

362. Jan Bielecki und Victor Henri:
Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone der Fettreihe. I.

(Eingegangen am 12. August 1912.)

Seit den klassischen Untersuchungen von Stokes im Jahre 1852 wissen wir, daß ein enger Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution der organischen Körper besteht. Das Studium der Absorption in Ultraviolett im besonderen ist von A. Miller (1862) begonnen und dann von Soret und hauptsächlich von Hartley fortgesetzt worden, nachdem der letztere sich mit Huntington vereinigt hatte (1878), um die Absorptionsspektren von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren und Estern zwischen 5896 und 2000 Å. E. zu photographieren.

Die allgemeinen, uns hier besonders interessierenden Schlüsse, die von Hartley und Huntington¹⁾ erhalten wurden, sind folgende:

1. Die normalen Alkohole der Serie $C_nH_{2n-1}OH$ sind hervorragend durchlässig für die ultravioletten Strahlen; reiner Methylalkohol verhält sich fast wie Wasser.
2. Die normalen Fettsäuren zeigen stärkere Absorption der kürzeren ultravioletten Strahlen, als die normalen Alkohole, welche gleichviele Kohlenstoffatome enthalten.
3. Die Absorption wächst vom ultraviolettem Ende aus mit jeder Zunahme um CH_2 in der Molekel der Alkohole und Säuren.
4. Wie die Alkohole und Säuren, sind auch die aus ihnen entstehenden Ester sehr durchlässig für ultraviolette Strahlen und besitzen keine Absorptionsbanden.

Seit Hartleys ersten Arbeiten beziehen sich alle anderen auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen hauptsächlich auf verschiedene aromatische Verbindungen, während die Anzahl der Arbeiten über die Absorption aliphatischer Körper ziemlich beschränkt ist. Von den letzteren sind besonders zu erwähnen diejenigen von Stewart, Baly und seinen Mitarbeitern, von Hantzsch, Ley und v. Engelhardt u. a. — Als gemeinsames Zeichen dieser Untersuchungen mag erwähnt werden, daß sie qualitativ sind und zum allgemeinen Schluß kommen, daß aliphatische Verbindungen sich durch eine kontinuier-

¹⁾ Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser, 3 Bde., 1905, der Artikel von Prof. W. N. Hartley: »Über Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper«.

liche Absorption auszeichnen, die bei Anwesenheit gewisser chromophorer Gruppen (z. B. $\text{CH}_2\text{CO}-$ oder $-\text{CO.CO}-$) zu einer selektiven werden kann.

Von den quantitativen Untersuchungen im Ultraviolett seien hervorgehoben die im Jahre 1904 unter Benutzung einer Thermosäule ausgeführten Messungen von A. Pflüger¹⁾ über die Absorption von Äthylalkohol und Glycerin.

Da wir gelegentlich der Untersuchungen des einen von uns über die Wirkung ultravioletter Strahlen auf Stärke²⁾ uns überzeugt haben, daß es aus Mangel an quantitativen und systematischen Forschungen über Absorption aliphatischer Verbindungen zurzeit noch nicht möglich ist, positive analytische Schlüsse über das Vorhandensein dieser oder jener organischen Körper zu ziehen, haben wir uns vorgenommen, quantitativ die Absorption ultravioletter Strahlen durch organische Verbindungen zu studieren.

Unter Benutzung eines großen Hilgerschen Quarz-Spektrographen und Eisen-Kadmium-Funken als Lichtquelle haben wir die Absorption für verschiedene Linien im Ultraviolett quantitativ bestimmt durch Vergleich der Intensität der erhaltenen Linien nach dem Durchgang durch verschiedene Schichtdicken. Die dabei benutzte Methode ist von dem einen von uns (Victor Henri) ausgearbeitet worden und wird an einem anderen Ort ausführlich beschrieben. Als Absorptionsgefäß diente uns das von Baly und Desch empfohlene: es besteht aus zwei in einander verschiebbaren, mit Quarzplatten verschließbaren Gläsern, die durch ein Stück Gummischlauch abgedichtet sind, was ermöglicht, mit Hilfe einer am äußeren Rohr angebrachten Skala, die Schichtdicke in kürzester Zeit zu variieren; das weitere äußere Rohr besitzt noch ein Reservoir zur Aufnahme der Flüssigkeit.

