

Durch diese neuen Untersuchungen wird das Auftreten der „antipodischen Hemmung“ beim oxydativen Aminosäure-Abbau bewiesen. Sie bringt das Zustandekommen des *Abderhalden'schen* Schockphänomens dem Verständnis näher. Solange jedoch das Auftreten messbarer Quantitäten von *d*-Aminosäuren als Metabolite nicht eindeutig bewiesen ist, hat die antipodische Hemmung keine physiologische, sondern nur theoretische Bedeutung.

Frl. *Frieda Nebiker* hat bei den Versuchen wertvolle Hilfe geleistet.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel.

218. Etude critique des réactifs des cations.
12. Réactifs des cations et des anions du chrome

par **P. Wenger** et **R. Duckert**.

(Collaboratrice Mlle **Y. Rusconi**.)

(26 X 44)

Nous présentons, dans ce travail, l'étude des cations et des anions du chrome, faisant suite à celle des ions d'autres éléments¹⁾. Nous avons fait un examen approfondi des réactifs du chrome pour procéder à un choix de quelques-uns des meilleurs, en nous inspirant des mêmes principes critiques que précédemment.

Nous nous sommes basés sur la liste des réactifs établie par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux (Premier Rapport de la Commission) et sur les indications de la bibliographie des années 1937–1943.

Il nous semble utile de proposer, pour un usage pratique, des réactifs du cation Cr^{+++} aussi bien que des anions CrO_4^{--} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, tous ces ions se rencontrant fréquemment dans l'analyse. Il faut noter aussi que le cation peut facilement être oxydé en anion et recherché ensuite au moyen des réactifs de ce dernier.

1. Réactifs des ions du chrome dont nous ne recommandons pas l'emploi.

Nous énumérons ci-dessous tous les réactifs que nous avons décidé d'éliminer au cours de nos recherches. Ils se répartissent en quatre groupes d'après leurs défauts caractéristiques.

¹⁾ 11e Etude, *Helv.* **27**, 759 (1944); voir également *Helv.* **26**, 416 (1943)..

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Réagissent avec les cations du même groupe (Al ⁺⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺⁺)	Réagissent avec les oxydants	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
CrO ₄ '' 1*)	Acétate de thallium(I)	C. W. Chanot et E. M. Mason				+
Cr''' 2	Dichromate de potassium + pyridine	I. M. Korenman	+	+		
CrO ₄ '' 5	Brucine	Dragendorff	+			+
Cr''' 6	Salicylate de sodium	C. van Zijp		+		
Cr''' 7	Quinoléine + acide oxalique	A. Martini		+		
CrO ₄ '' 8	Cocaine	M. Wagenaar			+	
CrO ₄ '' 12	Nitrate d'argent	K. Haushofer				+
CrO ₄ '' 14	Acétate de plomb + hydroxyde de potassium	Behrens-Kley				+
Cr''' 15	Nitrate d'argent (ou de mercure(II))	N. A. Tananaeff				+
Cr''' 16	Chlore (ou brome) + nitrate d'argent	E. Posner	+			
Cr''' 17	Cyanate de potassium	R. Ripan	+			
Cr''' 18	Oxyde de zinc + anion sulfurique	C. Montemartini et E. Vernazza	+	+		
Cr''' 26	Jaune d'alizarine acide R. C. (Jaune d'anthracène)	F. Feigl et R. Stern		+		
Cr''' 27	Rouge d'alizarine acide G	F. Feigl et R. Stern		+		
CrO ₄ '' 28	Diphénylthiocarbazide	W. Parri		+		
Cr''' 29	Amines aliphatiques	E. J. Fischer	+	+		
CrO ₄ '' 30	m-Phénylène-diamine	D. Katakotsinos	+			
Cr''' 31	Résorufine	H. Eichler	+			
CrO ₄ '' 32	Bleu de méthylène	L. Passerini et L. Michelotti	+			
Cr''' 33	Acide p-diméthylaminobenzène-azobenzènesulfonique (méthylorange)	M. E. Pozzi-Escot		+		

*) Ces numéros ont été adoptés dans le Premier Rapport de la « Commission Internationale des Réactifs » (1938).

