

37. Reaktionsverzögerung und Reaktionsnachwirkung beim Zerfall von Fructose durch ultraviolettes Licht.

Über lichtinduzierte Fructose

von Remy Cantieni.

(13. II. 36.)

Fructose zerfällt im Ultraviolett unter Bildung eines Gases, das hauptsächlich aus Kohlenmonoxyd besteht¹⁾.

Beim Ultraviolettbestrahlen einer Fructoselösung setzt die Gasbildung allmählich ein (Reaktionsverzögerung) und dauert nach Aufhören der Lichteinwirkung noch eine gewisse Zeit an (Reaktionsnachwirkung).

Im Folgenden soll eine Beziehung zwischen Reaktionsverzögerung und Reaktionsnachwirkung gesucht werden. Ferner soll die Erscheinung der Verzögerung und Nachwirkung gedeutet werden.

Ungefähr 12 cm³ einer Fructoselösung der Konzentration 1:10 werden in einem gewöhnlichen Reagenzglas (150 mm lang, 10 mm lichte Weite, 0,7 mm Wandstärke), das durch einen Gummischlauch mit einem Niveaugefäss (Messpipette von 5 cm³ Volumen) kommuniziert, 12 Stunden in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe (120 V Aussenspannung, ca. 3,65 A Lampenbelastung bei ca. 38 V Lampenspannung) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung) belichtet.

Es wird gemessen, wieviel Gas sich in je einer Viertelstunde bildet. Ferner wird die Menge Gas ermittelt, die sich nach dem Löschen der Lampe ausscheidet.

Die Zahlen der Tabelle 1 und 2 bedeuten hundertstel cm³.

Tabelle 1.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12. Stunde
1. Viertelstunde . .	—	3	7	6	8	8	9	7	8	7	8	9
2. Viertelstunde . .	—	5	7	7	7	8	8	6	7	8	7	9
3. Viertelstunde . .	—	8	6	8	8	6	7	7	9	9	8	7
4. Viertelstunde . .	2	7	7	7	8	6	7	9	8	7	9	8

Aus der Tabelle 1 ergibt sich ein langsames Ansteigen der Gasentwicklung, die nach 1½ Stunden angenähert konstant verläuft: es werden in je einer Viertelstunde 6 bis 9 hundertstel cm³ Gas ausgeschieden, im Mittel 7,55. In den ersten 1½ Stunden sollten, falls die Reaktion ohne Verzögerung vor sich gehen würde, im Mittel $6 \times 7,55 = 45,3$ hundertstel cm³ Gas gebildet werden. Erhalten wurden bloß $2 + 3 + 5 = 10$ hundertstel cm³ Gas. Die Differenz $45,3 - 10 = 35,3$ hundertstel cm³ Gas gibt die Verzögerung an.

¹⁾ Neben CO enthält das Gas noch geringe Mengen CO₂ und H₂ (H₂ bildet sich nur durch kurzwelliges UV).

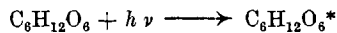
Tabelle 2.

1. Viertelstunde	6
2. Viertelstunde	3
3. Viertelstunde	3
4. Viertelstunde	2
2. bis 12. Stunde	19
13. bis 24. Stunde	5
gesamt	38

Tabelle 2 zeigt die Verlangsamung der Gasbildung nach dem Löschen der Lampe. Durch die Reaktionsnachwirkung wurden 0,38 cm³ Gas gebildet.

Die beiden Gasvolumen, das der Verzögerung (35,3) und jenes der Nachwirkung (38), stimmen ungefähr überein. Die Verzögerung ist also in Annäherung gleich der Nachwirkung.

