

et 65 % d'acétone (stade V); 6 traitements successifs d'après SEVAG (secouage violent pendant 15 minutes avec 20 % vol. de  $\text{CHCl}_3$  et 5 % vol. d'alcool amylique et centrifugation) (stade VI); remplacement de l'ion  $\text{SO}_4^{''}$  par l'ion  $\text{CH}_3\text{COO}'$  (stade VII); précipitation fractionnée à l'acétone (entre 50 et 70 %), dissolution dans l'eau, congélation et sublimation de la glace au vide poussé (stade VIII).

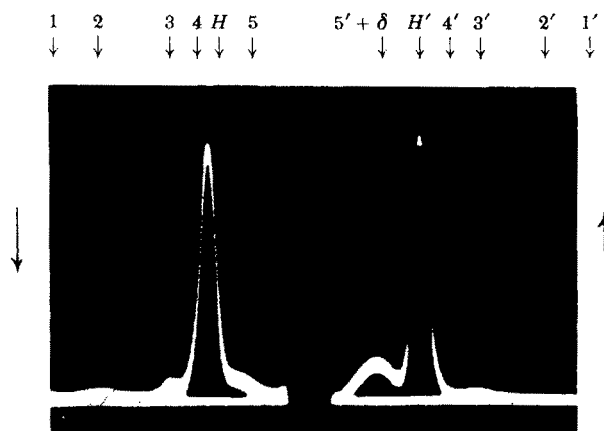


Fig. 1. Diagramme électrophorétique (Philpot-Svensson) de l'α-amylase de pancréas.

Tampon de Michaelis;  $p_H = 7,9$ ;  $\mu = 0,1$ ; Température  $2,0^\circ \text{C}$ .  
Durée: 4920 sec à 3,944 V/cm.

$\delta$  est l'anomalie habituelle de « l'ascending boundary » ( $\uparrow$ ).

M. WIEDEMANN a calculé la composition du produit:

Composant	Teneur en %	mobilité $\mu$ en $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec.} \times \text{Volt}} \cdot 10^5$
1	1,2	14,43
2	1,9	10,93
3	4,2	7,73
4	2,3	4,95
H	83,5	3,09
5	6,9	1,03

L'électrophorèse de ce produit a été faite par le Dr ERWIN WIEDEMANN aux laboratoires de chimie-pharmaceutique (Prof. Dr A. STOLL) de Sandoz AG. à Bâle. Elle a donné le diagramme représenté par la fig. 1.

Nous admettons que le composant H est l'enzyme. Nous allons encore le vérifier par des essais ultérieurs.

Le produit final VIII, dont l'activité par mg d'azote (KJELDAHL) est d'environ 22 fois supérieure à celle de l'extract brut, donne sous nos conditions d'analyse 600 mg de maltose hydraté par mg de substance. Le rendement total d'activité à partir de l'extract brut est d'environ 15 % et on recueille 260 mg de produit sec à partir de 60 g de glande sèche. Le produit donne les réactions typiques des protéines; il contient 14,90 % N; 0,0 % S; 0,62 % P.

Le dosage d'activité s'effectue selon G. NOELTING<sup>1</sup>: on fait agir  $1 \text{ cm}^3$  de solution d'enzyme pendant 3 min. à  $20^\circ \text{C}$  sur  $1 \text{ cm}^3$  de solution d'amidon ZULKOWSKI à 1 %, contenant du NaCl M/150 et tamponnée aux phos-

<sup>1</sup> Pas encore publié.

phates M/50 à  $p_H$  6,9, et on dose les sucres réducteurs d'après la méthode colorimétrique de SUMNER<sup>1</sup>. La lecture se fait au photomètre Pulfrich, filtre S 53, cuves 20 mm, contre un blanc, sans enzyme, traité dans les mêmes conditions. L'extinction obtenue est exprimée en maltose hydraté d'après une courbe étalon.

Les solutions aqueuses ou salines de l'enzyme sont instables et perdent rapidement leur activité, même à  $0^\circ \text{C}$ . Leur stabilité optima est entre  $p_H$  7,0 et  $p_H$  8,3. L'enzyme ne supporte pas la dialyse à  $0^\circ \text{C}$  contre l'eau ou contre des sels ou des tampons. L'adjonction d'enzyme dialysée inactive à l'enzyme active en accélère considérablement la désactivation. Par contre, la dialyse à  $0^\circ \text{C}$  pendant 4 jours contre de la solution II d'enzyme bouillie n'entraîne aucune perte d'activité. La solution bouillie stabilise en outre les solutions aqueuses et, selon les quantités en jeu, diminue ou supprime la désactivation par l'enzyme dialysée. L'enzyme bouillie et l'enzyme dialysée ont ainsi un comportement antagoniste.

