

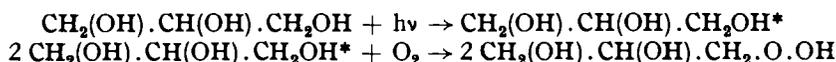
**321. Remy Cantieni: Photochemische Peroxyd-Bildung, III. Mittel.: Oxydation von Glycerin mittels molekularen Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht. Photochemische Bildung von Perglycerin.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Basel.]

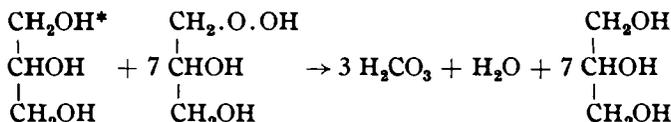
(Eingegangen am 19. Juni 1936.)

In der I. und II. Mitteilung wurde über die Photo-peroxyd-Bildung der einwertigen Alkohole berichtet<sup>1)</sup>. Die vorliegende Arbeit bringt die Untersuchungsergebnisse bei einem mehrwertigen Alkohol, dem Glycerin.

Glycerin bildet im ultravioletten Lichte Peroxyd. In Analogie zu den Photo-peralkoholen wird Bildung von Perglycerin angenommen<sup>2)</sup>.



Die Photoxydation des Glycerins mit molekularem Sauerstoff zu Kohlendioxyd<sup>3)</sup> dürfte auf Bildung von Perglycerin beruhen.



Glycerin wäre somit bei der Photoxydation durch  $\text{O}_2$  sein eigener Sauerstoff-Überträger.

Aus den einwertigen Alkoholen wird durch Ultraviolett um so mehr Peroxyd gebildet, je höher deren Konzentration ist. Beim Glycerin von Konzentrationen über 10% nimmt dagegen die Menge des im UV gebildeten Peroxyds stetig ab.

Diese Erscheinung beruht wohl auf dem schlechten Durchmischungsvermögen höher konzentrierter Glycerin-Lösungen infolge ihrer größeren Viscosität<sup>4)</sup>, sowie auf vermehrter UV-Unbeständigkeit des Peroxyds in Glycerin erhöhter Konzentration<sup>5)</sup>.

Bei den einwertigen Alkoholen sind die am Anfang der Reaktion je Zeiteinheit gebildeten Photoperoxyd-Mengen angenähert einander gleich. Mit zunehmender Belichtungszeit werden diese Mengen kleiner: die Reaktion strebt einem Gleichgewicht zu, derart, daß die zur Oxydation von Alkohol verbrauchte Menge Peroxyd sich der aus Alkohol gebildeten nähert.

Im Prinzip ist der Verlauf der Photoperoxyd-Bildung beim Glycerin derselbe wie bei den einwertigen Alkoholen.

<sup>1)</sup> B. 69, 1101 u. 1386 [1936].

<sup>2)</sup> Es soll noch dahin gestellt bleiben, ob durch  $\text{O}_2$  im UV eine, zwei oder alle drei Oxygruppen des Glycerins in Peroxy-Gruppen übergeführt werden.

<sup>3)</sup> C. C. Palit u. N. R. Dhar finden im besonnenen Glycerin-Wasser-Gemisch als hauptsächlichstes Reaktionsprodukt Kohlendioxyd (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 191, 150 [1930]; C. 1930 II, 1501).

<sup>4)</sup> Über diesbezügl. Untersuchungen wird in der nächsten Zeit berichtet werden.

<sup>5)</sup> Durch je 5 ccm 10-, 50- und 100-proz. Glycerin, enthaltend 0.1 ccm Perhydrol auf 100 ccm, wird 2 Min.  $\text{CO}_2$  geleitet, im  $\text{CO}_2$ -Strome 5 Min. belichtet, mit Titansulfat versetzt und die Gelbfärbung colorimetrisch mit einer stark verdünnten Metanilgelblösung verglichen.

% Glycerin .....	10	50	100
Schichtdicke ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration) .....	6.0	4.4	1.5

**Beschreibung der Versuche.**

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie in der 1. Mitteilung<sup>\*)</sup>. Verwendet wurde Glycerin 1.260 Ph. Helv. V, das mit dest. Wasser entsprechend verdünnt wurde.

