



Paul Duhig

RÉSUMÉ.

En utilisant des méthodes de travail et des appareils appropriés, nous avons étudié pour elle-même l'action exercée par la vapeur d'eau à haute température (au-dessus de 1000°) sur la décomposition du sulfate de calcium en vue de la production du gaz sulfureux.

En faisant circuler sur CaSO_4 de la vapeur d'eau au lieu d'air, on a obtenu une décomposition beaucoup plus rapide (plus de 5 fois) à 1300°; dans les conditions des expériences, qui ont porté sur le sulfate de calcium et sur l'anhydrite, on a obtenu des rendements de décomposition dépassant 90 %.

Une décomposition de cet ordre n'est réalisée sans addition d'adjuvant qu'au-dessus de 1450°; c'est donc un abaissement de 150° que procure l'intervention de la vapeur d'eau.

Le rôle accélérateur de la vapeur d'eau est interprété en considérant l'intervention d'une série de processus intermédiaires basés sur le pouvoir hydrolysant de la vapeur d'eau surchauffée, tel qu'il a été observé notamment sur le chlorure de sodium.

Nous remercions Monsieur le Dr. H. Paillard, chef de travaux, pour le concours qu'il nous a prêté pour le montage de l'appareil.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

164. Paul Dutoit

1873 (8 IX) — 1944 (7 I)

(5 IX 44)

Quelques mois seulement après avoir quitté la chaire de chimie minérale de l'Université de Lausanne qu'il a occupée jusqu'en octobre dernier, le Professeur *Paul Dutoit* a succombé à une courte maladie. La chimie suisse perdait en lui un de ses représentants les plus connus en Suisse et à l'étranger. La nouvelle de sa mort, si inattendue, a retenti au loin affectant tous ceux avec qui il avait été en rapport au titre de Professeur, de savant ou de chimiste conseil.

Paul Dutoit, né à Lausanne, était avant tout attaché à ce pays bien qu'il aimât sentir en lui le sang de sa mère zurichoise. Sa carrière scientifique a commencé à Genève à l'école de l'illustre physico-chimiste *Ph.-A. Guye* dont il a été un des plus brillants élèves. A peine avait-il terminé son travail de thèse qu'il était autorisé à enseigner à l'Université de Lausanne comme privat-docent et deux ans plus tard il était chargé de créer un enseignement de chimie

physique à cette université. On ne pouvait mieux confier cette nouvelle chaire dont l'importance n'a cessé de croître depuis lors. C'est sans doute au cours de cette période de 20 ans qui va de 1898 à 1918 que Paul Dutoit a publié ses plus importants travaux scientifiques qui l'ont fait connaître en son pays comme au dehors. Ses principales recherches sont du domaine de l'électrochimie, discipline alors en pleine évolution sous l'effet des puissantes impulsions telles que celles données par *Arrhénius* et par *Ostwald*. D'ailleurs au cours de ces années, comme par la suite, Paul Dutoit s'est constamment préoccupé de l'évolution de l'ensemble de la chimie physique. C'est ainsi qu'il a rédigé de 1906 à 1909 des mises au point annuelles sur les progrès de cette science et que l'on a fait appel à sa collaboration pour les chapitres sur les «Fausses Solutions» et sur la «Tension superficielle» du deuxième supplément au dictionnaire de *Würtz*.

Les travaux de recherche des premières années se rapportent essentiellement à l'étude des solutions dans des solvants autres que l'eau. Par des déterminations de poids moléculaire et de conductibilité il a simultanément montré que la théorie de la dissociation électrolytique établie pour les solutions aqueuses pouvait être étendue aux solutions non aqueuses et que dans celles-ci le pouvoir dissolvant du solvant était d'autant plus grand que le degré de polymérisation était plus élevé. Améliorant les techniques expérimentales d'une part et recherchant avec soin les causes d'erreur d'autre part, il a mis en évidence les erreurs commises par certains expérimentateurs et qui avaient conduit à des conclusions fausses. Ces travaux de P. Dutoit ont abouti aux mêmes résultats que ceux obtenus à la même époque par *Walden* qui s'était également attaché à l'étude de ces questions. Il en résultait que la loi de dilution d'*Ostwald* est applicable aux solutions non aqueuses si leur dilution est suffisante.

