

Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Band: 79 (1990)

Heft: 1-2

Artikel: Experimentalvorlesung Chemie = Cours expérimental de chimie

Autor: Zelewsky, Alex von / Haselbach, Edwin / Gossauer, Albert

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-308691>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.10.2024

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

Experimentalvorlesung Chemie / Cours expérimental de chimie

von/par ALEX VON ZELEWSKY, EDWIN HASELBACH, ALBERT GOSSAUER
und/et PLATO PORTMANN,
Chemische Institute der Universität Freiburg/
Instituts de Chimie de l'Université de Fribourg

1. Teil:

Allgemeine und anorganische Chemie:

**Einfache Oxidationsprozesse/
Reduktionsprozesse und ihre Bedeutung
für die Energieversorgung**

VON ALEX VON ZELEWSKY

Einführung: Die Materie ist aus Atomaggregaten aufgebaut. Diese Aggregate können isolierte Moleküle oder auch ganze Kristallgitter sein. Die Atome wiederum bestehen aus einem sehr kleinen Kern und einer diesen umgebenden Elektronenhülle. In einer gegebenen chemischen Verbindung kann einer bestimmten Atomsorte (Element) eine bestimmte Anzahl Elektronen zugeordnet werden. Verstand man früher *Oxydation* als eine Reaktion eines Elementes mit Sauerstoff (oxygène), so definiert man in der modernen Chemie die *Oxidation* als eine Übertragung eines oder mehrerer Elektronen von einer Atomsorte auf eine andere. Diese Übertragung kann von einem Molekül auf ein anderes (intermolekular) oder auch innerhalb eines Moleküls (intramolekular) stattfinden.

Oxidationen sind von fundamentaler Bedeutung in allen Teilgebieten der Chemie und besonders auch im täglichen Leben. Alle konventionellen Methoden der Energieversorgung beruhen auf Oxidationsprozessen, z.B. die Verbrennung von Kohle:

1^{re} Partie:

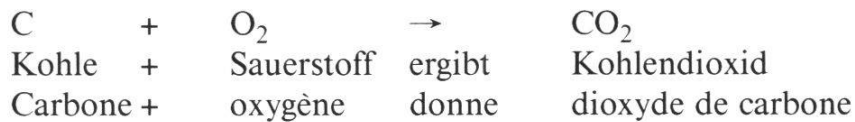
Chimie générale et inorganique:

**Processus d'oxydo-réductions simples
et leur signification
pour isoler de l'énergie**

par ALEX VON ZELEWSKY

Introduction: La matière est composée d'agrégats d'atomes. Ces agrégats peuvent être des molécules ou des réseaux cristallins. Les atomes sont constitués d'un noyau très petit et d'une couche électronique. Dans un composé chimique donné, on peut attribuer un nombre précis d'électrons à n'importe quel atome (élément). Autrefois on utilisait le concept d'oxydation comme réaction avec l'oxygène. Dans la chimie moderne l'oxydation est définie comme le transfert inter- ou intramoléculaire d'un ou de plusieurs électrons.

Les oxydations revêtent une importance significative dans toutes les branches de la chimie et même dans la vie quotidienne. Toutes les méthodes conventionnelles servant à isoler de l'énergie sont basées sur des processus d'oxydation. Par exemple la combustion du charbon:



Alle fossilen Brennstoffe ergeben mehr oder weniger CO₂: Kohle am meisten, Erdöl etwas weniger, Erdgas noch weniger. Die anthropogene CO₂-Produktion verstärkt den, für unsere Existenz an sich notwendigen, Treibhauseffekt. Gibt es Alternativen zu den fossilen Brennstoffen? Außer der Kernenergie, die nicht auf chemischen Prozessen beruht, kann man an die Verbrennung von Wasserstoff H₂ denken:

Tous les combustibles fossiles produisent plus ou moins de CO₂: le charbon en produit le plus, le mazout un peu moins, et le gaz naturel encore moins. La production anthropogène de CO₂ augmente l'effet de serre, qui est fondamentalement important pour la vie sur terre. Quelles sont les alternatives aux combustibles fossiles? A part l'énergie nucléaire, on peut penser à l'hydrogène H₂:



Wasserstoff und Sauerstoff geben eine heiße Flamme, in der sogar Quarz (SiO₂, Schmelzpunkt ca. 1600 °C) schmilzt. Das Reaktionsprodukt ist Wasser. Aber auch Wasserstoff ist nicht problemlos:

L'hydrogène et l'oxygène donnent une flamme suffisamment chaude pour faire fondre le quartz (SiO₂, point de fusion env. 1600 °C). Le produit de réaction est l'eau. Toutefois l'hydrogène pose des problèmes:

a) Bei diesen hohen Temperaturen «verbrennt» die Luft selbst:

a) Dans les flammes à haute températures l'air «brûle»:



Die Produkte NO und NO₂ sind die *berüchtigten* NO_x des bräunlichen Sommersmogs.

Les produits NO et NO₂ sont les fameux NO_x du «smog» de l'été.

b) Und noch *schwerwiegender*: H₂ kommt auf der Erde gar nicht vor! H₂ ist nur Energieträger, keine Energie-ressource!

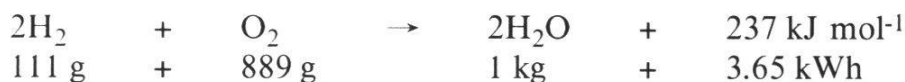
b) *Plus grave* encore: H₂ n'existe nulle part sur notre planète! H₂ est seulement un vecteur d'énergie, mais certainement pas une ressource d'énergie!

Wie kann man diesen Problemen begegnen?

Comment résoudre ces problèmes?

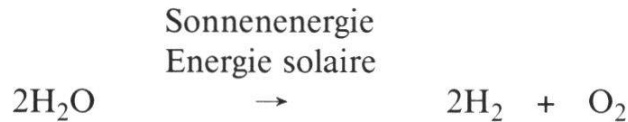
a) H₂ läßt sich grundsätzlich auch bei niedrigen Temperaturen direkt in elektrische Energie umwandeln, nämlich in einer sogenannten Brennstoffzelle.

a) H₂ peut être transformé directement en énergie électrique à basse température dans une cellule à combustion:



Derartige Brennstoffzellen sind heutzutage technisch realisierbar.

- b) Grundsätzlich kann man mit Hilfe der Sonnenenergie auf chemischem Wege Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen:



Wie häufig in der Chemie steht man hier vor dem Problem, daß eine Stofftransformation zwar *energetisch möglich*, kinetisch (betreffend die Geschwindigkeit) aber *gehemmt* ist. Was gebraucht wird, sind effiziente Katalysatoren für diesen Prozeß. Diese Probleme sind vorläufig weit von einer praktisch anwendbaren Lösung entfernt, dafür aber umso mehr ein aktuelles Problem der Forschung.

2. Teil: Physikalische Chemie:

Chemilumineszenz, Biolumineszenz

VON EDWIN HASELBACH

Einleitung

Eine wesentliche Unterscheidung chemischer Reaktionen erfolgt nach dem Kriterium ihrer Aktivierung: «Wärme-Aktivierung» oder «Licht-Aktivierung». Im letzteren Falle spricht man auch von «Photochemischen Reaktionen». Dabei wird eine Ausgangsverbindung mittels elektromagnetischer Strahlung in einen angeregten Zustand angehoben, d. h. mit Energie beladen. Sie kann dann via chemische Transformationen zu Produkten reagieren und sich so desaktivieren.

Des cellules à combustion sont réalisables techniquement de nos jours.

- b) En principe on peut générer l'hydrogène avec l'énergie solaire à partir de l'eau:

Comme souvent en chimie on est confronté avec le problème suivant: une transformation de matière est *énergétiquement possible*, mais cinétiquement *entravée*. Ce sont des catalyseurs efficaces dont on aurait besoin pour ce processus. Pour le moment ces problèmes sont loin d'avoir trouvé une solution pratique. Ils sont en revanche de première actualité pour la recherche.

