

464. Victor Henri: Bemerkungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Fettsäuren, deren Salze und Ester.

(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

Hr. Prof. Hantzsch war so liebenswürdig, mir das Manuskript seiner Arbeit mit Scharf über »Optische Studien über Carbonsäuren und Thiocarbonsäuren, ihre Salze und Ester« (vgl. S. 3570 ff.) zuzusenden. Ich möchte einige Bemerkungen dazu hinzufügen.

Die Absorption ultravioletter Strahlen ist eine höchst empfindliche optische Methode, um die chemische Konstitution der Körper zu erforschen. Diese Methode muß also ausgearbeitet werden nach demselben Schema, wie die Refraktion, die magnetische Suszeptibilität, die magnetische Doppelbrechung und die magnetische Rotation ausgearbeitet wurden; man muß also zuallererst eine absolute Bestimmung der Absorptionskonstanten ausführen, denn nur dadurch kann man rechnerisch die Einflüsse, welche die verschiedenen Molekülgruppen, die doppelten und dreifachen Bindungen, die Lage derselben usw. auf die Absorption ausüben, bestimmen und so die Werte der verschiedenen Absorptionsfaktoren und Exaltationsfaktoren angeben.

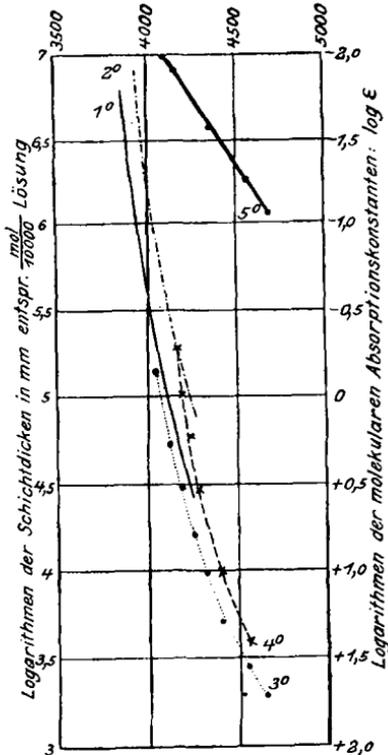
Die qualitative Methode, welche von Hartley eingeführt wurde und von vielen Autoren, so auch von Hantzsch und seinen Schülern, angewandt wird, erlaubt nur, die Absorption für verschiedene Körper unter einander zu vergleichen; sie gibt aber keine Möglichkeit, eine Berechnung der Absorptionskonstanten auszuführen, um so zu einer Vorausberechnung der Absorption eines gegebenen Körpers zu gelangen.

Aus diesem Grunde und auch wegen der theoretischen Bearbeitung der Absorption ultravioletter Strahlen und deren Beziehung zur Analyse photochemischer Reaktionen habe ich die quantitative Methode der Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen ausgearbeitet und habe mit mehreren Mitarbeitern — Bielecki, Gompel, Inouje, Landau, Ranc, Würmser — damit begonnen, die absoluten Werte der molekularen Absorptionskonstanten für eine möglichst große Zahl verschiedenster Körper zu bestimmen.

Es muß dabei, wie bei der Refraktion, von den einfachsten Körpern ausgegangen werden, denn nur dadurch kann man zu den Gesetzen der Absorption gelangen. Diese Körper, wie z. B. Alkohole, gesättigte Säuren, Ester, Ketone, Aldehyde usw., absorbieren aber sehr wenig, so daß alle Verunreinigungen eine Steigerung der Absorption hervorrufen. Es muß also bei diesen Körpern, so wie es Hantzsch und Scharf sagen, die größte Sorgfalt auf die Reinigung verwendet werden, und daher muß die Reinigung bis zur minimalen Absorption

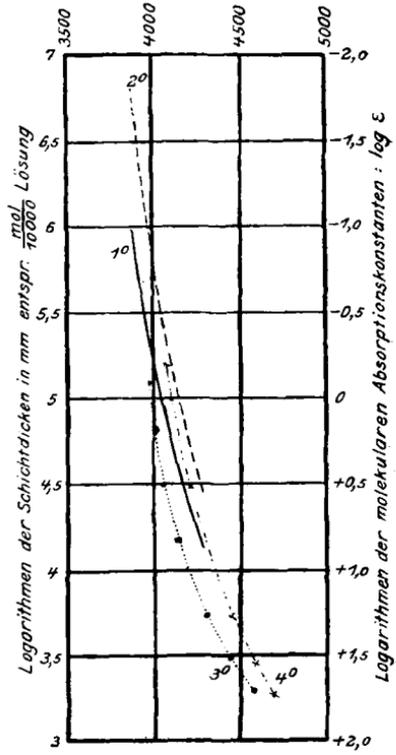
fortdauern. Das haben wir auch meistens ausgeführt; aber oft gelingt es bei den komplizierteren Körpern nicht, durch die Fraktionierung zu einer, wie Hantzsch so richtig sagt, »optischen Reiuheit« zu gelangen. In allen diesen Fällen bedeuten die von uns angegebenen molekularen Absorptionskonstanten die höchste Grenze, unter welcher die wirklichen liegen müssen.

Fig. I.
Ameisensäure und Essigsäure in Wasser.



- Fig. I. 1. ——— Ameisensäure nach Hantzsch und Scharf.
 2. - - - - - Essigsäure nach Hantzsch und Scharf.
 3. ● ● ● Ameisensäure nach Bielecki und V. Henri.
 4. × - - - × Essigsäure nach Bielecki und V. Henri.
 5. ····· Äthylalkohol nach Bielecki und V. Henri.

Fig. II.