Dès 1907, Paul Dutoit a développé avec le plus grand succès les applications de l'électrochimie à l'analyse chimique en utilisant tout particulièrement à cet effet les conductibilités électrolytiques. *Berthelot* en France, *Miolati* en Italie avaient déjà observé que la mesure de la conductibilité électrolytique pouvait servir d'indicateur de fin de réaction. P. Dutoit a tiré parti de ce fait pour créer des méthodes pratiques de dosage. La généralité donnée à celles-ci a conduit à une *volumétrie physico-chimique*. Des analyses très variées peuvent être effectuées de cette manière en ne faisant usage au besoin que de très petites quantités, réalisant ainsi de véritables microdosages. Certaines analyses impossibles par les méthodes de la chimie analytique pouvaient dès lors être effectuées rapidement et avec précision. La *Société chimique de France* l'invita à faire une conférence sur ce sujet.

P. Dutoit et *M. Duboux*, dans une collaboration qui a duré plusieurs années, ont appliqué ces méthodes à l'analyse et à l'étude des vins pour en déterminer quantitativement les constituants: sul-

fates, chlorures, chaux, les acides tartrique, malique, succinique, etc. Tous ces travaux ont abouti à la publication en 1912 d'un ouvrage sur l'analyse des vins par volumétrie physico-chimique. A la même époque un cours de vacances fut organisé au Laboratoire de Chimie Physique pour initier les chimistes œnologues à ces nouvelles méthodes. Ce fut le rendez-vous de chimistes directeurs de stations œnologiques étrangères délégués par leur gouvernement.

On comprend ainsi que la *Société Nationale d'Agriculture de France* ait tenu à décerner sa médaille d'or à P. Dutoit pour l'ensemble de ses travaux.

En faisant appel aux mesures de différences de potentiel au lieu des déterminations de conductibilité électrolytique, P. Dutoit et ses élèves ont indiqué plus tard, dès 1911, la manière de titrer les ions Cu^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , etc. La même méthode permet également le dosage des iodures, bromures et chlorures en présence dans une solution.

La mise au point de la volumétrie physico-chimique eut pour heureuse conséquence la création à Lausanne d'un service d'analyse chimique médicale à l'Hôpital. Ce service tout d'abord placé sous la direction du Professeur Dutoit, s'est par la suite transformé en un établissement privé, actuellement désigné sous le nom d'*Institut de chimie clinique*, longtemps dirigé par le Professeur *Duboux*. L'Etat confie à cet Institut toutes les analyses chimiques délicates dont les résultats sont si utiles aux cliniques de l'Hôpital et aux services hospitaliers du canton de Vaud. En collaboration avec *M. Duboux*, P. Dutoit a contribué à adjoindre à ce laboratoire d'analyse un laboratoire de recherches médicales utilisant tout particulièrement les méthodes d'analyses physico-chimiques. Citons encore dans ce domaine le dosage des alcaloïdes par titrage électrochimique réalisé par P. Dutoit et l'un de ses élèves en 1916. Ce souci des applications physico-chimiques à la biologie l'a conduit beaucoup plus tard encore à poursuivre des recherches spectrographiques pour l'analyse des cendres de sang et d'organes.

En 1918, au moment où il quitta la chaire de chimie physique pour se charger de l'enseignement de la chimie minérale, P. Dutoit orienta ses recherches dans cette nouvelle discipline en se préoccupant de plus en plus des applications industrielles. Il convient dès lors de distinguer dans sa carrière une double activité scientifique et industrielle, où il montre toujours son goût pour la chimie physique dont il applique les méthodes à l'enseignement de la chimie minérale, aux recherches faites dans son laboratoire et à la plupart de ses travaux industriels.

Il introduisit peu après à Lausanne une manière nouvelle d'enseigner la chimie minérale par l'usage généralisé des valences positives et négatives. Invité à nouveau à prononcer une conférence devant la *Société Chimique de France* en 1928, c'est ce sujet qu'il choisit.

P. Dutoit considérait la notion de valence moins du point de vue physique que du point de vue purement chimique et électro-chimique. Les valences, à ses yeux, pour être utiles aux chimistes doivent être établies à partir des propriétés chimiques pour les résumer et soulager ainsi l'effort de mémoire des étudiants.

L'usage des valences polaires positives et négatives ou électro-valences, telles qu'elles peuvent résulter des phénomènes d'électrolyse, donne le moyen simple de comprendre ou de retenir les réactions d'oxydo-réduction. P. Dutoit a constamment cherché à préciser les états de valence de chacun des constituants des combinaisons chimiques de manière à leur rattacher autant que possible les principales propriétés chimiques de ces composés.

