

direkte Nachweis von „E 605“ nach *Averell* und *Norris* ist nur anwendbar, wenn Mageninhalt (Erbrochenes oder Magenspülung bald nach der Giftaufnahme) oder Reste des aufgenommenen Giftes verfügbar sind; 3.) Unser Nachweis von p-Nitrophenol, der auf eine Harnprobe aus den ersten 24 h nach der Giftaufnahme anzuwenden ist.

Unser Verfahren läßt sich auch auf den Nachweis von p-Nitrophenol im Blut übertragen. Wir hatten jedoch bei darauf gerichteten Versuchen negative Resultate, da offenbar das p-Nitrophenol im Blut auch bei schwerer Vergiftung in zu geringen Mengen (weniger als 0,25 mg%) kreist.

Für den forensischen Nachweis von „E 605“ an der Leiche dürfte unsere Methode in Verbindung mit dem Verfahren von *Averell* und *Norris*, das vermutlich für diese Zwecke die Methode der Wahl bleiben wird, eine gewisse Bedeutung haben. Auffallend ist, daß bei tödlich verlaufenden „E 605“-Vergiftungen die im Harn erscheinenden p-Nitrophenol-Mengen oft gering sind, eine Tatsache, die wahrscheinlich auf einen schnell eingetretenen Tod hindeutet.

Im Tierversuch wurde die Ausscheidung nach Fütterung verschiedener Dosen untersucht. Wie *Gardocky* und *Hazleton*⁹⁾, die „E 605“ drei Hunden intravenös spritzten, fanden wir, daß nach 24 h die Ausscheidung praktisch beendet ist. Die von *Waldman* und *Krause*⁹⁾ an Affen, die subkutan und perkutan „E 605“ erhielten, angegebene sich über 32 Tage hinziehende p-Nitrophenol-Ausscheidung konnten wir bei unseren Versuchen nicht bestätigen. Durch unseren Selbstversuch konnten wir zeigen, daß die von *Jan Lieben*¹⁰⁾ und Mitarbeitern an Schulkindern bei der Ernte von kurz vorher mit „E 605“ gespritztem Tabak beobachtete toxische Grenzkonzentration von 40 γ Nitrophenol pro 100 ml Urin für freies p-Nitrophenol gelten mag, jedoch für unsere Bestimmung des Gesamt-p-Nitrophenols nach vorhergehender Hydrolyse des Harns zu niedrig ist.

Meinem Mitarbeiter A. Gross habe ich für gewissenhafte Analysen zu danken. Eingeg. am 1. Juni 1954 [A 596]

⁹⁾ *Gardocky* u. *Hazleton*, J. Amer. pharmac. Assoc. sci. Edit. 40, 491 [1951].

⁹⁾ *Waldman* u. *Krause*, Arch. Ind. Hyg. occupat. Med. 6, 491–495 [1952].

¹⁰⁾ *Jan Lieben*, ebenda 7, 93 [1953].

Über die einheitliche Darstellung der Lichtabsorption von Lösungen im Sichtbaren und Ultraviolett

Von Prof. Dr. M. PESTEMER, Leverkusen und Prof. Dr. G. SCHEIBE, München

Es wird empfohlen, die Absorptionsspektren von Substanzen im Sichtbaren und Ultravioletten einheitlich durch logarithmisches Auftragen des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ darzustellen. Die Umrechnung und Aufzeichnung werden durch Gebrauch eines Rasterpapiers oder einer Rechenschablone und eines Zeichenblattes, die käuflich erhältlich sind, erleichtert.

In den letzten Jahren wird die Messung der Lichtabsorption immer mehr zur Analyse und Konstitutionsbestimmung herangezogen. Leider hat sich noch gar keine Übereinkunft ergeben, wie man die Absorptionskurven am besten einheitlich darstellen soll, so daß durch die willkürliche Mannigfaltigkeit der Vergleich sehr erschwert wird.