N°	Réactifs	Auteurs	Pas-sensibles	Réagissent avec les cations du même groupe (Al ⁺⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺⁺)	Réagissent avec les oxydants	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
Cr ₂ O ₇ '' 41	Vanadate d'ammonium + tartrate dipotassique	Barreswill	+			
CrO ₄ '' 42	Chlorure de manganèse(II)	L. L. de Koninck	+			
Cr ⁺⁺⁺ 43	Chlorate de potassium	G. Gutzeit		+		
Cr ⁺⁺⁺ 44	Hypochlorite (ou hypobromite) de sodium	G. Chaborski	+	+		
Cr ⁺⁺⁺ 45	Oxydants: peroxyde d'hydrogène, bioxyde de sodium.	G. Gutzeit				+
CrO ₄ '' 50	Extrait de bois de Campêche (hématoxyline)	A. Vogel		+		
CrO ₄ '' 51	Dihydroxy-3,5-toluène (orcinol)	Lindo	+			
CrO ₄ '' 52	Diphénylamine	Laar			+	+
Cr ⁺⁺⁺ 53	Phénol	Lindo	+			
CrO ₄ '' 55	Ether diméthylque du pyrogallol	J. Meyerfeld			+	
CrO ₄ '' 56	Rouge chrome acide	G. Gutzeit		+		
CrO ₄ '' 58	α-Naphtylamine	G. Gutzeit	+		+	
CrO ₄ '' 59	Diphénylbenzidine	I. L. Newell et W. H. Keele			+	
Cr ⁺⁺⁺ 60	Bleu sérichrome R.	G. C. Spencer		+	+	
CrO ₄ '' 61	Diphénylcarbazone	Th. Grossel			+	
CrO ₄ '' 62	Phényl-β-naphtylamine	A. Sá			+	
CrO ₄ '' 63	Phénylsemicarbazide (eryogénine)	L. Bornet		+		
Cr ⁺⁺⁺ 64	Dérivés azoïques de l'hydroxy-8-quinoléine	G. Gutzeit et R. Monnier	+			
Cr ⁺⁺⁺ 70	Sulfure de sodium	A. Glazunow		+		
Cr ⁺⁺⁺ 71	Benzidine	A. Glazunow			+	

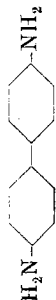
N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Réagissent avec les cations du même groupe (Al ⁺⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , Mn ⁺⁺⁺ ,.....)	Réagissent avec les oxydants	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
Cr ⁺⁺⁺ 72*)	Phénylglycine	<i>J. V. Dubsky</i>		+		
Cr ⁺⁺⁺ 73	Hexanitrodiphénylamine (aurantia)	<i>O. G. Scheinziß</i>	+	+		
CrO ₄ '' 74	Chlorure de dinitrotétraminocobalt (chlorure crocéocobaltique)	<i>L. K. Yanowski</i> et <i>W. A. Higgins</i>		+		
CrO ₄ '' 76	Trichlorure d'hexaminocobalt (chlorure lutéocobaltique)	<i>M. P. Babkin</i>		+		
CrO ₄ '' 77	Diéthylamino-isopentylamino-8-méthoxy-6-quinoléine (plasmochrome)	<i>B. K. Nandi</i>			+	
CrO ₄ '' 78	α, α' -Bipyridyle de fer(II)	<i>N. S. Polucktoff</i> et <i>W. A. Nasarenko</i>			+	
CrO ₄ '' 79	Hydrochlorure de p-phénétidine	<i>N. Wawilow</i>			+	
CrO ₄ '' 80	Tellurite de potassium + o-phénanthroline de fer(II) .	<i>R. Lang</i>			+	
CrO ₄ '' 81	Tellurite de potassium + bromure de potassium + carmin d'indigo	<i>R. Lang</i>			+	
CrO ₄ '' 82	Diphénylamine + cation Mn ⁺⁺⁺	<i>R. Lang</i>			+	

*) Les réactifs 72 à 82 ne figurent pas dans le Premier Rapport de la « Commission des Réactifs ».

