

Sektion für Chemie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **147 (1967)**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

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. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft
Samstag, 30. September 1967

Präsident: Prof. Dr. A. WETTSTEIN (Basel)

Sekretär: Dr. K. HEUSLER (Basel)

Hauptvortrag / Conférence principale: R. HUISGEN (Universität München) – Neues über 1,3-Cycloadditionen.

1. K. HEUSLER (Preisträger der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 1967, Woodward-Forschungsinstitut, Basel) – *Bildung und Reaktionen von Oxyradikalen.*

2. H. MAYER, R. RÜEGG und O. ISLER (F. Hoffmann-LaRoche & Co. AG, Basel) – *Über das Fungistatikum Variotin.*

3. C. H. SCHNEIDER und A. L. DE WECK (Universität Bern) – *Immunologische Gesichtspunkte der Penicillinchemie.*

4. B. DONZEL, U. LUESCHER, P. MOSER und R. SCHWYZER (ETH, Zürich) – *Über intramolekulare Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe vom Typus des N-Phthalyl-phenylalanins.*

5. P. WIELAND und G. ANNER (Ciba AG, Basel) – *Synthese von 7 α -Methyl-3-oxo- Δ^4 ; 9; 11-19-norandrostatrienen.*

6. R. KITZING und H. PRINZBACH (Université de Lausanne) – *Heteroquadricyclene – Heterotropilidene*

7. W. EBERBACH und H. PRINZBACH (Université de Lausanne) – *Cycloadditionen an das Bis-homo-cyclobutadien-System.*

8. U. FISCHER, L. KNOTHE und H. PRINZBACH (Université de Lausanne) – *Penta-hendeca-fulvalen; Synthese und Eigenschaften.*

9. J. GMUENDER und R. BERTHOLD (Sandoz AG, Basel) – *Über eine neue Methode zur Herstellung von Biguaniden.*

10. F. GERSON (Werner-Preisträger 1967, ETH, Zürich) – *Theorie und Experiment in der ESR-Spektroskopie aromatischer Radikal-Ionen.*

11. H. HOPFF und P. GALLEGRA (ETH, Zürich) – *Über neue Siliziumaromatische Verbindungen.*

- 12.** B. MILICEVIC (Ciba AG, Basel) – *Zur informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle.*
- 13.** L. MAIER (Monsanto Research SA, Zürich) – *α -Aminoalkylierung von elementarem weissem Phosphor.*
- 14.** J. KELEMEN (University of Texas, Austin, Texas) – *SCF-MO-Berechnungen an Fluoro-aromatischen Verbindungen.*
- 15.** P. LERCH, R. LEMP et CL. GHIRARDI (EPUL, Lausanne) – *Contribution à l'étude de l'hydrolyse basique des orthophosphates alcalino-terreux.*
- 16.** P. LERCH, A. DELAY et CL. FRIEDLI (EPUL, Lausanne) – *Synthèse d'hydrolyse calcique par double décomposition à pH constant.*
- 17.** J.J. DURUZ et R. MONNIER (Université de Genève) – *Une méthode d'analyse thermique différentielle pour les substances volatiles à point de fusion élevé: Application aux systèmes cryolithe-oxydes.*
- 18.** F. HOFER und A. MARXER (Universität Bern und Ciba AG, Basel) – *Grignard-Reaktionen mit Phthalazin, Chinazolin und Chinoxalin.*
- 19.** U. SALZMANN und A. MARXER (Universität Bern und Ciba AG, Basel) – *Grignard-Reaktionen mit Phthalazon, Chinazon und Chinoxalon.*
- 20.** A. MARXER (Ciba AG, Basel) – *Über eine neue Ringschlussreaktion mit Grignard-Carbinolen.*
- 21.** D. KOLBAH (University Zagreb, Jugoslawien) – *Über die N¹-Substitution im 2-Methyl-4-(5-)nitroimidazol.*
- 22.** W. TREIBS (Universität Heidelberg, Deutschland) – *Glycoside aus Pentacetylglucosen.*
- 23.** R. WINKLER (Sandoz AG, Basel) – *Ein neues Prinzip zur Herstellung von Anthrachinon- bzw. anellierten Naphthazarinfarbstoffen.*
- 24.** H. DAHN, H. GOLD, M. BALLENEGGER und J. LENOIR (Université de Lausanne) – *Zum Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse aliphatischer Diazoverbindungen.*
- 25.** E. BERTELE und P. SCHUDEL (Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf-Zürich) – *Die Synthese von Sinensal.*
- 26.** N. LANGLOIS et B. GASTAMBIDE (CNRS, Gif-sur-Yvette, France) – *Synthèses de Diels-Alder en série résinique et études stéréochimiques.*