L'enzyme active  $E_a$  se dissocie donc en deux constituants selon l'équation:  $E_a \rightleftharpoons C + A$ . Le premier constituant, dialysable, thermostable serait le coferment C, le second, de nature protéinique, l'apoferment A. Nous supposons que l'apoferment libre n'est pas stable, mais subit une dénaturation ou altération en un produit  $A'$  qui donne avec le coferment un produit inactif:  $C + A' \rightleftharpoons E_i$ . Cette hypothèse permet d'expliquer l'échec de nos essais de réactivation, la désactivation provoquée par l'enzyme dialysée qui soustrait le coferment de l'apoferment en donnant le corps inactif  $E_i$ , et finalement l'action protectrice du coferment par rétrogradation de la dissociation.

Ce travail a été encouragé par des crédits ouverts par la Confédération en vue de créer des possibilités de travail.

Nous remercions vivement M. le Dr E. WIEDEMANN, ainsi que la maison Sandoz à Bâle, d'avoir bien voulu faire l'électrophorèse de notre produit.

KURT H. MEYER, ED. H. FISCHER et P. BERNFELD

Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université de Genève, le 20 juillet 1946.

### Summary

The α-amylase of hog pancreas has been purified and the degree of purity controlled by electrophoresis. The active substance is a protein which can dissociate in an unstable high molecular component and a thermostable component of low molecular weight.

<sup>1</sup> J. B. SUMNER, J. biol. Chem. 62, 287 (1925).

### Regel über die nichtbesetzten Isotonenzahlen

Von den Isotonenzahlen (= Neutronenzahlen) der stabilen Isotope der Elemente 1 bis 126 sind neun von keinem stabilen Isotop besetzt. Es sind die Nummern 19, 21, 35, 39, 45, 61, 89, 115 und 123.

Soweit derzeit Literatur zugänglich ist, wurde bisher über eine kausale Regelmäßigkeit des Fehlens dieser Neutronenzahlen nichts bekannt.

Es läßt sich jedoch folgende Regel aufstellen:

Alle nicht besetzten Neutronenzahlen liegen zwischen den um zwei verschiedenen Neutronenzahlen eines Doppelisotops ungerader Ordnungszahl.

Die Regel gilt ausnahmslos. Die fehlenden:  $N=19$  liegen zwischen Doppelisotop  $^{35}\text{Cl}$  ( $N=18$ ) und  $^{37}\text{Cl}$  ( $N=20$ );  $N=21$  zwischen  $^{39}\text{K}$  ( $N=20$ ) und  $^{41}\text{K}$  ( $N=22$ );  $N=35$  zwischen  $^{63}\text{Cu}$  ( $N=34$ ) und  $^{65}\text{Cu}$  ( $N=36$ );  $N=39$  zwischen  $^{69}\text{Ga}$  ( $N=38$ ) und  $^{71}\text{Ga}$  ( $N=40$ );  $N=45$  zwischen  $^{79}\text{Br}$  ( $N=44$ ) und  $^{81}\text{Br}$  ( $N=46$ );  $N=61$  zwischen  $^{107}\text{Ag}$  ( $N=60$ ) und  $^{109}\text{Ag}$  ( $N=62$ );  $N=89$  zwischen  $^{151}\text{Eu}$  ( $N=88$ ) und  $^{153}\text{Eu}$  ( $N=90$ );  $N=115$  zwischen  $^{191}\text{Ir}$  ( $N=114$ ) und  $^{193}\text{Ir}$  ( $N=116$ );  $N=123$  zwischen  $^{203}\text{Tl}$  ( $N=122$ ) und  $^{205}\text{Tl}$  ( $N=124$ ).

Die Regel ist nicht ausnahmslos umkehrbar. Bei neun von den zwölf Doppelisotopen ungerader Ordnungszahl, deren Massenzahlen um zwei Neutronen verschieden sind, ist die mittelständige Neutronenzahl bei keinem Nachbarlement vertreten. Bei drei existieren stabile Isotone dieser Neutronenzahl.

So existieren zu dem Paar  $^{113}\text{In}$  ( $N=64$ ) und  $^{115}\text{In}$  ( $N=66$ ) das  $^{113}\text{Cd}$  ( $N=65$ ) und  $^{115}\text{Sn}$  ( $N=65$ ); zu  $^{121}\text{Sb}$  ( $N=70$ ) und  $^{123}\text{Sb}$  ( $N=72$ ) das  $^{123}\text{Te}$  ( $N=71$ ); und zu  $^{185}\text{Re}$  ( $N=110$ ) und  $^{187}\text{Re}$  ( $N=112$ ) das  $^{187}\text{Os}$  ( $N=111$ ).

Möglicherweise sind jedoch  $^{113}\text{In}$ ,  $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{123}\text{Te}$  und  $^{187}\text{Os}$  gegen K-Elektroneneinfang instabil, wie das von MATTAUCH und FLÜGGE (Kernphysikalische Tabellen, Springer, Berlin 1942, S. 94 unten) diskutiert wird.

Dann wäre auch die Umkehrung der Regel richtig: Alle zwischen den um zwei verschiedene Neutronenzahlen eines Doppelisotops ungerader Ordnungszahl liegenden Neutronenzahlen sind verboten.