2^e Partie: Chimie physique:

Chimiluminescence, bioluminescence

par EDWIN HASELBACH

Introduction

Une distinction essentielle parmi les réactions chimiques est faite d'après le critère de leur activation: «activation par la chaleur» ou «activation par la lumière». Dans le dernier cas on parle aussi de «réactions photochimiques», où une molécule de départ est amenée au moyen de radiations électromagnétiques à un état excité, c'est-à-dire chargée d'énergie. Elle peut alors se transformer chimiquement en produits et ainsi se désactiver.

Gewisse Verbindungen bevorzugen allerdings einen «nicht-chemischen» Desaktivierungsweg, indem sie z. B. das eingestrahlte Licht einfach wieder ausstrahlen («Lumineszenz», speziell «Fluoreszenz» und «Phosphoreszenz»). Diesem Phänomen soll im folgenden Beachtung geschenkt werden.

Chemilumineszenz

Die Bereitung eines angeregten Zustands muß aber nicht unbedingt durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung erfolgen, sondern kann auch durch «thermisch-aktivierten» chemischen Zerfall einer Ausgangsverbindung mit sehr hohem Energieinhalt erfolgen. Desaktiviert sich dann dieser angeregte Zustand via Lumineszenz, so spricht man von «Chemilumineszenz».

Biolumineszenz

Chemilumineszenz aus lebenden Organismen nennt man «Biolumineszenz». Sie ist weit verbreitet, und man findet sie in Bakterien, Pilzen, Würmern, Schnecken, Muscheln, Insekten, Krabben und Fischen (als höchsten Organismen). Vor 3500 Jahren beschrieben chinesische Quellen erstmals dieses Naturwunder («kaltes Licht»), und prominente Persönlichkeiten der Geschichte widmeten ihm später ihr Interesse, so Aristoteles, Bacon, Boyle, Descartes, Shakespeare etc.

Die Evolutionstheorie der Biolumineszenz geht von der Voraussetzung aus, daß frühe Lebensformen auf der Erde anaerob (d.h. ohne Sauerstoff) lebten. Die Zerlegung des Wassers durch Sonnenlicht erhöhte progressiv die O₂-Kon-

Néanmoins certaines molécules se désactivent préférentiellement par une voie «non chimique», en réémettant simplement la lumière absorbée (la «luminescence», et en particulier la «fluorescence» et la «phosphorescence»). Ce phénomène est traité dans les considérations suivantes.

Chimiluminescence

La formation d'un état excité ne s'opère pas forcément par l'action de radiations électromagnétiques, mais peut aussi résulter de la dégradation chimique d'une molécule de départ «activée thermiquement» hautement énergétique. Si cet état excité est désactivé par luminescence, on parle alors de «chimiluminescence».

Bioluminescence

Lorsque la chimiluminescence se produit dans des organismes vivants, on l'appelle alors «bioluminescence». Elle est largement répandue et on la trouve dans les bactéries, les champignons, les limaces, les moules, les insectes, les crabes et les poissons (en tant qu'organismes supérieurs). Ce miracle de la nature («lumière froide») fut décrit pour la première fois il y a 3500 ans dans des textes chinois, et a suscité plus tard l'intérêt de personnalités éminentes de l'Histoire, comme Aristote, Bacon, Boyle, Descartes, Shakespeare, etc.

La théorie de l'évolution de la bioluminescence part de l'hypothèse de la vie anaérobie (sans oxygène) des êtres vivants primitifs. La décomposition de l'eau sous l'action de la lumière du soleil augmenta progressivement la concentra-