Der Verlauf der Fructosespaltung durch UV soll in Bezug auf die Reaktionsverzögerung und Reaktionsnachwirkung dahin gedeutet werden, dass die lichtinduzierten Fructosemolekeln, die durch Aufnahme eines Lichtquants $h\nu$ entstehen



von relativer Beständigkeit sind, sofern sie in niedriger Konzentration vorliegen. Ihre Zerfallsgeschwindigkeit verläuft proportional zu ihrer Konzentration. In der ersten Phase der Belichtung werden nur wenig Fructosemolekeln induziert und ihre Zerfallsgeschwindigkeit ist daher gering. Es werden in dieser Phase mehr Fructosemolekeln induziert als induzierte Fructosemolekeln gespalten. Mit zunehmender Belichtungsdauer steigt die Konzentration der lichtinduzierten Molekeln und ihre Zerfallsgeschwindigkeit vergrößert sich. Nach Verlauf einer gewissen Belichtungszeit — in unserem Fall 1½ Stunden — wird die Zerfallsgeschwindigkeit der induzierten Fructose gleich ihrer Bildungsgeschwindigkeit sein: die Gasbildung verläuft nun praktisch konstant.

Mit dem Aufhören der Lichteinwirkung werden die noch vorhandenen lichtinduzierten Molekeln sich mit abnehmender Geschwindigkeit — im Mass ihrer sinkenden Konzentration — zersetzen: die Gasbildung verlangsamt sich, bis sie praktisch null wird.

- 1) Reaktion mit Verzögerung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + h\nu \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^* \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{CO}$
- 2) Reaktion im Gleichgewicht: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + h\nu \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^* \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{CO}$
- 3) Reaktionsnachwirkung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^* \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{CO}$

Die Länge der Pfeile soll die Grösse der Reaktionsgeschwindigkeit andeuten.

Tabelle 3.

	Ver- zögerung	Gleich- gewicht	Nach- wirkung
Bildungsgeschwindigkeit von $C_6H_{12}O_6^*$	konst.	konst.	0
Zersetzungsgeschwindigkeit von $C_6H_{12}O_6^*$	nimmt zu (0 \rightarrow konst.)	konst.	nimmt ab (konst. \rightarrow 0)

Beim Betrachten der Tabelle 1 fallen die unregelmässigen Werte der Gasvolumina auf, die nach Erreichen des Gleichgewichts zwischen 0,06 und 0,09 cm³ pro 15 Minuten variieren. Um festzustellen, ob diese Schwankungen in der Natur der Reaktion liegen oder durch unregelmässiges Brennen der Lampe bedingt sind, wird eine zweite Lösung (unter den gleichen Bedingungen wie im obigen Versuch) an der gegenüberliegenden Seite des Brennerrohres gleichzeitig mit der ersten Lösung belichtet. Die Gasvolumina werden bei einer Belichtungsdauer von 8 Stunden alle Stunden gemessen.

Tabelle 4.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8. Stunde	in 8 Stunden
1. Lösung . .	—	16	27	23	27	23	29	30	175
2. Lösung . .	—	15	26	28	29	27	30	29	184

Auch bei der neuen Belichtungsanordnung machten sich die im ersten Versuch beobachteten Schwankungen bemerkbar. Wären sie durch unregelmässige Lichtemission der Lampe bedingt, dann müssten die Gasvolumina der beiden Lösungen in entsprechenden Zeiten gleich gross sein. Da dies nicht der Fall ist, folgert sich, dass der Zerfall der induzierten Fructose — infolge von Zerfallsverzögerungen — nicht regelmässig verläuft. Aus der zweiten Lösung ist während des Belichtens mehr Gas (1,84 gegen 1,75 cm³) gebildet worden.

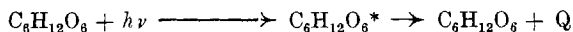
Tabelle 5.

	nach 8-stündigem Belichten	Nach- wirkung	Gesamt- gasmenge
1. Lösung . .	175	46	221
2. Lösung . .	184	42	226

Die Konzentration der lichtinduzierten Fructose muss daher in der ersten Lösung grösser sein als in der zweiten Lösung (Anreicherung

der lichtinduzierten Fructose in Lösung 1 durch deren Zerfallsverzögerung) und die Nachwirkung der Lösung 1 (diese Lösung enthält mehr lichtinduzierte Fructose) muss deshalb grösser sein als die der Lösung 2. In der Tat ist dies, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, der Fall.