Dies hat die Verfasser besonders bei der Bearbeitung der Kurvensammlung für die Neuauflage des „Landolt-Börnstein“¹⁾ zu einer Umzeichnung der Kurven auf einen einheitlichen Maßstab veranlaßt. Die Überlegungen, die zu diesem Maßstab geführt haben, sollen im folgenden kurz wiedergegeben werden, in der Hoffnung, daß diese Art der Wiedergabe allgemein Anklang findet und so eine gewisse Einheitlichkeit in der Literatur erreicht wird.

Es ist zunächst eine Entscheidung über die Charakterisierung der Lichtart durch die Wellenlänge λ (cm, μ , Å), die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) oder die Frequenz ν (sec^{-1}) zu treffen, die durch die Beziehung $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c_L}$ (c_L = Lichtgeschwindigkeit) miteinander verbunden sind. Es wurde die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ gewählt, weil sie in cm^{-1} angemessene Stellenzahlen enthält (4 bis 5 Stellen) und der Energie des absorbierten Lichtes proportional ist. Nur mit einem solchen Maßstab sind gesetzmäßige Zusammenhänge mit der Konstitution zu erwarten. Im besonderen überlagern sich z. B. bei Auftreten von Schwingungsstruktur die Schwingungsterme additiv über einen Elektronen-

anregungsterm, in den Wellenzahlen der Maxima bilden sich daher konstante Abstände aus; während diese bei der Auftragung in Wellenlängen konvergieren. Die Wellenlänge λ ist eine rein konventionelle Größe. Bei den Gitter-Spektralapparaten hat sie den Vorteil, der Dispersion proportional zu sein, weswegen sie wohl auch Eingang in die Meßtechnik gefunden hat. Bei den wesentlich häufiger verwendeten Prismen-Spektralapparaten ist die Dispersionskurve weniger gekrümmt, wenn man Wellenzahlen statt Wellenlängen anwendet. Die Frequenz ν ist unhandlicher als die ihr proportionale Wellenzahl $\tilde{\nu}$, weil der Faktor der Lichtgeschwindigkeit mitgenommen werden muß. Auch ist die Umrechnung der Wellenlänge in die ihr reziproke Wellenzahl einfacher als die Umrechnung auf die Frequenz²⁾. Sollte aus irgendeinem Grunde die Wellenlänge bevorzugt werden, z. B. bei Durchlässigkeitskurven von Filtern, so sollte man im Sinne der leichteren Vergleichbarkeit die kurzen Wellen nach rechts auftragen.

Weiter wurde zugunsten einer logarithmischen, an Stelle einer linearen Darstellung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ entschieden. Dieser ist definiert durch das *Lambert-Bouguer-Beersche* Gesetz:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d,$$

(I_0 = Intensität des eintretenden, I = Intensität des durchgelassenen Lichtes, c = Konzentration in Mol/l, d = Schichtdicke in cm). Die Extinktion E ist proportional der absorbierten Energie.

¹⁾ M. Pestemer, G. Scheibe, A. Schöntag u. D. Brück, „Lichtabsorption von Lösungen im Ultraviolett und Sichtbaren“ in *Landolt-Börnstein*: „Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Aufl., 1. Bd., 3. Teil: Molekeln II, herausgeg. von A. Eucken u. K. H. Hellwege, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.

²⁾ Tabellen in *H. Staudé*: Physikalisch-Chemisches Taschenbuch II, Leipzig 1949 und in *H. Kayser*: Tabellen der Schwingungszahlen, Leipzig 1925.