27. A. F. THOMAS (Firmenich & Cie, Genève) – *Un nouveau genre de réaction Cope.*

28. W. EICHENBERGER, D. W. NEWMAN und E. C. GROB (Universität Bern und Miami University, Oxford, Ohio) – *Über die Bildung von Steryl-Glykosiden in grünen Blättern.*

29. V. AGWADA, A. A. GORMAN, M. HESSE und H. SCHMID (Universität Zürich) – *Die Konstitution des Callichilin.*

30. S. FALLAB (Universität Basel) – *Reaktionen von Kobalt(II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff.*

31. G. ANDEREGG und S. MALIK (ETH, Zürich) – *Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons.*

32. M. F. L'EPLATTENIER (Cyanamid European Research Institute, Coligny, Genève) – *Préparation et étude spectroscopique de dérivés carbonylés d'osmium.*

33. R. FREY (ETH, Zürich) – *Das Matrixspektrum von FeCl₃ im fernen Infrarot.*

34. H. J. STOLLER (ETH, Zürich) – *ESR-Spektrum von Mn^{II}-Picolinat in Zn^{II}-Picolinat-Einkristall.*

35. R. DANIEL, W. HAERDI et D. MONNIER (Université de Genève) – *Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides.*

36. H. BRANDENBERGER und H. BADER (Universität Zürich) – *Über flammenlose atomare Absorptionsanalyse.*

In der atomaren Absorptionsanalyse wird ein Metall oder Halbmetall in einen atomaren Dampf übergeführt und anhand der durch diesen Dampf erfolgenden Schwächung einer eingestrahlten Resonanzlinie quantitativ erfasst. Die Verdampfung erfolgt durch Einspritzen der Analysenlösung in eine Flamme, einem von der Flammen-Emissionsanalyse her wohlbekanntem Vorgehen. Schon WALSH, der Begründer der atomaren Absorptionsanalyse [1], hat darauf hingewiesen, dass Flammen keine idealen Behälter für atomare Dämpfe sind. Die von ihm [2] und von anderen Autoren [3] beschriebenen flammenlosen Atomisierungsprinzipien vermochten sich in der Praxis jedoch nicht durchzusetzen. Die Flamme wird sich nur verdrängen lassen durch eine Atomisierungsmöglichkeit, die keine hohen experimentellen Anforderungen stellt und zugleich quantitativer arbeiten kann.

Vor kurzem haben wir für die Erfassung von geringen Hg-Mengen in Lösung ein solches Verfahren entwickelt [4]. Anorganisch vorliegendes Hg wird an einer Kupferspirale amalgamiert, durch ohmsche Erhitzung dieses Drahtes am Eingang eines Quarz-Absorptionsrohres, das sich im Strahlengang des Spektrophotometers befindet, als atomarer Dampf freigesetzt und als Dampfwolke durch dieses Rohr gezogen. Dabei wird die Schwächung der eingestrahlten Quecksilberlinie bei 253,7 nm in Funktion der Zeit graphisch aufgezeichnet. Da dieses dynamische Verfahren nur mit Registriermöglichkeit ausgewertet werden kann, haben wir es nun durch ein statisches Verfahren ergänzt. In diesem wird der atomare Dampf in gleicher Weise erzeugt, aber im Rohr festgehalten, bis seine Konzentration ermittelt worden ist. Dynamische und statische Methoden ergeben Ausschläge von der gleichen Grössenordnung und besitzen ähnliche Erfassungsgrenzen: 2 ng Hg mit 3% Fehler oder, mit Dehnung der Extinktionsskala, 0,2 ng Hg mit 10% Fehler. Der Linearitätsbereich beträgt 3 Zehnerpotenzen. Die Empfindlichkeit ist 10000mal besser als mit «konventioneller» Flammen-Absorptionsanalyse. Das Verfahren eignet sich für die direkte Bestimmung von Hg im Urin.

Die bisherigen Versuche zur Verallgemeinerung der Methode haben folgende Resultate ergeben:

1. Elemente, die monoatomare Dämpfe liefern, wie Ag, Cu, Pb und Zn, lassen sich auf ähnliche Art bestimmen wie Hg. Die Abscheidung der Ionen aus der Lösung erfolgt elektrolytisch auf einem Wolframdraht, die Freisetzung als Dampf in einem vorevakuierten Quarzrohr. Wenige ng (für Zn sogar unter 1 ng) lassen sich auf diese Art nachweisen, mit Erfassungsgrenzen, die 10–20mal günstiger liegen als in der Flammen-Absorptionsanalyse (für Zn sogar 100mal günstiger). Es ist vorauszu sehen, dass die vorliegenden Resultate durch äussere Erhitzung des Absorptionsrohres noch verbessert werden können.
2. Die Elemente As und Sb lassen sich spontan oder elektrolytisch auf Kupfer abscheiden. Beim Erhitzen der beladenen Kupferspiralen werden Dampf wolken frei, deren Lichtschwächung völlig unspezifisch ist. Sie wird verursacht durch Absorption eines breiten Spektralbereiches und/oder durch ein Lichtbrechungsphänomen, da die freigesetzten As- bzw. Sb-Dampf wolken vorwiegend aus vieratomigen Molekülen bestehen, die zur Staubwolke kondensieren. Es wird gezeigt, wie man durch Wahl der Amalgamierungsbedingungen die Hg-Bestimmung so gestalten kann, dass sie durch gleichzeitig anwesendes As oder Sb nicht gestört wird.

LITERATUR

1. WALSH, A.: *Spectrochim. Acta* 7, 108; 1955.
2. RUSSEL, B. J., und WALSH, A.: *Spectrochim. Acta* 10, 883; 1959.
GATEHOUSE, B. M., und WALSH, A.: *Spectrochim. Acta* 16, 602; 1960.
3. L'VOV, B. V.: *Spectrochim. Acta* 17, 761; 1961. ROBINSON, J. W.: *Analyt. chim. Acta* 27, 465; 1962.
4. BRANDENBERGER, H., und BADER, H.: *Helv. chim. Acta* 50, 1409; 1967.

37. H. BRANDENBERGER, M. SHIMIZU und H. WINKLER-KELLER (Universität Zürich) – *Spektrofluorimetrische Enzymbestimmungen durch Hydrolyse von Salizylsäure-Derivaten.*

Ausgehend von einem UV-spektrophotometrischen Verfahren zur Bestimmung der Phosphomonoesterasen [1] wurde ein bedeutend empfindlicherer fluorimetrischer Phosphatsetest entwickelt. Er beruht darauf, dass der Phosphorsäureester der Salizylsäure, das *o*-Carboxy-phenyl-phosphat, nicht fluoresziert, sein Hydrolysenprodukt Salizylsäure hingegen bei Bestrahlung mit Licht vom Bereiche 300 nm eine intensive Fluoreszenzbande mit Maximum bei 410 nm aufweist. Die enzymatische Spaltung von *o*-Carboxy-phenyl-phosphat kann daher anhand der Fluoreszenzzunahme kontinuierlich verfolgt und auch graphisch registriert werden; der Fluoreszenzanstieg pro Zeiteinheit ist ein direktes Mass der Enzymaktivität.

Als Vorteile des Verfahrens werden folgende Punkte diskutiert:

1. die gute enzymatische Spaltungsgeschwindigkeit von *o*-Carboxy-phenyl-phosphat (2,3),
2. die intensive und über den für Phosphatasen wichtigen pH-Bereich von 4 bis 9,5 nahezu konstante Fluoreszenz,
3. die Möglichkeit zur Verfolgung des Enzymtestes mit Hilfe einfacher Filterfluorimeter,
4. die Kürze des Enzymtestes, der über die wenigen Minuten Laufzeit leicht linear gehalten werden kann,
5. der dank der grossen Empfindlichkeit der fluorimetrischen Messmethode sehr geringe Substrat- und Fermentbedarf, der einerseits die Arbeit mit unreinen Enzymquellen, wie Körperflüssigkeit, gestattet, andererseits die analytische Erfassung kleinster Hemmstoffmengen ermöglicht.

Auch andere Hydrolasen lassen sich mit der gleichen fluorimetrischen Methodik bestimmen, sofern man als Substrate entsprechende Salizylsäure-Derivate einsetzt: *o*-Carboxy-phenyl-sulfat für Sulfatasen, *o*-Carboxy-phenyl-azetat (Aspirin) für Azetylasen, *o*-Carboxy-phenyl-butyrat (oder Salizylsäureester anderer Fettsäuren) für Lipasen, Salizylsäure-glukuronid für Glukuronidasen, Salizylsäure-glukosid für Glukosidasen, und Salizylsäure-galaktosid für Galaktosidasen.

LITERATUR

1. BRANDENBERGER, H., und HANSON, R.: *Helv. chim. Acta* 36, 900; 1953.
2. KING, J.: *Practical Clinical Enzymology*. Van Nostrand, London 1965, p. 191.
3. BRANDENBERGER, H., und WEIHE, W. H.: *Helv. chim. Acta* 38, 1347; 1955.

38. J. BUFFLE, D. MONNIER et W. HAERDI (Université de Genève) – *Etude analytique du dosage de submicrogrammes de fer par polarographie inverse.*