Lösung 2 gibt eine etwas grössere Gesamtgasmenge als Lösung 1 (2,26 gegen 2,21 cm³). Dies liesse sich dadurch erklären, dass die Wandstärken der beiden Gläser an den belichteten Stellen nicht ganz gleich sind (*UV*-Absorption des Glases!). Ferner differieren die Abstände der Gläser vom Lichtbogen etwas. Abgesehen von diesen äusseren Umständen wird angenommen, dass die lichtinduzierte Fructose in relativ hoher Konzentration — hervorgerufen durch Zerfallsverzögerung — teilweise in die ursprüngliche Form unter Wärmeabgabe zurückgebildet werden kann.



Reaktionsnachwirkung und erhöhte Temperatur.

Die durch Aufnahme von Energie (Lichtquanten) entstandene lichtinduzierte Fructose wird als endothermer Körper wärmeunbeständig sein. Die Reaktionsnachwirkung beim Zerfall der Fructose durch *UV* muss daher umso kleiner sein, je höher die Temperatur der Fructoselösung ist.

ca. 2 cm³ einer Fructoselösung 1 : 10 werden in einem Quarzreagenzglas, das mit einem Niveaugefäss verbunden ist, über Quecksilber 35 Minuten in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe (120 V Netzspannung, ca. 3,5 A Strombelastung bei ca. 44,5 V Lampenspannung) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung) belichtet. Nach dem Bestrahlen wird das die Fructoselösung enthaltende Quarzreagenzglas mit dem Niveaugefäss in ein zylindrisches Glasgefäss gebracht und durch dieses 10 Minuten lang Wasserdampf durchgeleitet.

Nach dem Abkühlen durch Wasserberieselung wird das Volumen des gebildeten Gases bestimmt. Es beträgt 0,6 cm³. Eine weitere Volumveränderung konnte bis nach 24 Stunden nicht mehr konstatiert werden.

Aus diesem Versuch resultiert, dass die lichtinduzierte Fructose hitzeunbeständig ist.

Die Dauer der Nachwirkung wird bei Temperaturerhöhung von ca. 20° auf ca. 100° von 12—24 Stunden auf ca. 10 Minuten verkürzt.

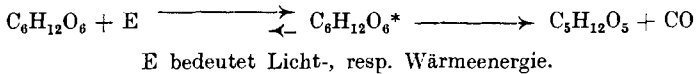
Zerfallsgeschwindigkeit der Fructose bei erhöhtem Druck.

Je 2,5 cm³ Fructoselösung 25 : 100, die sich in zwei gleich grossen gewöhnlichen Reagenzgläsern (115 mm lang, 7,5 mm lichte Weite, 0,7 mm Wandstärke) befinden, werden gleichzeitig 5 Stunden in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe (120 V Aussenspannung, ca. 3,5 A Lampenbelastung bei ca. 44 V Lampenspannung) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung) belichtet. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber, das in dem einen Reaktionsgefäss mit dem Quecksilber im Niveaugefäss auf gleicher Höhe steht, während es im anderen Reaktionsgefäss 640 mm tiefer steht, als das Quecksilber in dem zugehörigen Niveaugefäss.

Tabelle 6.