Der Extinktionskoeffizient ϵ ist also die eigentliche, das Verhalten der Molekel kennzeichnende Größe. Ihre logarithmische Darstellung ist nur dadurch bedingt, daß sich Absorptionsbanden ein und derselben Substanz bis zu fünf Zehnerpotenzen im Maximum ihrer Absorptionskoeffizienten unterscheiden können. Solche Unterschiede kann man nur in logarithmischer Darstellung bewältigen. Im linearen Maßstab würden die schwachen Absorptionsbanden, die aber für die konstitutionelle Charakterisierung der Substanzen denselben Wert wie die starken Banden haben, gänzlich unterdrückt. Dies veranschaulicht am deutlichsten Bild 1, wo die Absorption des Naphthalins in verschiedenen Ordinatengrößen aufgetragen ist.

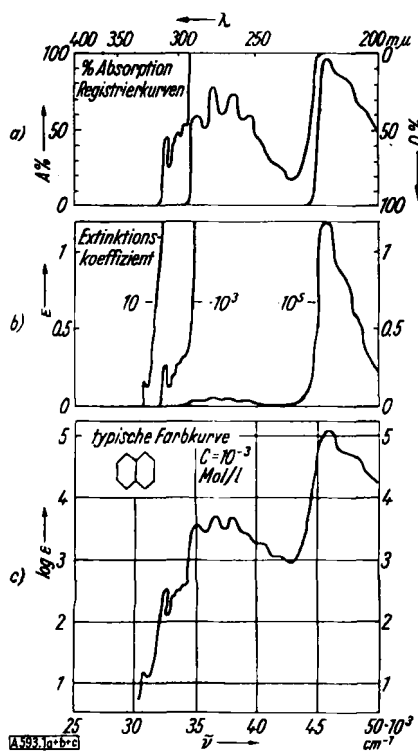


Bild 1

Absorption von Naphthalin. a) Absorptionskurve; b) Lineare Darstellung des Extinktionskoeffizienten ϵ ; c) Logarithmische Darstellung des Extinktionskoeffizienten ϵ

Bei der logarithmischen Auftragung erreicht man zugleich, daß die Fehlergrenze in der Messung des Extinktionskoeffizienten, die in gewisser Näherung dessen Absolutwert proportional ist, bei allen Werten desselben gleich groß dargestellt wird. Es entspricht nämlich 1% der Einheit im Logarithmus, also $\frac{1}{100}$ des Abstandes zwischen 2 Zehnerpotenzen einer Änderung (Fehler) von 2,3% im Extinktionskoeffizienten ($\Delta \log \epsilon = 2,3 \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$). Kennt man schließlich die Konzentration der gemessenen Lösung nicht, so ergibt sich bei logarithmischer Darstellung der Extinktionskurve stets der gleiche Kurvencharakter (typische Farbkurve), weil eine Differenz in der Konzentration nur eine Parallelverschiebung längs der Ordinate verursacht. Bei linearer Darstellung ergeben sich dagegen Verzerrungen.

Um die Kurvendarstellungen gut in die üblichen Formate einfügen und mit Millimetermaßstäben ohne Umrechnung ablesen zu können, wurde für eine Zehnerpotenz in ϵ eine Strecke von 2 cm, für je 10000 cm^{-1} in $\bar{\nu}$ eine Strecke von 2,5 cm als Maßstab gewählt.

³⁾ H. v. Halban u. K. Wieland, Helv. chim. Acta 27, 1032 [1944].

Bild 2 zeigt das Absorptionsspektrum von Astraphloxinperchlorat, das als Eichsubstanz empfohlen wurde⁴⁾, und das Spektrum von Naphthalin als Beispiele für die vorgeschlagene Darstellung.