1) Beziehung zwischen der Menge des aus Glycerin durch unfiltriertes Quarzlicht gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Je 5 ccm Glycerin werden im Quarzreagensglas belichtet, die belichteten Proben mit Titansulfat versetzt und die Intensität ihrer Gelbfärbung colorimetrisch mit einer stark verdünnten Metanilgelb-Lösung verglichen.

Tabelle 1. 1- und 10-proz. Glycerin.

Belichtungszeit in Min.	Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.) Glycerin:	
	1-proz.	10-proz.
1	—	0.3
2	0.2	0.6
5	0.6	1.6
10	1.3	3.4
20	2.9	6.8
40	12.0	21.6
60	16.8	32.8

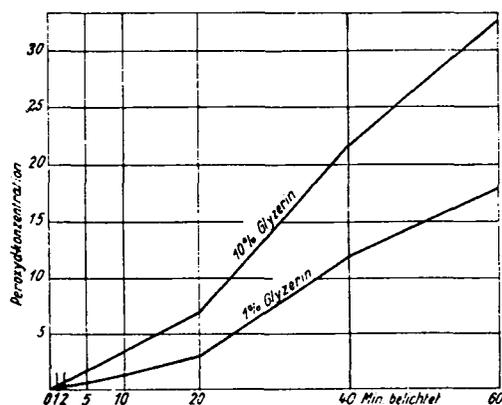
Fig. 1. Glycerin/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, unfiltriertes Quarzlicht.

Tabelle 2. 25-, 50- und 100-proz. Glycerin.

Belichtungszeit in Min.	Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.) Glycerin:		
	25-proz.	50-proz.	100-proz.
1	—	0.5	—
2	—	1.0	—
5	1.25	1.4	—
10	2.5	1.8	0.3
20	4.2	2.2	0.6
40	11.6	1.7	0.95
60	9.6	2.0	1.0

\*) B. 69, 1101 [1936].

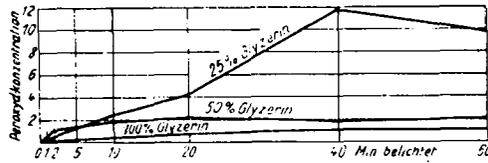


Fig. 2. Glycerin/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, unfiltriertes Quarzlicht.

Typisch für den Verlauf der Kurven beim 1- bis 25-proz. Glycerin ist das Ansteigen der Geschwindigkeit der Peroxyd-Bildung nach einer Belichtungszeit von 20 Min.

2) Beziehung zwischen der Menge des aus Glycerin durch glasfiltriertes Quarzlicht gebildeten Peroxyds und der Belichtungszeit.

Diese Versuchsreihe wird mit 25-proz. Glycerin im gewöhnlichen Reagensglas ausgeführt.

Tabelle 3.

Belichtungszeit in Min. ....	20	40	60
Schichtdicke (Peroxyd-Konzentrat.).....	0.2	0.35	0.55

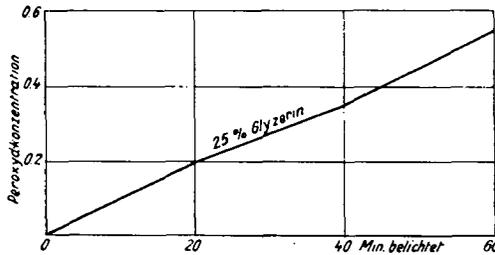


Fig. 3. Glycerin/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, glasfiltriertes Quarzlicht.

Die Bildung von Photo-peroxyd aus 25-proz. Glycerin verläuft durch glasfiltriertes Quarzlicht etwa 20-mal langsamer als durch unfiltriertes Quarzlicht.

3) Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von Peroxyd aus 10-proz. Glycerin und Methylalkohol.

a) 5 ccm 10-proz. Glycerin werden im Quarzreagensglas 5 Min. belichtet und mit Titansulfat versetzt. b) Wie a, jedoch Methylalkohol acetonefrei „Kahlbaum“ und 1 Min. belichtet.

Die Farbintensität von Probe a verhält sich zur Farbintensität von Probe b wie 4.5:10. Daraus folgt: die Peroxyd-Bildung durch unfiltriertes Quarzlicht erfolgt bei 10-proz. Glycerin etwa 11-mal langsamer als bei reinem Methylalkohol.