	Druck auf Fructoselösung		
	740 mm (mittlerer Barometerstand)	1380 mm (740 mm + 640 mm)	
Beginn der Gasentwicklung . .	nach 15 Minuten	nach 30 Minuten	
Gasmenge nach Löschen der Lampe	740 mm	1380 mm	740 mm
	0,55 cm ³	0,1 cm ³	0,19 cm ³
Gasmenge nach 24 Stunden . .	0,85 cm ³	0,4 cm ³	0,75 cm ³
Reaktionsnachwirkung	0,30 cm ³	0,3 cm ³	0,56 cm ³

Erhöhter Druck auf die Fructoselösung im *UV* wirkt verlangsamend auf die Gasbildung. Die Gasmengen, die man nach 24 Stunden erhält, sind — bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck — ungefähr gleich. Die Reaktionsnachwirkung ist jedoch bei erhöhtem Druck grösser: 0,56 cm³ statt 0,30 cm³. Daraus folgert sich, dass die lichtinduzierte Fructose bei erhöhtem Druck beständiger ist. Durch die Druckerhöhung ist das Gas am Entweichen behindert und dadurch wird der Zerfall der lichtinduzierten Fructose verzögert. Dass bei erhöhtem Druck etwas weniger Gas gebildet wird (0,75 cm³ statt 0,85 cm³), ist leicht erklärlich. Die durch das langsamere Entweichen des gebildeten Gases erhöhte Konzentration der lichtinduzierten Fructose bedingt eine erhöhte Unbeständigkeit derselben. Da der Zerfall unter Bildung von Kohlenmonoxyd erschwert ist, wird die lichtinduzierte Fructose zum Teil in ihre ursprüngliche Form unter Wärmeentwicklung zurückgebildet werden.



Reaktionsnachwirkung bei lang- und kurzwelligem UV.

Die durch langwelliges *UV* (glasfiltriertes Quarzlicht) induzierten Fructosemolekeln werden durch Aufnahme relativ kleiner Lichtquanten gebildet. Beim Bestrahlen der Fructose mit lang- und kurzwelligem *UV* (unfiltriertes Quarzlicht) werden sowohl kleine wie auch grössere Lichtquanten aufgenommen. Die durch kleine Quanten induzierten Molekeln müssen — infolge ihres kleineren Energieinhaltes — beständiger sein als die durch grössere Quanten induzierten Molekeln. Daraus folgert sich, dass Fructose, durch langwelliges *UV* induziert, zu einem höheren Konzentrationsgrad anreichert werden kann als die durch kurzwelliges *UV* induzierte Fructose und daher muss die Nachwirkung der Fructose im langwelligen *UV* grösser sein als die der Fructose im kurzwelligen *UV*.

Je ca. 13 cm³ einer Fructoselösung 1:1 werden in einem gewöhnlichen Reagenzglas (140 mm lang, 11 mm lichte Weite, 0,7 mm Wandstärke) und in einem gleich grossen aus Quarz — beide Gläser kommunizieren mittels eines Gummischlauches mit einer Messpipette von 1 cm³ Volumen — bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung) 2 Stunden mit einer horizontalen Quarzquecksilberlampe (120 V Aussenspannung, ca. 3,5 A Belastung bei ca. 44 V Lampenspannung) belichtet.

Während das Glasgefäss sich in nächster Nähe der Lampe befindet, ist das Quarzgefäss — an der anderen Seite des Brennerrohres dem Glasgefäss gegenüber — 5,8 cm von der Lampe entfernt. Bei dieser Entfernung ist die Geschwindigkeit der Gasentwicklung, bedingt durch das unfiltrierte Quarzlicht, angenähert gleich der mit glasfiltriertem Quarzlicht bestrahlten Lösung. Alle 15 Minuten werden die Mengen Gas, die sich in den beiden Gefässen bilden, gemessen, sowie die nach dem Löschen der Lampe ausgeschiedenen Gasvolumina ermittelt. Die Gasvolumina sind in tausendstel cm³ angegeben.

Tabelle 7.