zentration der frühen Atmosphäre, womit diese Lebewesen zerstörerischen Oxidationsprozessen ausgesetzt wurden. Sie entwickelten chemische Mechanismen zum schadlosen Abfangen von O₂ unter Abgabe der Reaktionsenergie in Form von Licht, d. h. ohne schädliche Erwärmung. Im Zuge späterer Entwicklungen wurde aus der «Not eine Tugend» gemacht, indem diese Lichtabgabe zur Nahrungssuche, für die Fortpflanzung etc. aktiv genutzt wurde und noch wird. Diesbezüglich ist in der Schweiz v. a. das Glühwürmchen bekannt, welches sein Licht in warmen Sommernächten zur Partnersuche aussendet. Praktische Anwendungen der Biolumineszenz begründen sich in der Tatsache, daß die Intensität der Lichtabgabe von verschiedenen chemischen Faktoren abhängt: entsprechende Konzentrationsänderungen bei Kernprozessen, Krankheiten etc. können deshalb erfaßt werden. Die chemische Simulation der Prinzipien, welche der Biolumineszenz zugrundeliegen, haben ferner zum kommerziellen Vertrieb von Notlicht-Stäben geführt. Auch bezüglich der Therapie von Hautkrebs sind aktive Forschungsbestrebungen im Gange.

Experimenteller Teil

Es werden je ein Beispiel einer strahlungslosen und einer strahlenden Desaktivierung eines angeregten Zustands gezeigt sowie ein Beispiel einer photochemischen Reaktion. Verschiedene Bilder zeigen biolumineszente Organismen; der Strahlungsmechanismus des Glühwürmchens wird näher erläutert. Die chemische Simulation erfolgt durch Oxidation von Oxalestersystemen, welche verschiedene Fluorophore enthalten; es werden auch kommerzielle Leuchtsysteme vorgestellt.

tion en oxygène dans l'atmosphère, ce qui provoqua des processus d'oxydation perturbants dans ces formes de vie primitives. Celles-ci ont développé des mécanismes chimiques de capture inoffensive de l'oxygène en réémettant l'énergie de réaction sous forme de lumière, sans échauffement préjudiciable. Au cours de développements ultérieurs cette nécessité devint vertu, et le demeure encore, en utilisant activement cette lumière pour la recherche de nourriture, la reproduction, etc. Par exemple en Suisse, il est connu que le ver luisant émet de la lumière lors de la recherche de partenaire pendant les chaudes nuits d'été. Des applications pratiques de la bioluminescence se basent sur le fait que l'intensité d'émission lumineuse dépend de différents facteurs chimiques: ainsi des variations de concentration dans les processus nucléaires, des maladies, etc. peuvent être appréhendées. La simulation chimique des principes fondamentaux de la bioluminescence a conduit à la commercialisation des bâtons de secours luminescents et à d'actives recherches, toujours en cours, sur le traitement du cancer de la peau.

Partie expérimentale

Des exemples de désactivations, non radiative et radiative, d'un état excité sont démontrés, ainsi qu'un exemple de réaction photochimique. Différentes images représentent des organismes bioluminescents; le mécanisme d'émission du ver luisant est expliqué plus en détail. La simulation chimique est produite par l'oxydation d'un système d'ester oxalique contenant différents fluorophores; des systèmes luminescents commerciaux sont présentés.

3. Teil: Organische Chemie:

Organische und bioorganische Chemie des Sauerstoffs

VON ALBERT GOSSAUER

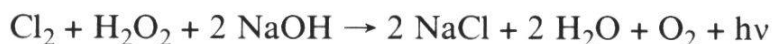
Einleitung

Die bekannteste Reaktion von organischen Stoffen mit Sauerstoff ist deren wärme- und energiespendende Verbrennung. Dennoch kommt Sauerstoff in der Luft in einer Form (Elektronenkonfiguration) vor, die sogar gegenüber brennbaren Stoffen unreaktiv ist. Diese Elektronenkonfiguration des Sauerstoffmoleküls ist insofern bemerkenswert, als sie eine Ausnahme von der für die Mehrzahl anderer Moleküle gültigen «Oktettregel» darstellt. Die mangelnde Reaktivität des molekularen Sauerstoffes ist sowohl für aerob lebende Organismen, welche Sauerstoff für ihren Metabolismus benötigen, als auch für diejenigen, die Sauerstoff durch Photosynthese erzeugen, ausschlaggebend.

Neben dem in der Luft vorkommenden Sauerstoff ist jedoch eine energiereichere Form (Elektronenkonfiguration) dieser Verbindung bekannt, die *Singulett-sauerstoff* genannt wird; sie reagiert mit zahlreichen organischen Molekülen und wirkt somit toxisch für alle lebenden Organismen.