Bei der Berechnung wurde die Schwarzschild'sche Formel $\frac{J}{J'} = \left(\frac{t'}{t}\right)^n$, wo $n = 0.9$ ist, benutzt. Der molare Extinktionskoeffizient E ist nach der Formel $J = J' \cdot 10^{-E \cdot c \cdot d}$ berechnet, in der c die Konzentration in Grammolen pro Liter und d die Dicke der durchstrahlten Schicht in cm bedeutet.

In der folgenden Tabelle sind auszugsweise die E-Werte zusammengestellt, die nur einigen von den von uns bestimmten Wellenlängen entsprechen und sich auf die Körper mit normaler Konstitution beziehen.

¹⁾ Phys. Ztschr. **5**, 215, [1904].

²⁾ J. Bielecki und R. Würmser, Bio. Z. **43**, 159—164, [1912].

	2144	2195	2240	2307	2338	2405	2452	2550	2665	2693	2900	3000
--	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Alkohole.

Methylalkohol . . .	0.029	0.018	0.017	0.013	0.010	0.007	0.006	0.005	0.004	—	0.003	—
Äthylalkohol . . .	0.08	0.05	0.038	0.028	0.025	0.013	0.008	0.005	—	—	—	—
n-Propylalkohol . . .	0.201	0.104	0.096	0.083	0.080	0.040	—	—	—	—	—	—
n-Butylalkohol . . .	—	0.87	0.70	0.62	0.60	0.58	0.37	0.12	0.053	0.45	0.012	—

Einbasische Säuren.

Ameisensäure . . .	48.5	40.5	31	11.7	7.2	4.0	2.4	0.25	—	—	—	—
Essigsäure . . .	>48.5	48.5	31.5	10.6	5.7	1.6	0.63	0.25	—	—	—	—
Propionsäure . . .	40	21.5	15.5	8.1	4.5	1.8	1.3	0.5	—	—	—	—
n-Buttersäure . . .	>48.5	48.5	40.5	16	10.5	5.5	2.9	1.5	—	—	—	—

Zweibasische Säuren.

Oxalsäure . . .	>700	630	430	130	97	81	61	54	32	24.6	4.8	2.2
Malonsäure . . .	—	65	43	19	12	4.7	1.4	0.52	—	—	—	—
Bernsteinsäure . . .	70	54	35	14	8.6	1.7	0.86	—	—	—	—	—

Ester.

Methylacetat . . .	—	—	—	5.4	2.8	0.62	0.25	0.05	—	—	—	—
Äthylacetat . . .	—	—	—	5.6	3.0	—	—	—	—	—	—	—
Propylacetat . . .	—	23.4	12	5.6	3.24	—	—	—	—	—	—	—
Butylacetat . . .	48.5	40.5	13	7	3.15	1.9	1.3	0.075	—	—	—	—

Aldehyde.

Formaldehyd . . .	0.35	0.27	<0.27	0.15	0.13	0.065	0.05	0.027	—	—	—	—
Acetaldehyd . . .	—	9	4.3	1.2	1.0	1.4	1.8	3.2	5.1	5.6	5.1	2.8
Propionaldehyd . . .	—	—	—	35	28	5.7	2.8	4.3	7.0	9.0	8.0	5.0
Butyraldehyd . . .	—	65	57	38	32	7.2	4.0	4.8	9.0	9.8	11.2	6.9

Ketone.

Aceton . . .	<0.8	0.8	1.2	3.1	3.7	8.4	9.6	12.4	13.5	14.8	5.5	1.3
Methyläthylketon . . .	1.08	1.17	1.4	2.5	5.0	8.0	10.7	15.2	27	20.5	7.5	2.2
Diäthylketon . . .	—	2.8	2.8	4.2	5.2	8.2	12.1	16.1	28	31.5	11.4	2.7

Einwertige Alkohole. Wie alle zur Untersuchung gelangten Körper, so wurden auch die Alkohole durch Destillation meistens Kahlbaumscher Produkte erhalten. Im Folgenden werden nur im Falle der Abweichungen von der Literaturangabe die Siedepunkte angegeben. Als normaler Propylalkohol z. B. wurde die Fraktion zwischen 97.0—97.4° genommen (statt 97.4°). Da die Absorption der wäßrigen Alkohollösungen zu schwach und nicht meßbar ist, wurden die Spektrogramme bei verschiedenen Schichtdicken der reinen Alkohole selbst aufgenommen.

