

Über das Absorptionsspektrum des Thiophendampfes im Quarzultraviolett bei Zimmertemperatur

Das Absorptionsspektrum des Thiophendampfes besteht aus zwei Bandengebieten, die gut voneinander trennbar sind. Der erste Bandenzug, der sich von 2600 bis 2200 Å erstreckt, enthält zahlreiche ziemlich scharfe Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von $\pm 70 \text{ cm}^{-1}$; im kurzwelligeren Teil dieses Gebietes wiederholen sich einige charakteristische Gruppen von je drei Banden. Das zweite Absorptionsgebiet reicht von 2200 Å bis an die Grenze des Spektrographen (Zeiss Chemiker III), d. h. bis 2000 Å, und besteht aus wenigen sehr diffusen Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$. Den Banden dieses Gebietes ist ein Kontinuum überlagert, das sich zum Teil auch nach dem langwelligeren Gebiet erstreckt.

Die versuchsweise Zuordnung der Banden, die den mit Elektronensprüngen gekoppelten Schwingungen zuschreiben sind, ergab, daß im ganzen Spektrum mindestens zwei, vielleicht drei Elektronensprünge auftreten.

Der erste Elektronensprung $A \rightarrow B$ ¹ ist ein nur teilweise verbotener Elektronensprung, der zu einem ziemlich stabilen angeregten Zustand des Thiophenmoleküls führt. Die diesem Elektronensprung zugeordneten Banden befinden sich im ersten Absorptionsgebiet (2600 bis 2000 Å). Die Frequenzen der mit dem Elektronensprung gekoppelten Schwingungen sind in Tabelle I mit dem zugehörigen Symmetriearakter zusammengefaßt.

Tabelle I

Raman	UR	UV		Type
		G.Z.	A.Z.	
606	605	606	434?	t.s.
832	836	832	709	t.s.
1031	1035	1031	965?	t.s.
1079	1077	1079	965?	t.s.
—	1252	1252	—	n.t.s.
1357	—	1357	1128	t.s.
1405	1405	1405	1193	t.s.

G.Z. = Grundzustand

A.Z. = Angeregter Zustand

t.s. = totalsymmetrisch

n.t.s. = nicht totalsymmetrisch

434? = nicht mit Sicherheit nachgewiesen

965? = nicht mit Sicherheit der 1031 oder der 1079 Grundschatzung zugeschrieben; die 965-Frequenz ist aber mit Sicherheit anwesend

Tabelle II

Raman	UR	UV		Type
		G.Z.	A.Z.	
606	605	606	535	t.s.
832	836	832	—	t.s.
—	—	—	976	t.s.?
—	1252	1252	—	n.t.s.
1405	1405	1405	1219	t.s.

Abkürzungen wie bei Tabelle I.

¹ A bedeutet den Grundzustand, B, B' und C die in der Reihe höheren angeregten Zustände.

Die nachgewiesenen Frequenzen rechtfertigen die Deutung des Elektronensprungs als nur teilweise verboten, da auch eine nichttotalsymmetrische Schwingung darin enthalten ist.

Dem, vermutlich auch vorhandenen, zweiten Elektronensprung $A \rightarrow B'$ lassen sich einige Banden des selben Absorptionsgebietes zuordnen. Die Frequenzen der damit gekoppelten Schwingungen sind in der Tabelle II zusammengefaßt und zeigen, daß der B' -Zustand dem B -Zustand ähnlich ist.

Die letzten Banden im Gebiet 2200–2000 Å, die ein grundsätzlich anderes Aussehen haben als die Banden des ersten Absorptionsgebietes, gehören einem weiteren Elektronensprung $A \rightarrow C$ an, dessen Endzustand den Endzuständen der Elektronensprünge, die die Absorptionsspektren der anderen fünfarmigen heterozyklischen Moleküle Pyrrol und Furan verursachen, analog ist. Die mit diesem Elektronensprung gekoppelten Schwingungen sind nur die 606- für den Grundzustand und die 904- und 1100- cm^{-1} -Schwingungen für den angeregten Zustand, die wahrscheinlich den 965- und 1193- cm^{-1} -Frequenzen des B -Zustandes entsprechen. Der Endzustand dieses Elektronensprungs sollte nach den spektroskopischen Befunden weniger stabil sein, wofür auch das überlagerte Kontinuum spricht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung werden demnächst ausführlich in den Akten des XI. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie erscheinen.

