

Gleichgewicht zwischen dem assoziierten Ionenpaar einerseits und der homöopolaren Molekel (und Wasser) andererseits liegt also hier extrem weit auf Seite des letzteren.

Nur kurz sei noch erwähnt¹⁾, dass, wie wir feststellen konnten, Lösungen von Pikrinsäure in Salzsäure zeitliche Veränderungen der Lichtabsorption zeigen. Diese Tatsache steht in Widerspruch zu älteren Angaben²⁾, wonach Pikrinsäure selbst durch heisse konz. Salzsäure chemisch nicht verändert werden soll. Die Art der zeitlichen Veränderung des Spektrums deutet darauf hin, dass sich in der wässrigen Lösung Pikrinsäure mit Salzsäure höherer Konzentration unter Bildung von Pikrylchlorid umsetzt. Bei den oben genannten Aufnahmen wurde diesem Verhalten Rechnung getragen, d. h. es wurden stets frisch hergestellte Lösungen zur Aufnahme der Spektren verwendet.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

4. Bemerkungen zur Methodik der Absorptionsspektrographie

von H. v. Halban und M. Litmanowitsch.

(18. XII. 40.)

Im folgenden soll kurz über Erfahrungen berichtet werden, die mit der früher beschriebenen Methode der Absorptionsspektrographie³⁾ gemacht wurden.

Die Richtigkeit der erhaltenen Werte des Extinktionskoeffizienten hängt bei dieser Methode natürlich davon ab, ob die verwendeten Sektoren tatsächlich genau den angenommenen Ausschnitt haben. Wir hatten bisher vorausgesetzt, dass diese Bedingung in

385 (1938) und Diss. *Seiler, M.*, Zürich 1936) hatte sich ergeben, dass wenn man verdünnten Lösungen von Pikrinsäure Salzsäure zusetzt (Grössenordnung 0,01-n. HCl) die Werte von K_c über der *Debye-Hückel'schen* Geraden liegen, während dies in Lösungen gleicher Konzentration von KCl nicht der Fall ist. Es wurde damals daraus geschlossen, dass der Extinktionskoeffizient des Pikrat-ions schon bei diesen geringen Konzentrationen durch das Wasserstoff-(Hydroxonium-)ion optisch beeinflusst wird. Die oben genannte Abnormität konnte durch eine Erhöhung des ϵ um etwa 0,05% entstehen. Die Frage, ob es sich hier um Ionenassoziation oder einen anders verursachten optischen Effekt handelt, wurde offen gelassen. Eine endgültige Entscheidung würde sich erst treffen lassen, wenn es gelänge, das Spektrum des assoziierten Ionenpaares wenigstens angenähert zu ermitteln.

¹⁾ Bezüglich Einzelheiten vergleiche die Diss. von *Litmanowitsch, M.*, Zürich 1939.

²⁾ Vgl. *Beilstein*, 4. Auflage, Bd. VI, 269.

³⁾ *v. Halban, H., Kortüm, G. und Szigeti, B.*, Z. El. Ch. **42**, 628 (1936).

genügendem Masse erfüllt sei. Um sicher zu gehen, haben wir unsere Sektoren, die der Mechanikermeister des Instituts, Herr *H. Gerber*, nach einer von ihm entwickelten Methode hergestellt hatte¹⁾, einer Nachprüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde das Absorptionsspektrum einer wässerigen, schwach alkalischen Pikratlösung bei Konzentrationen aufgenommen, die sich wie die Soll-Extinktionen der Sektoren verhalten. Dabei wurde die Expositionszeit entsprechend variiert, so dass man immer ungefähr die gleiche absolute Schwärzung erhielt. Da für die Pikratlösung in dem verwendeten Konzentrationsbereich das *Beer'sche* Gesetz gilt²⁾, müssen, wenn die Sektoren richtig sind, die Stellen gleicher Schwärzung in allen Fällen bei der gleichen Wellenlänge liegen³⁾. Aus der bekannten Neigung der Absorptionskurve kann man die den etwa gefundenen Abweichungen in der Wellenlänge entsprechenden Fehler der Sektoren ermitteln. Es wurden je zwei Stellen gleicher Schwärzung verwendet und das Mittel genommen. Die Differenzen waren übrigens von zu vernachlässigender Grösse.