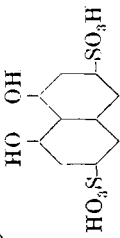
2. Réactifs des ions du chrome dont nous recommandons l'emploi.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
Cation Cr...						
1. Microscope (M).						
Cr... 13	Chlorure de césium + hydrogénosulfate de potassium Sels solides	ClCs + SO ₄ HK	II—III*) 20° ↓ □ v	0,6[M] ^{0,01}	1:1,67 × 10 ⁴ 10 ^{-4,22}	n. *: Cu, Bi, Cd, As, Sn, Rh, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, Ce, Zr, Th, Ti, Zn, Mn, Ni, Mg, alcalins. Sensibilité dimi- nuée par: Ag, Hg, Pb, Sb, Au, Ir, V, Fe, U, terres rares, Y, Co, alcalino-terreux. ○ et *: Al
Cr... 24	Benzidine + peroxyde de sodium  + O ₂ Na ₂ Sol. sat. de benzidine dans CH ₃ CO ₂ H glacial Peroxyde de sodium solide	3—10	V HONa 20° □ bl	0,01[M] ^{0,01}	1:10 ⁶ 10 ⁻⁶	n. ○ et n. *: Hg ⁺⁺ , Bi, Cd, As, Sb, Pt, SeO ₄ ⁺⁺ , Mo, W, Nb, Ta, Al, U, terres ra- res, Y, Ti, Zr, Th, Be, Ti, Zn, Ni, alcalino- terreux, alcalins. Sensibilité dimi- nuée par: Rh, Pd, Te, Fe... ○ et *: Ag, Hg ⁺ , Cu ⁺⁺ , Pb, Sb, Au, Ir, V..., Ti..., Mn, Co, F ⁺

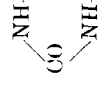
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Biblio- graphie	Carac- téristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de percep- tibilité)	Limite de dilution	Spécificité
2. Godet (A).						
Cr... 24	<i>Benzidine + peroxyde de sodium</i>  + O ₂ Na ₂ Sol. sat. de benzidine dans CH ₃ CO ₂ H glacial Peroxyde de sodium solide	3—10	V HONa*) 20° □bl	0,06[A] ^{0,03} 1 : 5 × 10 ⁵ 10 ^{-5,70}	Voir plus haut	
3. Touche sur papier filtre (B).						
Cr... 24	<i>Benzidine + peroxyde de sodium</i>  + O ₂ Na ₂ Sol. sat. de benzidine dans CH ₃ CO ₂ H glacial Peroxyde de sodium solide	3—10	V HONa 20° □bl	0,15[B] ^{0,03} 1 : 2 × 10 ⁵ 10 ^{-5,30}	Voir plus haut	

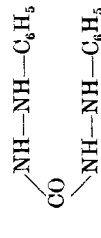
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N ^o	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
2. Godet (A).						
CrO ₄ '25	Acide dihydroxy-1,8-naphthalène-<i>disulfonique</i>-3,6 (acide chromotrope)  Sol. sat. dans H₂O	13—17	II NO₃H*) 20⁰ □r	0,6[A] ^{0,03}	1:5 × 10⁴ 10^{-4,70}	n. O et n. *: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, Sb..., Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Mo, V, Nb, Ta, Al, U, Ce, terres rares, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins. Sensibilité diminuée par: As, Sb..., Sn, Te, W
CrO ₄ '49	Résine de guaiac Sol. à 1 % dans C₂H₅OH	18	II SO₄H₂ 20⁰ □bl	0,3[A] ^{0,03}	1:10⁵ 10⁻⁵	n. O et n. *: Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, As..., Sn..., Rh, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe..., U, Ce..., terres rares, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Sr, Ca, Mg, alcalins. Sensibilité diminuée par: Bi, As..., Sn..., Ba O et *: Sb, Au, Ir, V, Ce...

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
CrO ₄ '57	<i>Stychnine</i> $C_{21}H_{22}O_3N_2$ Sol. à 1 % dans SO_4H_2 concentré	19—20	I SO_4H_2 *) 20° ☐ r/or	0,3[A] ^{0,03}	1:10 ⁵ 10 ⁻⁵	n. O et n. *: Ag, Hg, Cu, Bi, Cd, As, Sb..., Sn..., Au, Rh, Pd, Ir, Mo, W, Nb, Ta, Al, Ce..., terres rares, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Mn, Ni, alcalino-terreux, alcalins. Sensibilité diminuée par: Pb, Sb..., Pt, Se, Te, Fe, U, Th, Co O: Ce... *: Sn'', Ce...
CrO ₄ '54	<i>sym-Diphénylcarbazide</i>  Sol. à 1 % dans C_2H_5OH	21—33	II 20° ☐ v	0,03[A] ^{0,03}	1:10 ⁶ 10 ⁻⁶	*: oxydants, MoO_4 '', MnO_4 ', Au, V O: Hg, Cu, Fe n. *: Ag, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Pt, Se, Te, W, Al, Tl