Nach Hartley und Huntington¹⁾ beginnt die kontinuierliche Absorption des Methylalkohols bei etwa 202 und des Propylalkohols bei 240 $\mu\mu$. Nach Drossbach²⁾ läßt der Propylalkohol die ultravioletten Strahlen bis 290 durch.

¹⁾ Phil. Trans. **170**, I, 257—270 [1879]. ²⁾ B. **35**, 1486—1489 [1902].

Wie man aus unserer Tabelle ersieht, ist die Absorption des Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohols kontinuierlich und steigt regelmäßige von 2900, resp. 2550, resp. 2405—2144. Für dieselbe Wellenlänge wächst die Absorption sehr rasch mit der Zunahme der CH₂-Gruppen in der Molekel. Für die extremen ultravioletten Strahlen, wenn man die Absorption durch Methylalkohol als 1 annimmt, ist diejenige des Äthylalkohols = 2.5, des *n*-Propylalkohols = 7.5 und des CH₃.CH₂.CH₂.CH₂.OH = 50.

Einbasische Säuren. Die angewandten wäßrigen Lösungen enthielten: Ameisensäure 2 Mol-Gr. pro Liter, Essig- und Propionsäure $\frac{1}{10}$ und *n*-Buttersäure $\frac{1}{25}$ Mol-Gr. pro Liter.

Nach Hartley und Huntington absorbieren Ameisensäure und Propionsäure von etwa 300 $\mu\mu$ an, und Buttersäure läßt bis etwa 290 $\mu\mu$ durch. Nach unseren Messungen ist die Absorption der einbasischen Säuren im allgemeinen sehr stark, etwa 2000-mal größer als diejenige des Methylalkohols. Der Extinktionskoeffizient der Ameisensäure und der Essigsäure ist für die meisten Wellenlängen fast identisch, derjenige der Propionsäure kleiner und der Buttersäure größer, als der beiden ersten Säuren.

Zweibasische Säuren. Alle Lösungen waren $\frac{1}{20}$ -molar. Nach Hartley und Huntington¹⁾ beginnt die kontinuierliche Absorption der Oxalsäure in 10-proz. Lösung bei etwa 320, nach Drossbach²⁾ bei 294 und nach Magini³⁾ in $\frac{1}{10}$ -*n*. Lösung bei 1 cm Schichtdicke bei 2706.

Bei den zweibasischen Säuren übt den entscheidenden Einfluß auf die Absorption der ultravioletten Strahlen die weitere oder näherte Nachbarschaft der Carboxylgruppen aus. Bei der Oxalsäure z. B. ist die Absorption für die kürzesten Strahlen etwa 15-mal größer, als diejenige der Ameisensäure oder Essigsäure, oder 30000-mal größer als die des Methylalkohols, während für die Malonsäure sie für dieselben extremen ultravioletten Strahlen etwa 3-mal größer ist, als die der entsprechenden gleichviele Kohlenstoffatome enthaltenden einbasischen Propionsäure, und für die Bernsteinsäure etwa 1.5 größer als die der Buttersäure. Besonders deutliche Unterschiede in der Absorption durch Oxalsäure einerseits und durch Malonsäure und Bernsteinsäure andererseits liegen zwischen 2300 und 2450 vor. Mit der Entfernung der beiden COOH-Gruppen von einander nimmt also der Extinktionskoeffizient stetig ab.

Ester. Die Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylester der Essigsäure absorbieren im allgemeinen schwächer, als die freie Essigsäure. Mit der Zunahme der CH₂-Gruppen im Molekel nimmt die Absorption ganz regelmäßig zu, wenn auch langsam.

¹⁾ loc. cit. ²⁾ B. 35, 91 [1902]. ³⁾ Nurvo Chim. 6, 343—370 [1903].

Aldehyde. Besonders interessant verhalten sich bei der Absorption ultravioletter Strahlen die Aldehyde und Ketone. Die zur Untersuchung gelangenden Lösungen waren $\frac{1}{10}$ -molar mit Ausnahme der des Formaldehyds, die 2 Mol-Gr. pro Liter enthielt. Als Propionaldehyd wurde die Fraktion zwischen 49.5—50° (statt 49.5°) genommen, und als Butyraldehyd die Fraktion 75—76° (statt 75°).