	Glas	Quarz
1. Viertelstunde	50	40
2. Viertelstunde	68	70
3. Viertelstunde	54	58
4. Viertelstunde	45	40
5. Viertelstunde	45	40
6. Viertelstunde	54	54
7. Viertelstunde	39	48
8. Viertelstunde	45	50
in 2 Stunden	400	400
nach Löschen der Lampe	420	280

Fructoselösungen gleicher Konzentration, die im unfiltrierten und im glasfiltrierten Quarzlicht gleiche Mengen Gas ausscheiden, unterscheiden sich nach Aufhören der Lichteinwirkung dadurch, dass die mit langwelligem *UV* belichtete Lösung (Glasgefäss) mehr Gas entbindet als die mit kurz- und langwelligem *UV* (Quarzgefäss) bestrahlte Lösung.

Das Resultat dieses Versuches bestätigt die oben entwickelte Annahme, dass die Reaktionsnachwirkung umso grösser ist, je kleiner die absorbierten Lichtquanten sind.

Zusammenfassung.

I. 1) Die aus einer wässrigen Fructoselösung im *UV* am Anfang der Reaktion zu wenig erhaltene Gasmenge ist annäherungsweise gleich der Gasmenge, die nach Aufhören der Lichteinwirkung aus der Fructoselösung gebildet wird (Reaktionsverzögerung gleich Reaktionsnachwirkung).

2) Die bei der Photolyse von Fructose in der Gleichgewichtsphase pro Zeiteinheit gebildeten Gasmengen sind nur in weitgehender Annäherung einander gleich.

3) Die Dauer der Reaktionsnachwirkung von Fructose im Ultraviolett wird durch Temperaturerhöhung ausserordentlich stark verkürzt.

4) Druckerhöhung verlangsamt die Bildungsgeschwindigkeit des Gases aus Fructose im UV , während die Gesamtgasmenge durch Druckveränderung praktisch kaum beeinflusst wird.

5) Die Reaktionsnachwirkung von Fructose ist im langwelligen UV grösser als im kurzwelligen UV .

II. 1) Die Zerfallsgeschwindigkeit der durch UV -Bestrahlung aus Fructose gebildeten lichtinduzierten Fructose ist proportional ihrer Konzentration.

2) Die lichtinduzierte Fructose zerfällt normalerweise unter Bildung von Kohlenmonoxyd. Wird der Zerfall im Sinn der CO -Bildung erschwert, dann kann die lichtinduzierte Fructose teilweise in ihre ursprüngliche Form unter Wärmeentwicklung zurückgebildet werden.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

38. Über die Wirkung von Kochsalz und anderen Halogeniden auf Fructose im langwelligen ultravioletten Licht

von Remy Cantieni.

(13. II. 36.)

1. Natriumchlorid.

Natriumchlorid beschleunigt den Zerfall von Fructose im unfiltrierten Quarzlicht (lang- und kurzwelliges UV)¹).

Es wird die Erscheinung der Reaktionsverzögerung und der Reaktionsnachwirkung von Fructose im langwelligen Ultraviolett (glasfiltriertes Quarzlicht) bei Gegenwart von Natriumchlorid untersucht und die Resultate mit denen von Fructose ohne Natriumchlorid-Zusatz verglichen.

Je 12 cm³ einer Fructoselösung²) 1:10 mit und ohne 25-proz. Natriumchlorid-Zusatz³) werden in gewöhnlichen Reagenzgläsern (150 mm lang, 10 mm lichte Weite, 0,7 mm Wandstärke), die durch Gummischläuche mit Niveaufässen (Messpipetten von 5 cm³ Volumen) verbunden sind, in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe (120 V Aussenspannung, ca. 3,7 A Lampenbelastung bei ca. 37,5 V Lampenspannung) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung) 8 Stunden belichtet.

Es wird beobachtet, nach welcher Zeit die ersten Gasbläschen sichtbar werden. Ferner wird gemessen, wieviel Gas sich in je einer

¹) Helv. 15, 131 (1932). Hauptbestandteil der gasförmigen Spaltprodukte ist Kohlenmonoxyd.

²) Laevulose reinst *Kahlbaum*, dest. Wasser.

³) 25 g Natriumchlorid reinst auf 100 cm³ Fructoselösung 1:10.