Il a formulé l'hydroxylamine:



indiquant par là clairement que l'azote s'y trouve à la valence - 1; le composé NH n'étant pas saturé coordinativement, il ne peut exister sans retenir une molécule d'eau.

Il a admis que le soufre se combine par coordinement et à l'électro-valence zéro aussi bien avec le sulfite pour former l'hyposulfite ou thiosulfate qu'avec les sulfures pour donner les polysulfures. Tandis que dans le dithionite l'existence de deux soufres aux états de valence + II et + IV rappelle l'ensemble de ses propriétés essentielles. P. Dutoit s'est attaché tout particulièrement à comprendre de cette manière la chimie du soufre, du phosphore, de l'azote tout en généralisant cette conception à l'ensemble des éléments chimiques. Il a ainsi été conduit à admettre pour certains composés tel que l'azoture de calcium, deux types de combinaison distincts, un azoture de coordination qui se forme au-dessous de 600° de préférence et un azoture de valence qui prend naissance à plus haute température.

Un certain nombre de problèmes étudiés à son laboratoire lui ont été posés par l'industrie; c'est le cas de l'adsorption par les charbons actifs, sujet sur lequel il a dirigé plusieurs thèses. Il a recherché les relations entre le pouvoir adsorbant et le nombre des canaux existant dans le charbon, leur diamètre et l'état de leur surface.

* * *

L'activité industrielle du Professeur Dutoit a pris une certaine importance dès la guerre de 1914—1918. Le sulfate de cuivre étant rare en Suisse, il a étudié le procédé permettant la récupération du cuivre de déchets d'alliages divers par électrolyse. Il s'est également occupé de la séparation des sels de nickel, de zinc et de fer formés au cours de cette opération. Ces travaux industriels l'ont conduit par la suite à introduire en Suisse, en le perfectionnant, le procédé *Julien* pour la fabrication des planches de cuivre obtenues directement par électrolyse, en évitant le laminage. En suivant les prescriptions qu'il

a déterminées, l'électrolyse donne directement des feuilles de cuivre de 4 mètres sur 2 mètres, l'épaisseur pouvant être à volonté de quelques dixièmes de millimètre à plusieurs millimètres.

Quelques années plus tard, il a poursuivi des recherches sur l'électrolyse du fer, de manière à préparer également ce métal par électrolyse afin d'obtenir un produit industriel.

Le Professeur Dutoit a mis au point un procédé de granulation de la cyanamide facilitant l'emploi de cet engrais, et permettant entre autre son épandage à l'époque des semaines.

Il a pris une très grande part à la mise au point de la fabrication au four électrique de l'acide phosphorique à partir des phosphates naturels, en se préoccupant tout particulièrement de la fabrication de l'acide pur à partir de l'acide brut. De nombreux essais ont été nécessaires pour élaborer un procédé électrolytique dont la réalisation technique paraît assurée sur les bases qu'il a établies.

Il a étudié pendant plus de quinze ans les procédés de fabrication des charbons actifs pour en améliorer les qualités. Ces travaux industriels ont été faits parallèlement aux recherches scientifiques mentionnées ci-dessus.

Il a dirigé de nombreuses recherches pour la fabrication de matériaux légers obtenus à l'aide de poudre d'aluminium et de ciment, de manière que les gaz produits ne s'échappent pas de la masse, auquel cas la prise donne lieu à un matériau trop compact. Il a réalisé une émulsion en électrolysant le mélange ciment et eau en même temps qu'était assurée une agitation convenable.

Il a poursuivi également des essais sur la fabrication thermique du magnésium à partir de son oxyde et du carbure de calcium ou de l'aluminium.

Se préoccupant de l'économie nationale à titre de membre de la *Société suisse de surveillance*, pendant la guerre de 1914—1918, il a cherché à mettre en valeur le potassium contenu dans certains feldspaths d'origine suisse.

Ce sont ses qualités intellectuelles qui le rendirent particulièrement sympathique aux industriels. Il savait simplifier la réalisation des procédés qu'il proposait de manière qu'il devenait facile d'en établir les normes.