Erzeugung von Singulett-sauerstoff

- a) Singulett-sauerstoff entsteht bei einigen chemischen Prozessen, z. B. bei der Reaktion von Chlor mit Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung:



3^e Partie: Chimie organique:

Chimie organique et bioorganique de l'oxygène

par ALBERT GOSSAUER

Introduction

La réaction la mieux connue entre les substances organiques et l'oxygène est leur combustion, qui fournit de la chaleur et de l'énergie. Cependant, l'oxygène qui se trouve dans l'air est sous une forme (configuration électronique) qui n'est pas réactive même en présence de substances combustibles. Cette configuration électronique est particulièrement remarquable parce qu'elle fait exception à la «règle de l'octet» qui est applicable à la plupart des molécules dites stables. Le manque de réactivité de l'oxygène moléculaire est d'importance fondamentale pour les organismes vivants aérobiques, qui ont besoin de l'oxygène pour leur métabolisme, ainsi que pour ceux qui le génèrent par photosynthèse.

A part l'oxygène qui se trouve dans l'air, il existe une forme (configuration électronique) riche en énergie de ce composé, appelée *oxygène singulet*. Cette forme réagit avec de nombreuses molécules organiques et est donc toxique pour tous les organismes vivants.

Génération de l'oxygène singulet

- a) L'oxygène singulet est formé par certaines réactions chimiques, par exemple lors de la réaction du chlore avec le peroxyde d'hydrogène en solution basique:

Da der bei der vorstehenden Reaktion entstandene Singulett-Sauerstoff energiereicher als der Luftsauerstoff ist, wird schlußendlich letzterer aus dem ersteren unter Ausstrahlung von Licht (Chemolumineszenz) gebildet.

- b) Eine alternative Möglichkeit, Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, besteht in der photochemischen Aktivierung des Luftsauerstoffs mit Hilfe bestimmter Farbstoffe. Dieses Phänomen läßt sich anhand eines einfachen Experiments demonstrieren: Bestrahlt man eine Lösung eines geeigneten Farbstoffes (z. B. Rubren) in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Sauerstoff, so entfärbt sie sich innerhalb weniger Minuten. Dieselbe Lösung in einem Edelgas (z. B. Argon) bleibt dabei unverändert. Im erstgenannten Falle wird der Sauerstoff durch den in der Lösung enthaltenen Farbstoff *photosensibilisiert*, d. h. die vom Farbstoff absorbierte Lichtenergie bewirkt die Umwandlung des energieärmeren Sauerstoffes in Singulett-Sauerstoff. Letzterer reagiert dann mit dem Farbstoff unter Bildung eines farblosen Adduktes, wodurch die Lösung entfärbt wird. Aus demselben Grunde bleichen gefärbte Stoffe schneller im Sonnenlicht.

Als Photosensibilisatoren des Sauerstoffs können auch Pigmente fungieren, welche für die Farbe lebender Organismen verantwortlich sind. Deshalb müssen pigmenthaltige Zellen Substanzen (meist sog. *Carotinoide*) enthalten, die sie vor ihrer Zerstörung durch den Singulett-Sauerstoff schützen. Ein augenfälliges Beispiel ist das Vergilben des Laubes im Herbst, ein natürlicher Vorgang, bei dem schätzungsweise jährlich 10^9 Tonnen(!) des Blattgrüns (*Chlorophyll*) spurlos abgebaut werden, wenn die schützende

Etant donné que l'oxygène singulet produit dans la réaction ci-dessus contient plus d'énergie que l'oxygène «normal», celui-ci est formé finalement à partir du premier avec émission de lumière (chimiluminescence).