Die gezeigte Regelmäßigkeit steht im Zusammenhang mit der MATTAUCHSchen Isobarenregel. Wenn die hier verbotenen Neutronenzahlen beim ersten Nachbarlement vor und nach dem Doppelisotop ungerader Ordnungszahl vertreten wären, so müßten diese Isotope gerader Ordnungszahl Isobare der ungeraden Isotope sein, was nach der MATTAUCHSchen Regel verboten ist. Bei den ferneren Nachbarlementen der (wieder ungeraden) Ordnungszahl + oder - 2 ist in keinem Fall ein Isoton zu finden. Bei den darauffolgenden geradzahligten Elementen der Ordnungszahl + oder - 3 fallen Isotope der verbotenen Neutronenzahl bereits außerhalb des schmalen Stabilitätsstreifens stabiler Isotope. Tatsächlich sind die Isotope  $^{113}\text{In}$ ,  $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{123}\text{Te}$  und  $^{187}\text{Os}$ , die gegen die restlose Gültigkeit der umgekehrten Isotonenregel als stabile Isotope gefunden wurden, auch genau die, welche nach der MATTAUCHSchen Isobarenregel nicht erlaubt wären.

Es scheint deshalb interessant, die vier genannten Isotope auf ihre Stabilität gegen K-Einfang zu untersuchen.

F. L. BREUSCH

Zweites chemisches Institut der Universität Istanbul, den 15. Juli 1946.

### Summary

Of the neutronic numbers 1 to 126 nine are not represented by a stable isotope. The non existent neutronic numbers are those between the neutronic numbers of the two isotopes of an element with an odd atomic number.

### Répartition

#### du nuage électronique et réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques condensés

Les récents progrès faits dans l'application de la Mécanique ondulatoire à l'étude des molécules permettent, en ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques con-

densés, d'obtenir un «diagramme moléculaire» qui donne une image précise et quantitative de la répartition des électrons responsables de la réactivité chimique de ces molécules.

### Le principe de la méthode

Dans une molécule aromatique, l'armature étant fixée par les simples liaisons C—C, il reste pour chaque atome de carbone un électron  $\pi$  de valence. Pour satisfaire à la tétravalence du carbone, on peut écrire des liaisons supplémentaires de différentes façons, d'où différentes formules possibles pour représenter la molécule (ce sont par exemple les formules de KÉKULÉ et de DEWAR pour le benzène). Une liaison  $\pi$  entre 2 carbones adjacents est dite «effective», «ineffective» entre 2 carbones non adjacents. On appelle respectivement formules inexcitées, mono-, di-, triexcitées, etc., les formules possédant 0, 1, 2, 3, ... liaisons ineffectives. Les électrons  $\pi$  de ces liaisons sont plus lâchement liés, et ce sont donc eux qui sont responsables de la réactivité du corps considéré.

En fait aucune de ces formules ne représente vraiment la répartition des électrons  $\pi$  dans la molécule; dans la méthode dont nous donnons un aperçu, on représente cette répartition par une fonction d'onde  $\psi$ . A chacune des  $n$  formules possibles, on fait correspondre une fonction d'onde  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ , et on cherche pour  $\psi$  une combinaison linéaire des  $\varphi_i$ . Le carré du coefficient  $a_i$  de  $\varphi_i$  dans l'expression de la fonction d'onde totale, représente le poids de la  $i^{\text{me}}$  formule dans la représentation exacte. Or, chaque formule correspond à une certaine répartition des électrons  $\pi$ . Pour avoir la véritable répartition, on superpose les répartitions correspondant à chaque formule, chacune étant d'abord multipliée par son poids qu'il s'agit de déterminer<sup>1</sup>.

### Variation des poids avec l'annellation

Nous donnons ci-après les poids obtenus par la méthode de la mésomérie pour les hydrocarbures à 1, 2, 3, 4 noyaux benzéniques accolés. Le benzène et la naphthalène ont été calculés rigoureusement par PAULING et SHERMAN respectivement<sup>2</sup>. L'anthracène avait déjà été calculé par JOHNSON<sup>3</sup> en ne tenant compte que des formules inexcitées et monoexcitées.

Nous avons repris entièrement le calcul de l'anthracène en introduisant les 150 formules diexcitées dont l'importance n'est pas négligeable comme le montre le résultat obtenu. De même nous avons effectué le calcul du naphtacène en tenant compte des 649 formules diexcitées. Les résultats ainsi obtenus constituent des valeurs approchées des poids.

	F. inexcitées		F. monoexc.		F. diexcitées	
	nombre	poids	nombre	poids	nombre	poids
Benzène . . .	2	78 %	3	22 %	0	0 %
Naphtalène .	3	54 %	16	41 %	19	5 %
Anthracène .	4	10 %	48	60 %	150	30 %
Naphtacène..	5	0 %	110	40 %	649	60 %

<sup>1</sup> Pour le détail de la méthode de calcul des fonctions d'onde et des poids voir: R. DAUDEL et A. PULLMAN, L'étude des molécules par la méthode de la mésomérie, J. Physique (sous presse); Comptes Rendus 222, 663 (1946).

<sup>2</sup> J. chem. Physics. 1, 362 (1933); 2, 488 (1934).

<sup>3</sup> Arkiv for Chemie, Min., Geol. 15.4, No. 14 (1941).