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
3. Touche sur papier filtre (B).						
CrO ₄ '25	<i>Acide dihydroxy-1,8-naphtalène-disulfonique-3,6</i> (acide chromotrope)  Sol. sat. dans H₂O	13—17	II NO ₃ H*) 20° □r	1[B] ^{0,03}	1:3 × 10 ⁴ 10 ^{-4,48}	Voir plus haut
CrO ₄ '49	<i>Résine de gaïac</i> Sol. à 1 % dans C₂H₅OH	18	II SO ₄ H ₂ 20° □bl	0,3[B] ^{0,03}	1:10 ⁵ 10 ⁻⁵	Voir plus haut
CrO ₄ '54	<i>sym-Diphénylcarbamide</i>  Sol. à 1 % dans C₂H₅OH	21—33	II 20° □v	0,03[B] ^{0,03}	1:10 ⁶ 10 ⁻⁶	Voir plus haut
4. Macro- et micro-éprouvettes (C et D).						
CrO ₄ '25	<i>Acide dihydroxy-1,8-naphtalène-disulfonique-3,6</i> (acide chromotrope) 	13—17	II NO ₃ H 20° □r	1[D] ⁵	1:5 × 10 ⁶ 10 ^{-6,70}	Voir plus haut

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
CrO ₄ '40	<i>Peroxyde d'hydrogène</i> O ₂ H ₂ Peroxyde d'hydrogène à 3 %	34—45	II ClH*) 20° □bl	2[C] ^{0,1}	1:5 × 10 ⁴ 10 ^{-4,70}	n. O et n. *: Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Sb, Sn***, Au, Rh, Pd, Pt, Se, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe***, U, Ce, terres rares, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins. Sensibilité diminuée par: Bi, As, Ir, Te, Fe**, Tl, Tl... *: V
CrO ₄ '49	<i>Résine de gâac</i> Sol. à 1 % dans C ₂ H ₅ OH	18	II SO ₄ H ₂ 20° □bl	I[C] ¹	1:10 ⁶ 10 ⁻⁶	Voir plus haut
CrO ₄ '57	<i>Strychnine</i> C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂ Sol. à 1 % dans SO ₄ H ₂ concentré	19—20	I SO ₄ H ₂ 20° □r/or	0,1[C] ^{0,1}	1:10 ⁶ 10 ⁻⁶	Voir plus haut
CrO ₄ '54	<i>sym-Diphényl-carbazide</i> NH—NH—C₆H₅ CO NH—NH—C₆H₅ Sol. à 1 % dans C ₂ H ₅ OH	21—33	II 20° □v	0,1[C] ^{0,1}	1:10 ⁶ 10 ⁻⁶	Voir plus haut

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

ABRÉVIATIONS

A: godet	I: fortement acide
B: papier filtre	II: acide
C: micro-éprouvette	III: neutre
D: macro-éprouvette	IV: alcalin
M: microscope	V: fortement alcalin
	20°: température à laquelle la réaction doit être faite
↓: précipité	□: coloration
w: blanc	v: violet
n: noir	j: jaune
bl: bleu	br: brun
r: rouge	or: orange
gr: vert	w/n: gris

exemple: ↓ □ r = précipité rouge

○: réaction identique

n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)

*: gêne la réaction

n. *: réagit, mais sans amener de perturbation

+++ cat. = un grand nombre de cations

0,3[A]^{0,03} (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³)

1:10⁵ ou 10⁻⁵ = limite de dilution.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) *J. Vermande*, Pharm. Weekb. **55**, 1131 (1918); C. **1918**, II, 662; Abstr. **1918**, 2294.
- 2) *A. Martini*, Mikroch. **8**, 143 (1930).
- 3) *N. Schoorl*, Z. anal. Ch. **48**, 219 (1909).
- 4) *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse 88.
- 5) *N. A. Tananaeff*, Z. anorg. Ch. **140**, 327 (1924).
- 6) *N. A. et J. W. Tananaeff*, Z. anorg. Ch. **170**, 113 (1928).
- 7) *S. P. Leiba et M. M. Schapiro*, Betriebs-Lab. **3**, 503, (1934); C. **1936**, I, 3183; Abstr. **1935**, 1737.
- 8) *L. M. Kuhlberg*, Mikroch. **20**, 244 (1936).
- 9) *L. M. Kuhlberg*, Betriebs-Lab. **7**, 905 (1938); C. **1940**, II, 1477.
- 10) *W. Rudzik*, Oberflächentechn. **18**, 115 (1941); C. **1942**, I, 236.
- 11) *W. A. Hynes et L. K. Yanowski*, Mikroch. **25**, 57 (1938).
- 12) *L. K. Yanowski et W. A. Hynes*, Mikroch. **25**, 61 (1938).
- 13) *P. Koenig*, Landw. Jahreshb. **39**, 775 (1910); C. **1911**, I, 498; Abstr. **1911**, 2666.
- 14) *P. Koenig*, Ch. Z. **35**, 277 (1911).
- 15) *F. Garratt*, Ind. Eng. Chem. **5**, 298 (1913).
- 16) *G. Gutzeit*, Helv. **12**, 840 (1929).
- 17) *K. Heller*, Mikroch. **12**, 332 (1933).
- 18) *H. Schiff*, A. **120**, 208 (1861).
- 19) *M. Wagenaar*, Pharm. Weekb. **66**, 1073 (1929); C. **1930**, I, 869; Abstr. **1930**, 683.
- 20) *S. Augusti*, Mikroch. **17**, 17 (1935).
- 21) *P. Cazeneuve*, J. Pharm. Chim. [6] **12**, 150 (1900); Bl. [3] **23**, 701 (1900); Z. anal. Ch. **41**, 568 (1902).
- 22) *N. M. Stover*, Am. Soc. **50**, 2363 (1928).
- 23) *F. Feigl et P. Krumholz*, Mikroch. Pregl-Festschr. **80** (1929).
- 24) *K. Heller et P. Krumholz*, Mikroch. **7**, 213 (1929).
- 25) *G. Sensi et R. Testori*, Ann. chim. applic. **19**, 383 (1929); C. **1930**, I, 1334; Abstr. **1930**, 1053.