- b) Une autre possibilité d'obtenir de l'oxygène singulet consiste en l'activation de l'oxygène de l'air par certains pigments. On peut démontrer ce phénomène par une expérience très simple: lors de l'illumination d'une solution d'un pigment approprié (par ex. rubrène) dans un solvant organique en présence de l'oxygène, la solution se décolore en quelques minutes. Par contre, la même solution dans un gaz inerte (par ex. l'argon) reste inaltérée. Dans le premier cas, l'énergie lumineuse absorbée par le pigment est utilisée pour transformer l'oxygène «normal» en oxygène singulet (*photosensibilisation*). Ce dernier réagit de suite avec le pigment en donnant un adduct incolore, raison pour laquelle la solution devient décolorée. C'est ce même phénomène qui fait que des objets colorés perdent leurs couleurs s'ils sont exposés au soleil.

Les pigments naturels qui se trouvent dans les organismes vivants peuvent aussi photosensibiliser l'oxygène. C'est pourquoi, les cellules pigmentées contiennent des substances (dans la plupart des cas des *caroténoïdes*) qui les protègent de la destruction par l'oxygène singulet. Un exemple frappant est le jaunissement des feuilles au début de l'automne. Lors de ce processus naturel, on estime que 10^9 tonnes(!) de *chlorophylle* sont dégradées par an sans laisser de traces, alors que l'action protectrice des ca-

Funktion der Carotinoide auf bisher nicht bekannte Weise ausgeschaltet wird. Auch dieser Prozeß läßt sich anhand des obengenannten Experiments veranschaulichen: Wird der farbstoffhaltigen Lösung eine Substanz zugesetzt (Methylcyclohexen beispielsweise), welche imstande ist, mit Singulett-sauerstoff zu reagieren, so bleibt die gelbe Farbe der Lösung bei der Bestrahlung selbst in Gegenwart von Sauerstoff erhalten. Die Lösung, die keinen Zusatz enthält, wird dagegen, wie bereits erwähnt, innert weniger Minuten entfärbt.

Photodynamische Herbizide

Eine praktische Anwendung des vorerwähnten Sachverhalts stellen die photodynamischen Herbizide dar. Bei dieser Methode der Unkrautvertilgung werden Vorläufer der Biosynthese des Chlorophylls, welche unter Einwirkung des Sonnenlichtes die Bildung von Singulett-sauerstoff photosensibilisieren, in den zu beseitigenden Pflanzen akkumuliert. Da die in den Pflanzenzellen enthaltenen Carotinoide keine Schutzfunktion für die Chlorophyllvorläufer haben, ist der gebildete Singulett-sauerstoff für die betreffenden Zellen toxisch, wodurch die Pflanze stirbt.

Ferner ist die toxische Wirkung des Singulett-sauerstoffes vor längerer Zeit bei Mikroskopie-Präparationen beobachtet worden, bei denen Zellen und deren Organelle mit Hilfe von Farbstoffen (Eosin, Brillantkresylblau u. a.) sichtbar gemacht werden. Unter Belichtung sterben diese Zellen rasch ab.

roténoïdes est déclenchée par un mécanisme encore inconnu. Ce processus peut aussi être démontré par l'expérience mentionnée plus haut: il suffit d'ajouter une substance capable de réagir avec l'oxygène singulet (par ex. du méthylcyclohexène) à la solution qui contient le pigment photosensibilisateur pour empêcher sa décoloration lors de l'illumination en présence de l'oxygène. La solution qui ne contient que le pigment est décolorée, comme susmentionné, en quelques minutes.

Herbicides photodynamiques

Une application pratique des phénomènes mentionnés plus haut sont les herbicides dits photodynamiques. Dans cette méthode de destruction des mauvaises herbes, des précurseurs de la biosynthèse de la chlorophylle, capables de photosensibiliser la formation de l'oxygène singulet, sont accumulés dans les plantes que l'on veut exterminer. Comme les caroténoïdes présents dans les cellules végétales n'ont pas d'action protectrice pour les précurseurs de la chlorophylle, l'oxygène singulet produit agit comme un toxique sur les cellules concernées et la plante est tuée.

En outre, l'action toxique de l'oxygène singulet avait déjà été observée dans des préparations pour la microscopie, dans lesquelles certaines matières colorantes (par ex. l'éosine, le bleu de crésyl brillant, etc.) sont utilisées pour rendre visibles les cellules et leurs organelles. Quand elles sont illuminées, ces cellules colorées sont vite tuées.