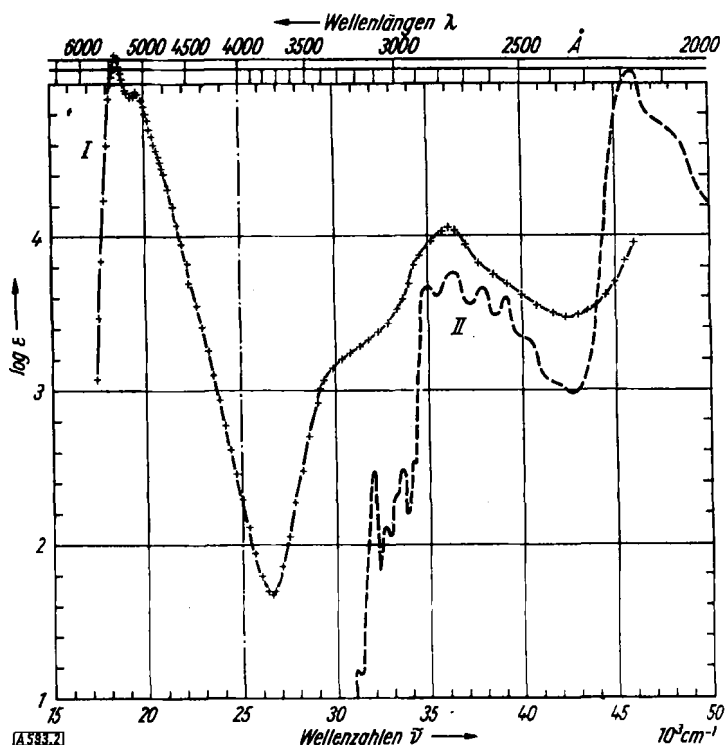


Bild 2

Absorptionsspektren von Astraphloxinperchlorat in Wasser (I) (nach H. v. Halban u. K. Wieland, Helv. Chim. Acta 27, 1032 [1944]) und Naphthalin in Hexan (II) (nach H. G. Laszlo, Z. physik. Chem. 118, 381 [1925]).

Um bei der Messung mit modernen lichtelektrischen Geräten mit geringstem Arbeitsaufwand zu der vorgeschlagenen Kurvendarstellung zu kommen, gibt es zwei Hilfen.

Einmal kann man das Logarithmenpapier. Nr 430^{1/2} der Firma Schleicher und Schüll (Einbeck/Hannover) verwenden (DIN A 3, Abszisse linear geteilt, Ordinate logarithmisch, Einheit 80 mm) oder man verwendet die Rechenschablone von Fauß und Krempf⁴⁾. Diese erspart außerdem die punktweise Umrechnung von Wellenlängen, nach denen auch heute noch die handelsüblichen Monochromatoren geeicht sind (der neue Zeißmonochromator M 4 Q ist auch in cm^{-1} geteilt), in Wellenzahlen. Die Schablone selbst ist eine Linientafel, Bild 3, die in der Ordination logarithmisch geteilt ist. Die Teilung umfaßt

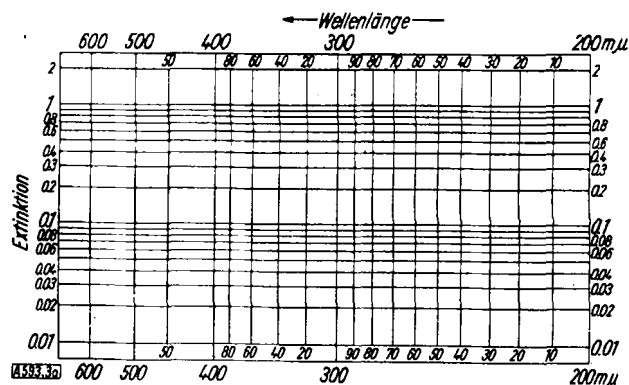


Bild 3. Rechenschablone

⁴⁾ R. Fauß, Dissert. Techn. Hochsch. München 1952. Die Rechenschablone und die Zeichenblätter dazu können bezogen werden durch die Firmen: Hans-Joachim Kleinfeld, Laboratoriumseinrichtungen, Hannover, In der Steinriede 4 und August Hofmann, Büro für medizinische Technik, Bamberg, Pfahlpfätzchen 5.

den meßbaren Extinktionsbereich von 0,01 bis 2 und dient zur Umrechnung der Extinktion in den Logarithmus des Extinktionskoeffizienten. Die Abszissen-Einteilung ist