G. MILAZZO

Istituto Superiore di Sanità, Roma, 16 giugno 1947.

Summary

The absorption spectrum of thiophene has been photographed with a great dispersion so as to make it possible to attempt with good chances the vibrational analysis of the measured bands. This study has led to the result that the total of the bands observed between 2600 and 2000 Å is to be attributed to two electronic transitions at least, perhaps to three.

The first electronic transition has a final level B , existence of which seems characteristic for substances of an aromatic nature, even heterocyclic ones. The vibrations coupled with this electronic transition are all of the total-symmetrical type, excepting one, for which the electronic transition would thereby be only partially forbidden.

In the same spectral region another electronic transition is not improbable, of which the final state would be an electronic level B' of a similar type of level B .

The bands heated in the outermost portion of the spectrum, on the contrary, are attributed to an electronic transition, of which the final level C is common, both in existence and characteristics, to the other penta-atomic heterocyclic molecules.

Le degré de polymérisation de l'amyllose, de l'amyopectine et du glycogène

En 1925, SUMNER¹ décrivit une méthode colorimétrique de dosage du glucose (réduction de l'acide dinitro-salicylique en milieu alcalin à chaud). Le produit brun formé lors de la réaction est dosé au photomètre. G. NOELTING² a adapté cette méthode au dosage du

¹ J. B. SUMNER, J. biol. Chem. 62, 287 (1925).

² G. NOELTING, Thèse, Genève 1947.

maltose et au dosage de l'activité de différentes amyloses.

Nous trouvons que, légèrement modifiée, cette méthode extrêmement sensible et très précise, peut servir à déterminer les poids moléculaires de polysaccharides en dosant les groupes aldéhydiques libres. Il est évident que la méthode ne s'applique qu'aux polysaccharides contenant un seul groupe réducteur par molécule; elle ne peut donc pas être employée dans le cas de polysaccharides oxydés, p. ex. de l'«oxycellulose».

Nous avons étalonné la méthode avec le maltose et l'avons vérifiée avec plusieurs préparations d'amyloses de poids moléculaire connu¹ (amylose IV dont le poids moléculaire avait été déterminé par des mesures de la pression osmotique de son acétate, amyloses I et III, dont les poids moléculaires avaient été déterminés par comparaison de leur viscosité avec celle de IV). Voici nos résultats:

Substance	Poids moléculaire		Degré de polymérisation trouvé
	connu	trouvé	
Amylose de maïs	fraction I...	13 000	13 000
	fraction III.	26 000	24 000
	fraction IV.	35 000	33 000
Amylose de maïs selon SCHOCH ²		72 000	450
Amylose de maïs, fraction supérieure		340 000	2100
Amylose de pomme de terre fraction supérieure		110 000	700
Amylopectine de maïs (1)		43 000	270
Amylopectine de maïs (2)		45 000	280
Glycogène de foie total.		290 000	1800
Glycogène électrodécanté, fraction soluble (10%)		95 000	600
Glycogène électrodécanté, fraction déposée (40%)		320 000	2 000

Le degré de polymérisation de l'amylose de maïs s'étend de 80 à 2000. Celui de l'amylose de l'amidon de pommes de terre s'étend par contre de 80 à 700. Il y a donc dans l'amidon de maïs des fractions d'amylose de poids moléculaire plus élevé que dans l'amidon de pommes de terre. C'est la présence de ces fractions qui fait qu'un empois d'amidon de maïs se solidifie beaucoup plus facilement qu'un empois d'amidon de pommes de terre. KURT H. MEYER, G. NOELTING et P. BERNFELD

Laboratoires de chimie inorganique et organique, Université de Genève, le 5 août 1947.