Phototherapie

Unter Photo- oder Lichttherapie versteht man die Behandlung von Erkrankungen mit Hilfe von natürlichen oder künstlichen Lichtquellen. Diese therapeutische Methode hat sich bei der Behandlung der Neugeborenenengelbsucht (*Icterus neonatorum*) besonders bewährt. Gelbsucht kommt allgemein bei pathologischen Zuständen vor, die mit einem verstärkten Befall der roten Blutkörperchen einhergehen. Der Blutfarbstoff (*Hämoglobin*) wird dabei unter Bildung des gelben Farbstoffes *Bilirubin* abgebaut. Bei 70% aller Neugeborenen kommt jedoch eine besondere Form der Gelbsucht vor, weil deren Organismus erst nach einigen Tagen in der Lage ist, das durch den normalen Zerfall der roten Blutkörperchen freigesetzte Bilirubin in wasserlöslicher Form mit dem Harn auszuscheiden. Höhere Bilirubin-Konzentrationen als 15 mg/100 ml im Blut können zu irreversiblen Schädigungen der Gehirnzellen führen (*Bilirubin-Enzephalopathie*), denen zum Teil durch Bestrahlung der Neugeborenen mit UV-Licht vorgebeugt werden kann. Ob Singulett-sauerstoff daran beteiligt ist, erscheint jedoch fraglich.

Von größerer Bedeutung ist die Beobachtung, daß Tumorzellen bestimmte Farbstoffe selektiv gegenüber Normalzellen anreichern. Ist der angereicherte Farbstoff imstande, molekularen Sauerstoff zu photosensibilisieren, so können die Tumorzellen aufgrund der vorerwähnten Toxizität des Singulett-sauerstoffes ohne nennenswerte Schädigung des umliegenden Gewebes zerstört werden. Als erfolgversprechende Farbstoffe zu diesem Zweck haben sich Derivate der farbgebenden Komponente des Hämoglobins erwiesen. Derartige Verbindun-

Photothérapie

Le traitement des maladies à l'aide de sources de lumière naturelle ou artificielle est dénommée photothérapie. Cette méthode thérapeutique donne des résultats particulièrement satisfaisants dans le traitement de la jaunisse des nouveau-nés (*icterus neonatorum*). La jaunisse est une pigmentation de la peau qui accompagne, en général, des états pathogènes dans lesquels il y a une destruction considérable des globules rouges. Dans ce processus, le pigment sanguin (*l'hémoglobine*) est dégradé avec la formation d'un pigment jaune, la *bilirubine*. Chez environ 70% des nouveau-nés une forme particulière de la jaunisse apparaît dans les premiers jours après la naissance car l'organisme n'est pas capable d'éliminer la bilirubine par l'urine en la solubilisant dans l'eau. Des concentrations prolongées de la bilirubine dans le sang au-dessus de 15 mg/100 ml peuvent provoquer des lésions irréparables des cellules cérébrales (*encéphalopathies bilirubiniques*). Les nouveau-nés ictériques sont occasionnellement traités aux rayons ultraviolets qui accélèrent l'établissement de l'état normal. La participation de l'oxygène singulet à cette réaction n'est cependant qu'une hypothèse.

Par contre une observation plus importante est que les cellules cancéreuses accumulent certains pigments en plus grandes quantités que les cellules normales. Si le pigment accumulé est capable de photosensibiliser l'oxygène moléculaire, les cellules cancéreuses seront détruites sélectivement sans lésion importante du tissu adjacent en raison de la toxicité de l'oxygène singulet généré en leur cytoplasme. Des résultats promettants dans ce domaine ont été obtenus avec des dérivés du chromophore de l'hémoglobine. Les dérivés de ce type (appelés *porphyrin-*

gen (sog. *Porphyrine*) sind bereits in der Klinik bei der Phototherapie von bösartigen Hauterkrankungen (Basaliome, Kaposi-Sarkom u. a.) sowie von Blasen- und Speiseröhrenkrebs mit Erfolg eingesetzt worden.