Nach dieser Methode wurde eine Serie von 7 Sektoren geprüft, deren Extinktionen von 0,9393 bis 1,622 variierten. Dabei wurde der Sektor mit der kleinsten Extinktion, also dem grössten Winkel ($41^{\circ} 24'$), als richtig angenommen. Tatsächlich lässt sich ein Winkel dieser Grösse mit genügender relativer Genauigkeit herstellen⁴⁾, während dies mit abnehmender Grösse des Winkels immer schwieriger wird. Die Prüfung ergab, mit Ausnahme des Sektors mit dem kleinsten Winkel ($8^{\circ} 36'$), nur Abweichungen vom Soll-Wert der Extinktion bis 0,3 %. Der Sektor mit dem kleinsten Winkel zeigte eine Abweichung von 1,5 % vom Soll-Wert der Extinktion.

Wenn also auch die Prüfung der in unserer Werkstatt hergestellten Sektoren mit einer Ausnahme nur Fehler von zu vernachlässigender Grösse ergeben hat, empfehlen wir doch dringend, jeden Sektorensatz vor Ingebrauchnahme auf diese Weise zu eichen.

Es ist allgemein üblich, mit zwei *Baly*-Rohren zu arbeiten, von denen das eine die Lösung, das andere das Lösungsmittel enthält. Wir haben gefunden, dass man vor Anwendung dieses Verfahrens prüfen muss, ob durch eine etwaige Verschiedenheit der Rohre

¹⁾ Diese Sektoren sind aus zwei Hälften zusammengesetzt. Auf diese Weise müssen nur stumpfe Winkel geschnitten werden, was sich ohne Schwierigkeit mit grösster Sauberkeit bis zum Zentrum machen lässt, während das saubere Herausschneiden spitzer Winkel bis zum Zentrum äusserst schwierig wäre.

²⁾ v. *Halban*, *H.* und *Ebert*, *L.*, *Z. physikal. Ch.* **112**, 321 (1924).

³⁾ Bei dieser Eichung wurde, um die Schichtdicke streng konstant zu halten, nicht mit einem *Baly*-Rohr, sondern mit einer Küvette gearbeitet.

⁴⁾ Dies gilt umso mehr für die Sektoren mit noch grösseren Winkeln (bis 180°), die deshalb nicht nachgeprüft wurden.

innerhalb des in Betracht kommenden Spektralbereiches kein Fehler entsteht, dessen Grösse diejenige der übrigen möglichen Fehler übersteigt.

Als wir mit einem Paar *Baly*-Rohren Aufnahmen machten, nachdem an einem von ihnen das Fenster abgebrochen und wieder neu angesetzt worden war, erhielten wir Resultate, die mit vor der Reparatur erhaltenen nicht übereinstimmten. Eine Nachprüfung ergab folgendes¹⁾: Bis etwa $280\text{ m}\mu$ abwärts zeigte sich kein Unterschied beim Vertauschen der Rohre, sei es, dass beide mit Wasser oder (abwechselnd) eines mit Wasser, eines mit Pikratlösung gefüllt war. Von dieser Wellenlänge abwärts zeigten sich zunehmende Unterschiede, die z. B. beim Pikrat²⁾ bei $217\text{ m}\mu$ 16 % im Wert von ϵ ausmachten!

Dieser Fehler könnte zwei Ursachen haben: entweder sind die Verschlussplatten der beiden Rohre im kurzwelligen Gebiet merklich verschieden durchlässig oder aber mindestens eine der Verschlussplatten steht nicht genau senkrecht auf der Rohrachse. Auch der letztere Fehler würde sich mit abnehmender Wellenlänge immer stärker geltend machen.

