0,00015 m.) et fortement acide (HCl 8 N) de ferricyanure de potassium et chlorure ferrique radioactif, un facteur d'échange de l'ordre de 3 % a été trouvé après 9 jours de contact, le mélange contenant des cristaux d'iode. Un même facteur d'échange a pu être mesuré si le mélange (sans iode) est exposé pendant 45 heures à la lumière directe du soleil. Ce faible échange doit correspondre à une dissociation partielle de l'anion complexe ferricyanure sous l'action de la lumière ou des cristaux d'iode. Un mélange « témoin » préparé dans les mêmes conditions, mais qui est resté à l'obscurité et ne contenait pas de cristaux d'iode, n'a donné lieu à aucun échange.

Un échange rapide et complet a été trouvé entre les ions complexes ferrocyanure et ferricyanure, les deux complexes ont été séparés par la méthode au Pb^{++} ou par la méthode au Fe^{+++} . Dans ce dernier cas, des corrections particulières s'imposent pour éliminer l'erreur importante due à la coprécipitation d'une partie du ferricyanure dans le

bleu de Prusse. Cet échange total doit correspondre à un transfert facile d'un électron d'un ion complexe à l'autre.

L'échange très rapide entre l'ion ferrique et le fer du ferrioxalate confirme le résultat trouvé par Hænny et Rochat (*chimia*, vol. 2, mai 1948) et peut s'expliquer par la dissociation de l'ion complexe imparfait ferrioxalate.

Pour la même raison, un échange total et immédiat a été trouvé entre l'ion ferrique et le fer de l'ion ferrisulfocyanure.

Aucun échange n'a pu être décelé après 48 heures de contact entre l'ion ferrique et le fer de la méthémoglobine, ce qui peut être expliqué par la nécessité de rupture de 6 liaisons, bien que dans les molécules de la méthémoglobine la liaison fer-azote soit partiellement de nature ionique.

Ont encore parlé: J. Chatelan, Lausanne; O. Jeger et B. Bischof, Zurich; Vlado Prelog, Zurich; Rudolf Rometsch, Bâle; Ch. Wunderly, Zurich.