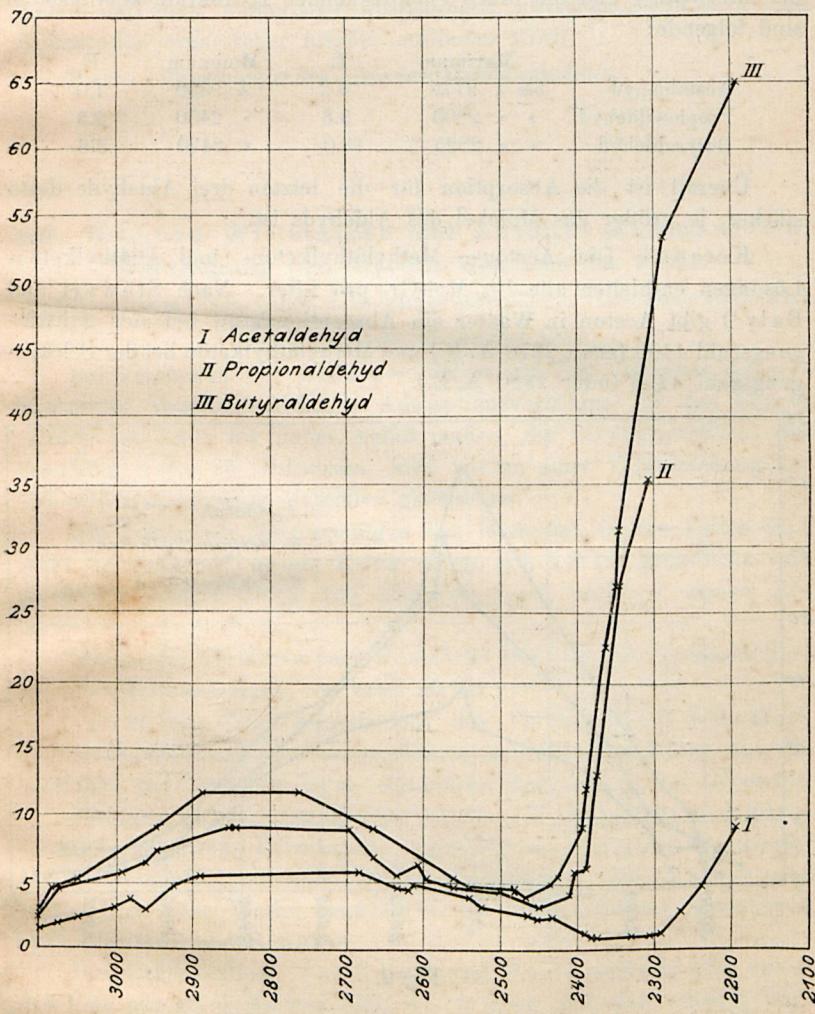


Fig. 1.

Fig. 1. Die Abszissenachse zeigt die Wellenlängen und die Ordinatenachse die Extinktionskoeffizienten.

Der Formaldehyd hat ein schwaches Absorptionsvermögen, etwa 12-mal größer als dasjenige des Methylalkohols. Bei seinen nächsten drei Homologen tritt wie die in der Fig. 1 angegebenen Absorptionskurven veranschaulichen, ein bis jetzt noch nie beobachtetes Absorptionsband gegen 2800 hervor. Für Strahlen von $\lambda < 2400$ steigt die Absorption sehr schnell. Die Lage des Maximums, und Minimums der Absorption und die ihnen entsprechenden Extinktionskoeffizienten sind folgende:

	Maximum	E	Minimum	E
Acetaldehyd	bei λ 2775	6.2	λ 2350	1.0
Propionaldehyd	» » 2800	9.8	» 2450	2.8
Butyraldehyd	» » 2825	13.0	» 2470	3.6

Überall ist die Absorption für die letzten drei Aldehyde desto stärker, je größer das Moleköl des Aldehyds ist.

Ketone. Die Aceton-, Methyläthylketon- und Diäthylketon-Lösungen enthielten alle $\frac{1}{10}$ Mol-Gr. pro Liter. Nach Stewart und Baly¹⁾ gibt Aceton in Wasser ein Absorptionsband bei der Schwingungszahl 4400 (etwa 2270 A. E.) und Methyläthylketon bei der Schwingungszahl 4200 (oder 2380 A. E.).