Wir machten einen Versuch mit zwei gleich langen mit Wasser gefüllten Trögen, deren planparallele Quarzfenster durch eine entsprechende Vorrichtung auf die Rohre aufgedrückt waren. Die beiden Rohre waren an ihren Endflächen sorgfältig senkrecht zur Achse geschliffen. Es zeigte sich auch im kurzwelligen U. V. kein Unterschied in der Lichtdurchlässigkeit zwischen den beiden Rohren. Nun wurde der eine Trog an einem Ende etwas schief geschliffen und das Fenster wieder aufgedrückt. Jetzt ergaben sich gerade solche Unterschiede, wie bei den zwei verschiedenen *Baly*-Rohren; wir halten es für wahrscheinlich, dass der Fehler auch bei diesen dadurch bedingt war, dass bei der Reparatur das eine Fenster nicht genau senkrecht zur Achse eingesetzt wurde.

Will man mit zwei *Baly*-Rohren arbeiten, so muss man jedenfalls vorher prüfen, ob ein Vertauschen der Rohre innerhalb des in Betracht kommenden Spektralbereiches keinen Einfluss auf das Ergebnis hat³⁾.

Wir haben es vorgezogen, die Spektren nur mit einem *Baly*-Rohr aufzunehmen. Da das jedesmalige sorgfältige Ausspülen des

¹⁾ Auf die Anführung der einzelnen erhaltenen Daten sei der Kürze halber verzichtet, sie finden sich in der Diss. *M. Litmanowitsch*, Zürich 1939.

²⁾ Die Unterschiede, bezogen auf den Wert des Extinktionskoeffizienten ϵ , hängen von der Wellenlänge und ausserdem von der Steilheit der Absorptionskurve an der betreffenden Stelle ab.

³⁾ Bei einem Paar später bezogener *Baly*-Rohre, an denen keine Reparatur vorgenommen worden war, zeigten sich bei Nachprüfung ebenfalls von einer gewissen Wellenlänge ab zunehmende Fehler.

Rohres zwecks Austausch von Lösungsmittel gegen Lösung einen zu grossen Verlust an Zeit und Material bedingt hätte, wurde so vorgegangen, dass zunächst alle Aufnahmen durch das Lösungsmittel und darnach alle durch die Lösung mit dem gleichen Rohr gemacht wurden. Das setzt allerdings voraus, dass die Intensität der Lichtquelle während dieser ganzen Zeit genügend konstant bleibt¹⁾ und dass die Einrichtungen des Spektrographen es gestatten, die Kassette mit genügender Genauigkeit auf vorbestimmte Höhen einzustellen.

Ferner sei noch eine Vorsichtsmassregel zum Schutze der Wasserstofflampe erwähnt²⁾. Diese Lampen werden in kurzer Zeit (wenige Minuten) zerstört, wenn das Kühlwasser nicht fliesst. Der Mechanikermeister des Instituts hatte deshalb eine Vorrichtung angebracht, die es verhindert, den Strom einzuschalten, wenn der Wasserhahn nicht aufgedreht ist.

Es ist aber vorgekommen, dass das Städtische Werk den Wasserzufluss abstellte, ohne uns zu benachrichtigen, wogegen die eben genannte Vorrichtung natürlich keinen Schutz bietet. Um für alle Fälle zu verhindern, dass die Lampe brennt, wenn das Kühlwasser nicht fliesst, haben wir deshalb die folgende Einrichtung getroffen: Das Kühlwasser fliesst durch eine Wasserstrahlpumpe. An diese ist ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr angeschlossen, in welches zwei Platindrähte so eingeschmolzen sind, dass zwischen ihnen durch das Quecksilber keine Verbindung hergestellt wird, wenn das Wasser genügend schnell fliesst und durch die Verminderung des Druckes auf der einen Seite des U-Rohres ein entsprechender Niveau-Unterschied entsteht. Andernfalls wird durch ein Relais der Primärstrom des Transformators ausgeschaltet. Diese Einrichtung hat sich gut bewährt.