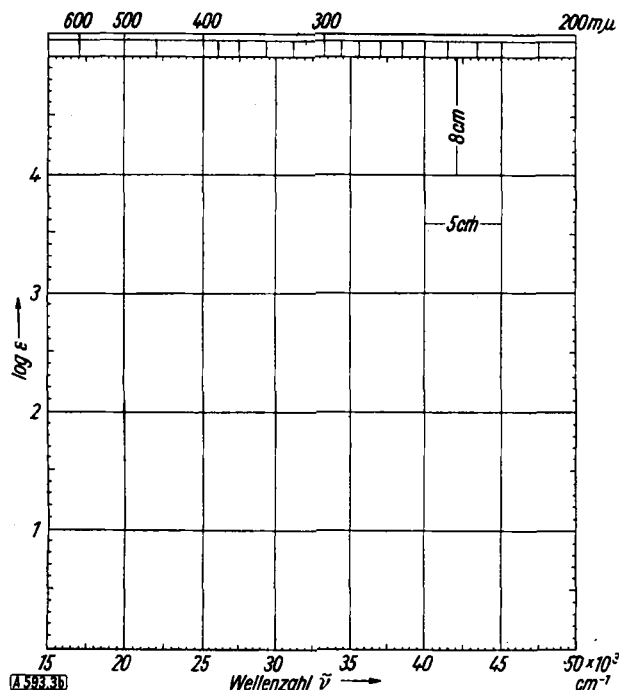


Bild 4. Zeichenblatt

hyperbolisch zur Umrechnung der Wellenlänge in Wellenzahl. Das Zeichenblatt, Bild 4, auf das die endgültige Kurve sofort gezeichnet werden kann, ist ein DIN A 2-Transparentpapier. Es wird auf die Rechenschablone so gelegt, daß die Seitenränder übereinstimmen. Die Einstellung in der Längsrichtung ergibt sich aus einer einfachen Rechnung: Gegeben sei beispielsweise eine Konzentration von $0,7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und eine Schichtdicke von 0,5 cm. Dann berechnet sich der Extinktionskoeffizient zu

$$\epsilon = \frac{E}{0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5} = \frac{E}{0,35} \cdot 10^3.$$

Wäre nun $E = 0,35$; dann wäre $\log \epsilon = 3$. Das heißt: man muß die Linien $\log \epsilon = 3$ des Zeichenblattes auf $E = 0,35$ der Schablone aufsetzen. Ist der Meßbereich erschöpft, dann variiert man die Schichtdicke oder Konzentration und verschiebt das Zeichenblatt (das Verschieben des Transparentpapiers ist besonders einfach, da es auf der emaillierten Eisenblechschablone nur mit Heftmagneten festgehalten wird) nach obiger Gebrauchsanweisung, wobei man sofort den Anschluß der neuen Meßwerte an die vorhergehenden nachprüfen kann. In beiden Fällen erhält man die Absorptionskurven gegenüber dem obigen Vorschlag genau vierfach linear vergrößert. Die Rasterteilung ist dann, besonders auf dem Millimeterpapier, so fein, daß man die abgelesenen Werte ohne Verlust in der Wiedergabegenauigkeit sofort von der Ablesung am Instrument auf die graphische Darstellung übertragen kann.

Eingeg. am 13. Mai 1954 [A 593]

Zur Rundfilter-Papierchromatographie

Von Dr. O. TÖPPEL, Aschaffenburg

Aus dem Zentrallaboratorium der Aschaffener Zellstoffwerke Aktiengesellschaft

Es wird eine modifizierte Rundfiltertechnik beschrieben, die es gestattet, bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, größere Substanzmengen zu trennen und die Entwicklungsgeschwindigkeit leicht zu variieren. Die Methode eignet sich besonders zur Reinheitsprüfung chemischer Präparate und zu quantitativen Versuchen. Als Reagenz zum Sichtbarmachen verschiedener organischer Verbindungen auf Papierchromatogrammen wird die „Fischersche Base“ empfohlen.