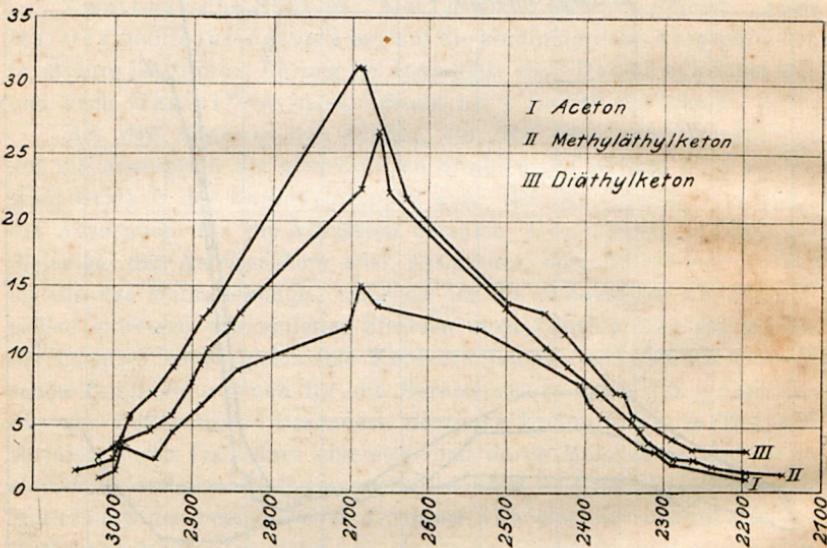


Fig. 2.

Fig. 2. Auf der Abszissenachse sind die Wellenlängen und auf der Ordinatenachse die Extinktionskoeffiziente eingetragen.

¹⁾ Soc. 89, 489 [1906].

Alle drei untersuchten Ketone besitzen, wie man aus der Fig. 2 ersehen kann, ein Absorptionsband gegen 2680, und die Absorption nimmt mit der Größe der Molekel zu. Für die kürzesten Wellenlängen wird die Absorption immer kleiner und kleiner, also eine entgegengesetzte Erscheinung wie die bei den Aldehyden beobachtete.

Die Regelmäßigkeit der Veränderungen des Extinktionskoeffizienten bei den von uns untersuchten Gruppen organischer Verbindungen läßt hoffen, daß man numerische Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution organischer Körper auffinden wird.

Paris, Physiologisches Universitätslaboratorium.

363. Richard Willstätter und Antonio Madinaveitia: Bestimmung des Glycerin-Gehaltes der Fette.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. d. Eidgenössischen Techn. Hochschule zu Zürich.]
(Eingegangen am 14. August 1912.)

Bei Versuchen mit Katalase haben wir Fett als gutes Adsorptionsmittel angewandt, dessen Adsorptionsvermögen für das Enzym selektiv ist. Als wir dabei Anlaß fanden, die Glycerin-Zahl der benützten Fette zu bestimmen, sind wir zu einer Vereinfachung der bisher vorgeschlagenen Methoden gekommen.

Die bekannten Bestimmungen des Glycerins in den Fetten sind nicht befriedigend; unsere Kritik stützt sich auf die gründliche vergleichende Untersuchung von Fr. Schulze¹⁾ und auf eigene Erfahrungen.

Das Acetin-Verfahren nach Benedikt und Cantor ist umständlich und gibt Schwankungen von etwa 30 %.

Die in den »Einheitsmethoden« des Verbandes der Seifenfabrikanten Deutschlands (S. 35) angeführte indirekte Ermittlung aus der Esterzahl der Fette ist keine eigentliche Bestimmung des Glycerins.

Von den Oxydationsmethoden ist das von Benedikt und Zsigmondy angegebene Permanganat-Verfahren unsicher und langwierig; die Bichromat-Methode gibt in der Ausführung nach Legler und Lehner zu hohe Werte, genauere in der volumetrischen Ausführung nach Gantter und Schulze.

Die Jodid-Methode von Zeisel und Fanto schreibt vor, zuerst das Fett mit alkoholischem Kali zu verseifen und eine wäßrige Glycerinlösung herzustellen; dann wird das Glycerin durch Erhitzen mit

¹⁾ Ch. Z. 29, 976 [1905].