Wie in der vorhergehenden Veröffentlichung bereits mitgeteilt, wurde das Absorptionsspektrum des Pikrat-ions bis unter $200\text{ m}\mu$ ergänzt. Dabei wurde der kleine Quarz-Spektrograph von *Hilger* („E 370“) verwendet. Wir hatten früher (vgl. Anmerkung 3), S. 44) das Pikratenspektrum für Eichzwecke empfohlen³⁾. Das kurzwellige

¹⁾ Diese Bedingung ist bei uns erfüllt (vgl. die in der folgenden Anmerkung angeführten Abhandlungen).

²⁾ Bezüglich der Wasserstofflampe als „punktförmige Lichtquelle“ vergleiche *Almasy, F.* und *Kortüm, G.*, Z. El. Ch. **42**, 607 (1936). Über eine weitere Verbesserung *Almasy, F.*, Helv. phys. Acta **10**, 471 (1937).

³⁾ *Gross, Ph.* und *Goldstern, A.*, M. **55**, 319 (1930), teilen in Bezug auf die Lichtabsorption des Pikrates bei $436\text{ m}\mu$ Erfahrungen mit (auf Grund von Messungen mit dem Spektralphotometer nach *König-Martens*), wonach sich erhebliche Unterschiede zwischen den aus Pikrinsäure „z. A.“ von *Kahlbaum* und „p. a.“ von *Merck* erhaltenen Lösungen ergeben haben (4%!). Beide Werte lagen überdies erheblich höher als der von *v. Halban* und *Ebert*, (*v. Halban, H.* und *Ebert, L.*, Z. physikal. Ch. **112**, 321 (1924)) photoelektrisch

Ende dieses Spektrums eignet sich jedoch hierfür nicht, weil die Werte hier (vergleiche die vorhergehende Abhandlung) weniger genau sind. Wir haben deshalb auch das Spektrum des Chromat-ions, das schon mehrfach aufgenommen worden ist¹⁾, im kurzwelligen Ge-

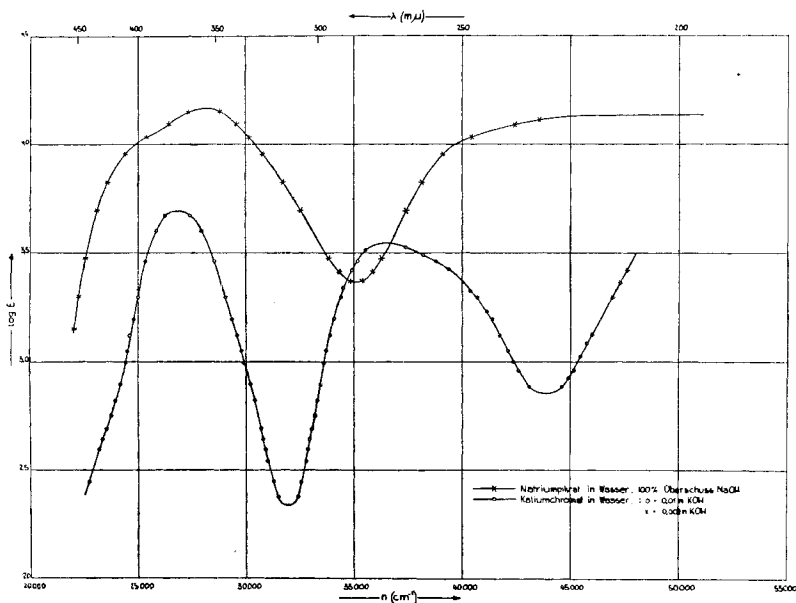


Fig. 1.

gefundene (bei dem Kohlbaum-Präparat 9%!). Sorgfältige Reinigung (vgl. die angeführte Abhandlung von Gross und Goldstern) führte zu Werten, die untereinander und mit dem von v. Halban und Ebert übereinstimmten.