Summary

A colorimetric method based on the reducing power of the aldehydic end group has been developed in order to determine the M. W. of polysaccharides. It has been found that corn amylose contains chain molecules of much higher degree of polymerization than potato amylose.

¹ K. H. MEYER, P. BERNFELD et E. WOLFF, Helv. chim. Acta 23, 854 (1940).

² Th. J. SCHOCH, J. Am. chem. Soc. 64, 2957 (1942).

Mechanismus der Reaktion von Invertseifen mit isolierten Zellen

Zwei Mechanismen kommen vor allem für die Wirkung eines Pharmakons an der Zelle in Betracht,

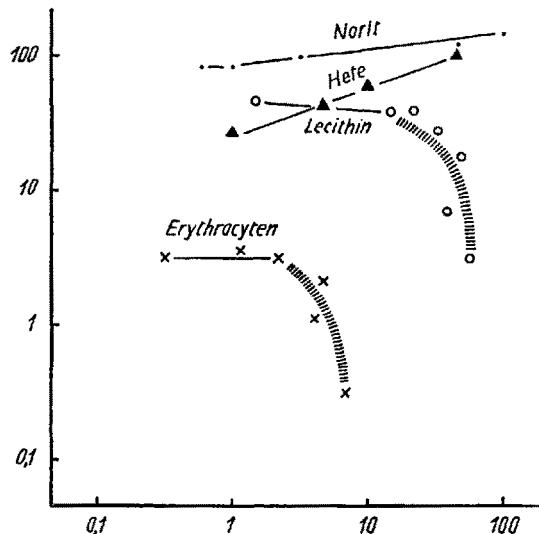
1. die Adsorption oder ähnliche physikalisch-chemische Reaktionen,
2. chemische Reaktionen mit spezifischen Bestandteilen der Zelle.

Die bakterizide Wirkung der Invertseifen wird nach BAKER, HARRISON und MILLER¹ durch Phosphorlipide gehemmt. Es gibt aber bisher keine Unterlagen, ob der Angriffspunkt der Invertseifen an den Zellen ebenfalls eine solche Invertseife-Phosphorlipoid-Reaktion darstellt. Es wurde aus diesem Grunde versucht, die Reaktionsgleichgewichte Invertseife-Phosphorlipid und Invertseife-Zelle etwas genauer festzulegen.

Bereits BAKER hat beschrieben, daß die Hemmung der Invertseifenwirkung durch das Phosphorlipid Lecithin bei etwa einem molaren Verhältnis von 1:3 bis 1:10 eintritt.

Die genaue Feststellung des Reaktionsverlaufes der Invertseife Phenoxy-äthyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumbromid mit sauerstofffreiem, Merckschen Eierlecithin zeigt, daß die völlige Inhibierungsreaktion zwischen einem molaren Verhältnis Invertseife-Lecithin 1:2 bis 2:1 statthat.

Die in der Figur dargestellten Reaktionsgleichgewichte wurden dadurch bestimmt, daß einerseits die durch Kohle, Lecithin oder durch die Zellen aus einer bekannten Invertseifenkonzentration aufgenommene Menge Invertseife und anderseits die Konzentration an Invertseife nach dieser Aufnahme ermittelt wurden. Eine genaue Beschreibung der Methode erfolgt demnächst².



Ordinate: mg Invertseife aufgenommen durch Norit, Hefe, Lecithin und Erythrozyten.

Abszisse: mg % Invertseife nach der Aufnahme.

===== Lösung der Lecithinsuspension resp. Hämolyse.

Bei der Aufnahme der Invertseife durch das Kohlepräparat Norit handelt es sich um eine physikalisch-chemische Adsorption, die als parabolische Funktion in bilogarithmischer Darstellung eine Gerade ergibt.

¹ Z. BAKER, R. W. HARRISON und B. F. MILLER, J. exp. Med. 74, 621 (1941).

² G. E. BECK, Inaugural-Diss., Basel 1947.