- Fig. II. 1. ——— Ameisensäure in abs. Alkohol nach Hantzsch und Scharf.
 2. - - - - - Ameisensäure in Wasser nach Hantzsch und Scharf.
 3. ● ● ● Ameisensäure in abs. Alkohol nach Bielecki und V. Henri.
 4. × - - - × Ameisensäure in Wasser nach Bielecki und V. Henri.

Was nun die Absorption der Fettsäuren und deren Ester betrifft, so glaube ich behaupten zu können, daß die Ameisen-, Essig- und Propionsäuren und deren Ester und Na-Salze bei uns in genügender Reinheit vorhanden waren; dagegen waren die *n*-Buttersäure, die Valeriansäure und deren Ester trotz der peinlichsten Fraktionierung, bei der von 100 ccm des reinsten käuflichen Präparates oft nur 2 ccm ausfraktioniert wurden, sicher nicht genügend rein, darin gebe ich vollständig den HHrn. Hantzsch und Scharf Recht.

Wenn wir nun die Resultate von Hantzsch und Scharf mit den unserigen vergleichen, so sehen wir erstens für die Essig- und Ameisensäure, daß wir genau dieselben Ergebnisse erhalten haben. Die Übereinstimmung ist eine ganz frappante, wie man es aus den Figuren I und II ersehen kann. In die Figur I habe ich die Kurven von Hantzsch und Scharf für die Ameisen- und Essigsäure in Wasser und unsere Kurven eingezeichnet (diese wurden schon in den Berichten **46**, 1311 [1913], von uns publiziert); man sieht, daß die Kurven 1 und 3, 2 und 4 gut übereinstimmen; der Unterschied zwischen der Essig- und Ameisensäure ist bei Hantzsch und Scharf genau derselbe wie bei uns, und auch die Form der Kurven ist ganz identisch; unsere Bestimmungen erstrecken sich nur weiter ins Ultraviolette (bis zu $\frac{1}{\lambda} = 4664$) als diejenigen von Hantzsch und Scharf (bis zu $\frac{1}{\lambda} = 4300$).

In die Figur II habe ich die Kurven für die Ameisensäure in Wasser und in Alkohol eingetragen. Hier sieht man wieder, daß der Unterschied zwischen 1 und 2 (Resultate von Hantzsch und Scharf) und zwischen 3 und 4 (unsere Resultate) genau derselbe ist.

In die Figur I habe ich auch noch die Kurve 5 für den Äthylalkohol eingetragen; wie man sieht, liegt diese Kurve viel höher als diejenigen der Essigsäure; daraus hatten wir schon in unserer ersten Mitteilung (C. r. vom 5. August 1912) geschlossen, daß der Carboxylgruppe eine starke Absorption entspricht.

Beim Vergleich der Ameisen- und Essigsäure mit deren Na-Salzen haben wir ebenfalls quantitativ genau dieselben Resultate erhalten wie Hantzsch und Scharf für diese Säuren und deren K-Salze. Die betreffenden Kurven fallen zusammen. Diese Salze absorbieren also weniger als die Säuren. Will man nun die Absorption vergleichen, so ist es am richtigsten, das Verhältnis der Absorptionskonstanten zu nehmen; wir sehen dann, daß die Na-Salze bei der Ameisensäure ungefähr 3-mal und bei der Essigsäure ungefähr 2.5-mal weniger absorbieren als die Säuren selbst.

Ebenso sind beim Vergleich der Essigsäure mit dem isomeren Ameisensäuren Methyl die Kurven von Hantzsch und Scharf genau dieselben wie bei uns; die beobachteten Unterschiede in der Absorption für diese Isomeren sind also dieselben, und man muß hier wieder den Unterschied zahlenmäßig ausdrücken: wir finden, daß die Essigsäure ungefähr dreimal weniger absorbiert als das Ameisensäure Methyl. Ebenso sehen wir, daß die Absorption der Propionsäure zu derjenigen des isomeren Ameisensäuren Äthyls sich ungefähr wie 4 zu 7 verhält.

Es werden also für diese isomeren Körper bei den Absorptionsmessungen ganz deutliche Unterschiede gefunden. Dieses Resultat halten wir für wichtig, denn bei der Refraktionsmethode geben diese Körper dieselben Werte; die Absorptionsmethode ist also viel empfindlicher gegen molekulare Konstitutionsverschiedenheiten als die Refraktionsmethode.

Ob für die isomeren Ester die Absorption verschieden, wie wir es finden, oder gleich ist, wie es Hantzsch und Scharf angeben, kann, wie ich glaube, noch nicht mit Sicherheit geschlossen werden, das Material ist zu gering, und die Körper sind sehr schwer in einer befriedigenden Reinheit zu erhalten.

Ein Punkt erscheint mir in den Resultaten von Hantzsch und Scharf und in den unserigen ganz verschieden: es ist das Verhalten der Ester in Wasser und in Alkohol; wir finden, daß die alkoholischen Lösungen mehr absorbieren als die wäßrigen, dagegen finden die obengenannten Autoren eine Identität. Diesen Punkt werden wir aufs neue durchprüfen.

465. Emil Votoček und R. Potměšil: Über Fucit.

(Eingegangen am 1. November 1913.)

Während die Oxydationsprodukte der bisher bekannten Methylpentosen schon ziemlich ausführlich untersucht worden sind, ist dies bei den entsprechenden Reduktionsprodukten der Methylpentosen nicht der Fall. Es sind bisher in der Literatur lediglich Angaben über Rhamnitol von Fischer und Piloty¹⁾, sowie über den aktiven und racemischen Rhoditol von Votoček und Bulíř²⁾ veröffentlicht worden.

¹⁾ B. 23, 3103 [1890].

²⁾ Rozpravy České Akademie cis. Františka Josefa, Jahrg. 1905.