Wir haben die beiden genannten Präparate ungereinigt und, nach den Angaben von Gross und Goldstern gereinigt, mit Hilfe der photoelektrischen Differenz-Methode (vgl. Kortüm, G. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934), und dort angeführte frühere Veröffentlichungen) ebenfalls bei 436 $m\mu$ verglichen. Es ergaben sich sowohl zwischen den ungereinigten Präparaten als zwischen diesen und den gereinigten keine Unterschiede, die 0,5% überstiegen. Da diese Unterschiede von kleinerer Grössenordnung sind als die von Gross und Goldstern angegebenen, und unterhalb der Fehlergrenze der spektrographischen Methode liegen, haben wir sie nicht weiter verfolgt. Unseres Erachtens können beide Präparate ohne weitere Reinigung für spektrographische Eichzwecke verwendet werden.

¹⁾ Vgl.: v. Halban, H. und Siedentopf, K., Z. physikal. Ch. **100**, 208 (1922); Scheibe, G., B. **8**, 1330 (1924); Rössler, G., B. **59**, 2606 (1926); Hogness, T. R., Tschewe, F. P. und Sidwell, A. E., J. phys. Chem. **41**, 379 (1937). Unsere Kurve stimmt mit den Werten von Hogness und Mitarbeitern und Scheibe und Mitarbeitern innerhalb des Bereiches, wo auch diese Autoren gemessen haben, befriedigend überein. Die photoelektrisch gemessenen Werte von v. Halban und Siedentopf liegen zum Teil tiefer, worauf schon Hogness aufmerksam gemacht hat. Dass man mit der photoelektrischen Methode erhebliche Fehler in den absoluten Werten erhalten kann, wurde wiederholt in früheren Veröffentlichungen betont, insbesondere Kortüm, G. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934).

biet neu aufgenommen. Ausserdem wurde das Spektrum im länger-welligen Gebiet (bis etwa 250 $m\mu$) von Hrn. Dr. *R. Brunner* im hie-sigen Institut mehrmals aufgenommen. Dieses Spektrum ist kürzlich auch von *A. Kiss* und *M. Gerendás*¹⁾ veröffentlicht worden. Die Werte dieser Autoren sind unterhalb 230 $m\mu$ wesentlich höher als die unserigen. Die Erklärung liegt wahrscheinlich darin²⁾, dass wir als Vergleichslösung nicht reines Wasser, sondern eine Lösung von Kalilauge von derselben Konzentration wie in der Chromatlösung

Tabelle 1.

$1/\lambda \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{ÅE}}$	$\log \varepsilon$	$1/\lambda \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{ÅE}}$	$\log \varepsilon$
22500	4444	2,380	35500	2817	3,510
23000	4348	2,530	36000	2778	3,540
23500	4255	2,680	36500	2740	3,545
24000	4167	2,830	37000	2703	3,540
24500	4082	3,030	37500	2667	3,525
25000	4000	3,300	38000	2631	3,500
25500	3922	3,510	38500	2597	3,475
26000	3846	3,630	39000	2564	3,450
26500	3774	3,685	39500	2532	3,415
27000	3704	3,690	40000	2500	3,370
27500	3637	3,665	40500	2469	3,315
28000	3571	3,595	41000	2439	3,250
28500	3509	3,470	41500	2410	3,170
29000	3448	3,315	42000	2381	3,075
29500	3390	3,150	42500	2353	2,985
30000	3334	2,975	43000	2326	2,900
30500	3279	2,780	43500	2299	2,860
31000	3225	2,550	44000	2273	2,855
31500	3174	2,370	44500	2247	2,875
32000	3125	2,335	45000	2222	2,940
32500	3077	2,415	45500	2198	3,030
33000	3031	2,660	46000	2174	3,125
33500	2986	2,935	46500	2150	3,215
34000	2942	3,170	47000	2127	3,305
34500	2899	3,330	47500	2105	3,400
35000	2857	3,435	48000	2084	3,495

¹⁾ *v. Kiss, A. und Gerendás, M.*, Acta chem. min. phys. Univ. Szeged **5**, Fasc. 3 (p. 153—161).