4. Teil: Biochemie:

Die biologische Oxydation

VON PLATO PORTMANN

Die biologische Oxydation ist für die Zelle lebenswichtig. Sie allein kann die für den Stoffwechsel nötige Energie liefern. Die in der Zelle ablaufenden Oxydationen sind immer abhängig von hochspezifischen Katalysatoren, den Enzymen. Die verschiedenen Oxydationsreaktionen können in den einzelnen Strukturen der Zelle simultan und unabhängig voneinander ablaufen. Dies wird durch eine Kompartimentierung der Zelle möglich.

Im *Zellplasma* (der Zellflüssigkeit) und in der *Matrix der Mitochondrien* (der Mitochondrienflüssigkeit) herrschen Dehydrierungen vor, d. h. die Abspaltung von Wasserstoff aus organischen Stoffen. An den *inneren Zellmembranen* werden einerseits Dehydrierungen mit der Bildung von Wasserstoffperoxyd verbunden, andererseits werden organische Zellstoffe oder Fremdstoffe direkt mit Sauerstoff oxydiert. Das zelltoxische Wasserstoffperoxyd wird durch Schutzenzyme (Peroxidase, Katalase) umgesetzt. In der *inneren Mitochondrienmembran* wird der an die Kofenzyme gebundene Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser oxydiert. In der Zelle ist diese Reaktion die Hauptquelle der Energiegewinnung. Sie erfolgt

nes) ont été déjà utilisés cliniquement dans le traitement des lésions malignes de la peau (basaliomes, sarcome de Kaposi, etc.) ainsi que dans les cancers de la vessie et de l'œsophage.

4^e Partie: Biochimie:

Les oxydations biologiques

par PLATO PORTMANN

Pour les cellules, les oxydations biologiques sont vitales. Elles produisent l'énergie nécessaire au maintien du métabolisme cellulaire. Les oxydations biologiques sont toujours catalysées par des enzymes hautement spécifiques. Ces réactions peuvent se passer simultanément et indépendamment les unes des autres dans différentes parties cellulaires à cause de la compartimentation de la cellule.

Dans le *cytoplasme* et la *matrice des mitochondries*, les déshydrogénations prévalent. Les enzymes des *membranes internes* de la cellule par contre catalysent des déshydrogénations et des oxydations à l'aide d'oxygène. Ces réactions produisent soit de l'eau oxygénée, soit des molécules plus riches en oxygène. Pour supprimer l'effet toxique de l'eau oxygénée, la cellule est dotée d'enzymes spécifiques (péroxydase, catalase) qui la détruisent de différentes manières. L'oxydation de l'hydrogène, fixé aux coenzymes, au moyen d'oxygène se passe dans la *membrane interne des mitochondries*. Ce processus oxydatif est le plus important quant à la production d'énergie. Elle se passe en une cascade de réactions, appe-

in einem kaskadenförmigen Reaktionsablauf, der Atmungskette, die mit Dehydrierungen beginnt und dann in einem Elektronentransfer zum Sauerstoff übergeht. Die an diesem Transfer beteiligten Fermente enthalten Eisen, zum Teil Eisen *und* Kupfer.

Beim Abbau von einem Mol Glucose zu Wasser und Kohlensäure wird in der inneren Mitochondrienmembran 18mal mehr nützliche Energie (Adenosintri-phosphat) gewonnen als beim cytoplasmatischen Abbau der Glucose zu Milchsäure durch Dehydrierung (Glykolyse).

Diese verschiedenen Oxydationsarten werden durch entsprechende Versuche und Schemata illustriert.

lée chaîne respiratoire, catalysée au début par des déshydrogénases puis par des enzymes contenant du fer ou du fer *et* du cuivre (transport d'électrons).

Cette oxydation produit à partir d'une mole de glucose 18 fois plus d'adénosinotriphosphate (forme de stockage d'énergie utile à la cellule) que la déshydrogénation cytoplasmique durant la glycolyse.

Ces différentes formes d'oxydation sont illustrées par des expériences types et au moyens de schémas de réactions.