- 26) *G. Gutzeit*, Thèse, 10, Genève 1929.
- 27) *F. Feigl*, Mikroch. *Emich-Festschr.* 127 (1930).
- 28) *F. Feigl*, Z. angew. Ch. **44**, 739 (1931).
- 29) *K. Klanfer*, Mikroch. **9**, 34 (1931).
- 30) *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3e éd. 230.
- 31) *Th. Grosset*, Ann. Soc. sci. Bruxelles [B], **53**, 16 (1933); C. **1933**, II, 94; Abstr. **1933**, 2902.
- 32) *K. Heller*, Mikroch. **12**, 333 (1933).
- 33) *L. Thiebaut*, Chem. Age **28**, 411 (1933); C. **1933**, II, 747.
- 34) *Barreswill*, Ann. Chim. Phys. [3] **20**, 364 (1847).
- 35) *C. F. Schönbein*, A. **108**, 160 (1858).
- 36) *G. Werther*, J. pr. **83**, 195 (1861).
- 37) *Storer*, J. pr. **80**, 44 (1860).
- 38) *Baumann*, Z. angew. Ch. **4**, 136 (1891).
- 39) *C. Reichard*, Z. anal. Ch. **40**, 577 (1901).
- 40) *W. J. Karlslake*, Am. Soc. **31**, 250 (1909).
- 41) *A. Terni*, G. **43**, II, 63 (1913).
- 42) *O. Lutz et J. Jacoby*, Latvijas Augstskolas Univ. Raksti **3**, 109 (1922); C. **1923**, II, 219; Abstr. **1923**, 3147.
- 43) *A. Scheinkmann*, Z. anal. Ch. **83**, 183 (1931).
- 44) *W. B. S. Bishop et F. P. Dwyer*, Austr. Chem. Inst. J. et Proc. **2**, 278 (1935); Abstr. **1936**, 4781.
- 45) *M.-E. Rumpf*, Ann. Chim. [11] **8**, 500 et 513 (1937).

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique
et de Microchimie de l'Université.

219. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

32. Mitteilung ¹⁾).

17-iso-Ätio-allo-cholansäure

von J. von Euw und T. Reichstein.

(27. X. 44.)

Zur Gewinnung von Ätio-allo-cholansäure (I)²⁾ wurde 3-Keto-ätio-allo-cholansäure-methylester (IV)³⁾ durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat auf 170° nach *Wolff-Kishner* reduziert. Ausser der erwarteten Säure (I), die bei der Methylierung den bekannten Methylester (II)²⁾³⁾⁴⁾ lieferte, erhielten wir in kleiner Menge eine isomere Säure, die ebenfalls in Form ihres Methylesters völlig gereinigt wurde. Er schmolz 10° tiefer als (II) und zeigte eine um

¹⁾ 31. Mitt., *M. Sorkin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1631 (1944).

²⁾ *R. Tschesche*, B. **68**, 7 (1935).

³⁾ *M. Steiger, T. Reichstein*, Helv. **20**, 1040 (1937).

⁴⁾ *Pl. A. Plattner, A. Fürst*, Helv. **26**, 2266 (1943).