²⁾ Das Spektrum der Natronlauge ist von *Ley, H. und Arends, B.*, Z. physikal. Ch. [B] **6**, 240 (1929), von 180—200 $m\mu$ aufgenommen worden. Wir haben uns durch Aufnahmen oberhalb 200 $m\mu$ davon überzeugt, dass der Unterschied zwischen Wasser und Lauge der von *Kiss* und *Gerendás* verwendeten Konzentration genügt, um die Differenz ihrer Werte gegenüber den unserigen zu erklären. Vielleicht haben die genannten Autoren aber auch zwei nicht ganz gleiche *Baly*-Rohre verwendet (s. o.).

verwendeten. Anscheinend haben *Kiss* und *Gerendás* als Vergleichslösung Wasser verwendet. Sie setzten dem Chromat 0,05-n. Kalilauge zu. Wir konnten feststellen, dass das Chromatspektrum zwischen 215 und 225 m μ unabhängig davon ist, ob man 0,001-n. oder 0,01-n. Lauge verwendet, das heisst, dass die erstere bereits genügt, die Bildung von Bichromationen genügend zurückzudrängen. Für das kurzwelligste Stück verwendeten wir dann 0,001-n. Lauge, da andernfalls die erhebliche Absorption der Lauge¹⁾ eine entsprechende Erhöhung der Expositionszeit bedingt hätte²⁾.

Für Eichzwecke im kurzwelligen Gebiet eignet sich aus den oben angeführten Gründen die Chromatkurve viel besser als die Pikratkurve. Wir geben deshalb nicht nur die Kurve (vgl. Fig. 1) sondern auch in einer Tabelle die Werte von $\log \varepsilon$ für runde Werte von $1/\lambda$.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

5. Recherches sur l'amidon IX.

Dégradation par la β -amylase et loi d'action des masses

par Kurt H. Meyer et J. Press.

(27. XII. 40.)

Au cours de nos recherches sur la dégradation des constituants de l'amidon par la β -amylase, nous avons été portés à examiner d'une manière systématique l'influence que pouvait avoir la concentration du substratum et celle du ferment sur la vitesse de la dégradation. La présente note se rapporte à ces recherches.

Plusieurs travaux ont déjà été consacrés à l'étude de ce problème, notamment par *Henri*³⁾, *Philoché*⁴⁾, *Sherman* et *Walker*⁵⁾, *Euler* et *Svanberg*⁶⁾, *Lüers* et *Wasmund*⁷⁾. Ces auteurs ont travaillé cependant avec de l'amylase de malt, c'est-à-dire avec un mélange d'amylases α et β , de sorte que leurs résultats ne permettent pas de résoudre les questions posées plus haut. Nous avons effectué des séries d'essais en faisant varier la concentration de l'enzyme à concentration constante du substratum, ceci pour diverses concentrations d'amidon.

¹⁾ Vgl. Fussnote 2, Seite 49.

²⁾ In der Figur sind diese Punkte mit Kreuzen, die mit 0,01-n. Lauge mit Kreisen bezeichnet und man sieht, dass beide Arten von Punkten auf einer Kurve liegen.

³⁾ V. Henri, Thèse Paris 1903.

⁴⁾ Ch. Philoché, J. Chim. phys. **6**, 212, 355 (1908).

⁵⁾ H. C. Sherman et J. A. Walker, Am. Soc. **39**, 1476 (1917).

⁶⁾ H. v. Euler et O. Svanberg, Z. physiol. Ch. **112**, 193 (1921).

⁷⁾ H. Lüers et W. Wasmund, Fermentforschung **5**, 169 (1921).