Wiederholt ist der ausgezeichnete Trenneffekt der Rundfilterchromatographie hervorgehoben worden. Folgende Ausführungen haben sich anscheinend am besten eingebürgert:

1. Die zu untersuchende Substanz oder das Substanzgemisch wird auf das Papier direkt aufgetragen.
2. Das Lösungsmittelgemisch wird zugeführt entweder von unten, z. B. durch eine herausgeschnittene Zunge¹⁾ aus dem Chromatogrammpapier („Rutter-Technik“²⁾) oder mittels eines durch den Mittelpunkt des Rundfilters gesteckten Doctes³⁾, bzw. Streifens^{4, 5)} usw. oder von oben durch Auftropfen⁶⁾ bzw. Aussaugen^{7, 8)} des Lösungsmittels aus einer geeigneten Kapillare.

Diese Verfahren sind bei einigen speziellen Aufgaben (z. B. Reinheitsprüfung, quantitative Auswertung usw.)

¹⁾ L. Rutter, Nature [London] 161, 435 [1948].

²⁾ R.H. Mueller u. D.L. Clegg, Analytic. Chem. 21, 1429 [1949], 23, 403, 396, 408 [1951].

³⁾ S. Rosebeck, Chem. Weekblad 46, 813 [1950].

⁴⁾ K.V. Giri u. N.A.N. Rao; Nature [London] 169, 923-4 [1952].

⁵⁾ J.G. Marshall u. Mittler, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 145, 417 [1951]; Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap Proc. 54, c 391 [1951].

⁶⁾ G. Zimmermann u. K. Nehring, diese Ztschr. 63, 556 [1951]; vgl. T. Karyons, Sh. Shinuzu u. M. Hashimoto, Nature [London] 170, 422 [1952].

⁷⁾ H. Pfizner, zit. n. F. Cramér: Papierchromatographie 2. Aufl. Weinheim/Bergstr. Verlag Chemie 1953 S. 34.

⁸⁾ F. H. Pollard, J. F. W. McOmle, Endeavour 1951, 213.

im Hinblick auf Reproduzierbarkeit, wahlweise Einstellung der Entwicklungsgeschwindigkeit und trennbare Substanzmenge der folgenden Arbeitstechnik unterlegen:

Die zu untersuchende Probe wird in Cellulosepulver eingehüllt in ein Röhrchen gefüllt, das auf den Mittelpunkt des Rundfilters aufgesetzt wird und durch das gleichzeitig das Lösungsmittel aufgebracht wird (s. Bild 1). Dadurch wird die Substanz viel feiner verteilt als wenn man sie direkt auf das Papier aufträgt. Die trennbare Menge (0,5 bis 40 mg in

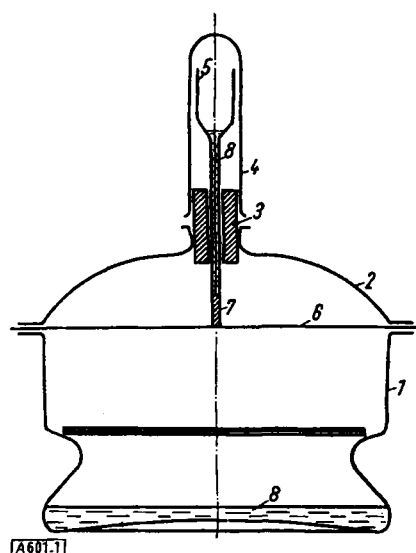


Bild 1

Versuchsanordnung. 1 Exsikkatorboden; 2 Exsikkatordeckel; 3 Stopfen; 4 Reagenzglas; 5 Glasrohr; 6 Chromatogrammpapier (bzw. -karton); 7 Cellulosepulver; 8 Entwicklungsgemisch