* * *

Sa grande amabilité coutumière et le vif intérêt qu'il portait aux questions les plus diverses ont conduit le Professeur Dutoit à jouer un rôle important dans les organismes nationaux et internationaux. Très tôt après sa nomination à l'Université de Lausanne il a présidé la *Société Vaudoise des Sciences Naturelles*. Il a fait partie pendant plusieurs années du Comité de la *Société Suisse de Chimie*, qu'il a présidé de 1922 à 1924. Membre du Comité de rédaction du Journal de chimie

physique fondé par son maître le Professeur *Guye*, P. Dutoit a fortement contribué au développement de ce périodique. Le rôle et l'influence qu'il a eus en Suisse ont été assez grands pour qu'il siège pendant de nombreuses années au *Conseil de l'Ecole Polytechnique Fédérale*.

Les excellents rapports qu'il a entretenus avec ses collègues étrangers et dont il a fait largement bénéficier ses élèves, l'ont tout naturellement désigné pour faire partie du *Conseil de la Chimie Suisse* dont il a été nommé président en 1922 pour succéder au premier président *Ph.-A. Guye*. C'est ainsi qu'il a représenté avec la plus élégante autorité la science de son pays auprès de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*. Son ami, M. *Charles Marie* n'a pas eu de peine à le convaincre de la nécessité de créer dans le cadre de cette Union des *Tables Annuelles Internationales de Constantes et Données numériques*. Il a été dès le début, en 1909, membre de la *Commission Permanente* chargée tout spécialement des intérêts de cet organisme international. Il a collaboré à la publication des volumes de constantes en rédigeant le chapitre des conductibilités électrolytiques. Sans cesse, il s'est préoccupé de résoudre les nombreux problèmes vitaux pour l'existence des organismes internationaux tout particulièrement menacée par les hostilités de 1914—18 et par la guerre actuelle. P. Dutoit s'est efforcé par là de sauvegarder les intérêts de la science toujours si fortement liés à la coopération internationale.

Ces multiples activités lui ont attiré de nombreuses distinctions décernées à l'homme aussi bien qu'au savant ou au chimiste conseil. Il a été nommé successivement chevalier puis officier de la *Légion d'honneur*. La *Société de Chimie Industrielle de France* l'a élu membre d'honneur en 1937, mentionnant que «l'électrochimie et l'électrométallurgie lui sont redatables de progrès importants. Ses travaux sur la conductimétrie, l'analyse thermométrique ont doté la physique d'éléments dont la valeur est chaque jour reconnue plus grande à mesure que les applications s'en multiplient».

Les difficultés inévitables n'ont jamais atteint sérieusement l'optimisme toujours renouvelé du Professeur Dutoit servi par une imagination constamment en éveil. Il savait gagner rapidement la confiance de ceux avec qui il avait affaire. Il captait le jeune intérêt de ses élèves par le charme d'une conversation qu'il prenait plaisir à alimenter de tout ce qu'il rapportait de ses nombreux déplacements. A ces occasions, il les mettait en contact avec des réalités nouvelles pour la plupart d'entre eux, les préparant ainsi à affronter les problèmes que pose l'industrie.

Il a conservé tout au long de sa carrière cette sensibilité qu'il aimait à retrouver en *Baudelaire* et en *Verlaine*. Ce penchant de son caractère était si marqué que peut-être eût-il voulu vivre en poète ?

Ch. Haenny.

Publications du Professeur Paul Dutoit.

Mémoires scientifiques.

1. Effets thermiques produits par les mélanges de liquides organiques. Sur une formule de *M. Bertrand*. Thèses, Genève, 1897.
2. Relation entre la polymérisation des liquides et leur pouvoir dissolvant (en collaboration avec Melle *Aston*). C. r. **125**, 240 (1897).
3. Sur la conductibilité des électrolytes dans les dissolvants organiques (en collaboration avec *L. Friderich*). Bl. [3] **19**, 321—337 (1898).
4. Sur la tension superficielle de quelques liquides organiques (en collaboration avec *L. Friderich*). C. r. **130**, 327 (1900).
5. Sur la tension superficielle des liquides (en collaboration avec *L. Friderich*). Arch. Sci. phys. nat. **9**, 1—28 (1900).
6. Sur la polymérisation de quelques oximes aliphatiques (en collaboration avec *A. Fath*). J. Chim. phys. **1**, 358—378 (1903).
7. Conductibilité, dissociation et propriétés des électrolytes dans les dissolvants autres que l'eau. J. Chim. phys. **1**, 617—656 (1904).
8. Conductibilités limites de quelques électrolytes binaires dans l'accétone (en collaboration avec *A. Levier*). J. Chim. phys. **3**, 435—455 (1905).
9. Cinétique de la transformation thiourée-sulfocyanure d'ammonium, en solution aqueuse diluée (en collaboration avec *L. Gagnaux*). J. Chim. phys. **4**, 261—266 (1906).
10. Über molekulare Leitfähigkeit, Betrag und Gesetze der Dissociation organischer und anorganischer Lösungsmittel. Z. El. Ch. **12**, 642—644 (1906) (en collaboration avec *Gyr, Levier, Ottiker, Rappeport, Nicollier et Gagnaux*).
11. Réactions ioniques dans l'accétone (en collaboration avec *H. Demierre*). J. Chim. phys. **4**, 565—575 (1906).
12. Analyse physico-chimique des vins (en collaboration avec *M. Duboux*). C. r. **147**, 134 et 351 (1908).
13. Conductibilités limites de quelques électrolytes dans l'alcool éthylique (en collaboration avec *H. Rappeport*). J. Chim. phys. **6**, 545—551 (1908).
14. Étude théorique sur l'acidité du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **46**, 672—678 (1908).
15. Dosage simultané des sulfates, de l'acidité totale et des matières tannantes dans le vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **46**, 690—694 (1908).
16. Détermination des bases volatiles dans le vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **46**, 703—706 (1908).
17. Chaleurs de dissociation de quelques électrolytes dans des dissolvants organiques (en collaboration avec *H. Duperthuis*). J. Chim. phys. **6**, 699—725 (1908).
18. Viscosités et conductibilités limites (en collaboration avec *H. Duperthuis*). J. Chim. phys. **6**, 726—731 (1908).
19. Constante de capillarité et poids moléculaire (en collaboration avec *P. Mojoiu*). J. Chim. phys. **7**, 169—188 (1909).
20. Conductivités de solutions très diluées dans l'anhydride sulfureux (en collaboration avec *E. Gyr*). J. Chim. phys. **7**, 189—203 (1909).
21. Volumétrie physico-chimique I. Précipitations suivies par les conductibilités électriques. J. Chim. phys. **8**, 12—26 (1910).
22. Volumétrie physico-chimique II. Dosages et séparation des métaux alcalino-terreux (en collaboration avec *P. Mojoiu*). J. phys. **7**, 27—41 (1909).
23. Dosage physico-chimique des cendres du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **47**, 402—408 (1909); voir aussi Ann. chim. anal. appl. **15**, 333—338 (1910).

24. Quelques résultats de l'analyse physico-chimique des vins (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. Soc. Vaud. Sci. **45**, 417—461 (1909).
25. Sur l'acidité réelle du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **48**, 133—141 (1910).
26. Volumétrie physico-chimique. III. Précipitations suivies par les différences de potentiel. IV. Dosage du cuivre et de l'argent. V. Dosage et séparation des halogénures (en collaboration avec *G. von Weisse*). J. Chim. phys. **9**, 578—640 (1911).
27. L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. Inst. intern. agriculture, Rome, 3, N° 12 (1912).
28. Dosage des acides tartrique, malique et succinique du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. [4] **13**, 833—862 (1913).
29. Dosage des sulfates du vin par volumétrie physico-chimique (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. [4] **13**, 1069—1075 (1913).
30. Détermination des alcaloïdes par tirage physico-chimique (en collaboration avec *Meyer-Lévy*). J. Chim. phys. **14**, 353—360 (1916).
31. Sur une nouvelle méthode de volumétrie physico-chimique appliquée à quelques problèmes de chimie minérale (en collaboration avec *Ed. Grobet*). J. Chim. phys. **19**, 324—327 (1921).
32. Sur les entraînements par les précipités (en collaboration avec *Ed. Grobet*). J. Chim. phys. **19**, 329—330 (1921).
33. Rapport de la Commission Suisse des poids atomiques (en collaboration avec *A. L. Bernoulli, Ph.-A. Guye et W. D. Treadwell*). Helv. **4**, 449 (1921).
34. Sur l'azoture de calcium (en collaboration avec *A. Schnorf*). C. r. **187**, 300 (1928).
35. Analyse spectrographique des cendres de sang et d'organes (en collaboration avec *Ch. Zbinden*). C. r. **188**, 1628 (1929).
36. Analyse spectrographique des cendres d'organes (en collaboration avec *Ch. Zbinden*). C. r. **190**, 172 (1930).
37. Sur la décomposition du carbure de calcium (en collaboration avec *M. Rossier*). J. Chim. phys. **29**, 238 (1932).
38. Préparation du ferrophosphore au four électrique. J. Four. électr. Ind. électro-chim. **47**, 16—18, 49—51 (1938). Recueil des travaux publiés à l'occasion du 4me centenaire de l'Université de Lausanne.
39. Poids atomique du chlore dans les résidus industriels (en collaboration avec *K. V. Yacobian*). Helv. **22**, 805—808 (1939).
40. Principe d'une méthode d'analyse physico-chimique pour reconnaître le mouillage du vin (en collaboration avec *M. Duboux*, pli cacheté déposé à la Société Vaudoise des Sciences naturelles le 21 octobre 1915). Bl. Soc. Vaud. Sci. **62**, 430 (1944).

Ouvrages.

L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, in 8°, 189 pages (en collaboration avec *M. Duboux*). *Rouge & Cie.*, éditeurs, Lausanne 1912.

Sur le potentiel métal-solution dans les dissolvants autres que l'eau. *Hermann & Cie.*, éditeurs, Paris 1934.

Conférences, mises au point et articles divers.

1. La chimie-physique en 1906. J. Chim. phys. **5**, 113—130 (1907).
2. Tension superficielle. 2me suppl. dict. de *Wurtz*, Paris 1908, 686—692.
3. Fausses solutions. 2me suppl. dict. de *Wurtz*, Paris 1908, 516—523.
4. La chimie-physique en 1907. J. Chim. phys. **6**, 307—323 (1908).
5. La chimie-physique en 1908 (en collaboration avec *G. Baume*). J. Chim. phys. **7**, 232-259 (1909).

6. La chimie physique en 1909. Stoechiométrie. J. Chim. phys. **8**, 415—426 (1910).
7. Sur la volumétrie physico-chimique. Bl. [4] **7**, I—XXXIX (1910) (conférence).
8. Une orientation de la chimie analytique. Arch. Sci. phys. nat. [4] **36**, 521—533 (1914); voir aussi Verh. Schweiz. Naturf. Ges. **1913**, II. 61—74.
9. Un aspect du problème de la valence en chimie minérale. Bl. [4] **43**, 785—799 (1928) (conférence).

Brevets.

1. Procédé pour la préparation d'un engrais complet granulé.
Brevet suisse 94689, 10/6, 1920.
2. Traitement de la tourbe pour l'obtention simultanée d'hydrate de carbone et de produits combustibles (en collaboration avec *L. Friderich*).
Brevet suisse 126185, 8/2, 1927. Id. Brevet français 644440, 24/11, 1927.
3. P_2S_5 , pentasulfure de phosphore.
Brevet suisse 131096, 1/12, 1927.
Brevet anglais 301500, 22/11, 1928.
4. Traitement de produits cellulosiques tels que bois, déchets de bois, tourbe.
Brevet suisse 138305, 6/10, 1928.
5. Météaphosphate de potassium, préparation à partir de polysilicate de potassium (orthoclase, leucite), etc. (en collaboration avec *Ed. Urbain*).
Brevet français 688246, 30/3, 1929.
6. Matériaux légers en ciment.
Brevet suisse 152814, 20/1, 1931.

165. Über blutgerinnungshemmende Stoffe II

von P. Karrer, E. Usteri und B. Camerino.

(5. IX. 44.)

In unserer letzten Mitteilung über blutgerinnungshemmende Polysaccharid-polyschwefelsäure-ester¹⁾ haben wir u. a. Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester beschrieben, die sich bei guter antihaemorrhagischer Wirkung durch eine gegenüber anderen Polysaccharid-polyschwefelsäure-estern verminderte Toxicität auszeichnen. Durch Einhaltung bestimmter Darstellungsbedingungen ist es inzwischen gelungen, die Giftigkeit solcher Präparate noch weiter herabzusetzen und zu Verbindungen zu gelangen, die bei einer Wirksamkeit von 75000—80000 E/g in einer Dosis von 0,5—0,75 g pro kg Tiergewicht vertragen werden²⁾.

Solche Präparate sind, wie zu erwarten war, nicht einheitlich. Wie das natürliche Heparin lassen sie sich in Fraktionen aufteilen, die sich in der Wirksamkeit und im Schwefelgehalt wesentlich unterscheiden. Unter den verschiedenen Fraktionierungsverfahren, die wir

¹⁾ P. Karrer, H. Koenig und E. Usteri, Helv. **26**, 1296 (1943).

²⁾ Über die Definition der Antikoagulationseinheit (E) und über die Toxicitäten der Polysaccharid-polyschwefelsäure-ester, vgl. Helv. **26**, 1296 ff. (1943).