

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  $UV$ )<sup>1</sup>.

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 cm<sup>3</sup> einer Fructoselösung<sup>2</sup> 1:10 mit und ohne 25-proz. Natriumchlorid-Zusatz<sup>3</sup> werden in gewöhnlichen Reagenzgläsern (150 mm lang, 10 mm lichte Weite, 0,7 mm Wandstärke), die durch Gummischläuche mit Niveaufässen (Messpipetten von 5 cm<sup>3</sup> 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

---

<sup>1</sup>) Helv. 15, 131 (1932). Hauptbestandteil der gasförmigen Spaltprodukte ist Kohlenmonoxyd.

<sup>2</sup>) Laevulose reinst *Kahlbaum*, dest. Wasser.

<sup>3</sup>) 25 g Natriumchlorid reinst auf 100 cm<sup>3</sup> Fructoselösung 1:10.

Viertelstunde ausscheidet und wieviel Gas sich nach dem Belichten bildet.

Die Gasvolumina sind in hundertstel  $\text{cm}^3$  angegeben.

Tabelle 1.

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

Die Gasvolumina links in den Stundenrubriken beziehen sich auf Natriumchlorid-haltige, die rechts auf Natriumchlorid-freie Fructoselösung.

Tabelle 2.

	mit NaCl	ohne NaCl
1. Viertelstunde .	4	6
2. Viertelstunde .	3	4
3. Viertelstunde .	2	4
4. Viertelstunde .	1	2
2. bis 12. Stunde	12	19
13. bis 24. Stunde	1	5
gesamt . . . . .	23	40

Tabelle 2 bringt die nach dem Löschen der Lampe ausgeschiedenen Gasvolumen.

Tabelle 3.

	mit NaCl	ohne NaCl
Beginn der Gasausscheidung nach . . . . .	11 Min.	22 Min.
Messbares Gasvolumen nach . . . . .	$\frac{1}{2}$ St.	$\frac{3}{4}$ St.
Angenähert gleiche Gasvolumina nach . . . . .	1 St.	$1\frac{1}{4}$ St.
Die angenähert gleichen Gasvolumina variieren um .	4 (7—11)	4 (7—11)
Mittelwert der Gasvolumina, die nach angenähert gleichmässiger Gasausscheidung pro 15 Minuten gebildet werden . . . . .	9,07	9,00
Gasmenge, die in der ersten Stunde gebildet wird . . .	15	
Gasmenge, die in den ersten $1\frac{1}{4}$ Stunden gebildet wird		8
Gasmenge, die i. M. in 1 Stunde während der angenähert gleichmässigen Gasausscheidung gebildet wird	36,3	
Gasmenge, die i. M. in $1\frac{1}{4}$ Stunden während der angenähert gleichmässigen Gasausscheidung gebildet wird . . . . .		45
Reaktionsverzögerung . . . . .	21,3	37,0
Nachwirkung . . . . .	23	40
Gasmenge, die während des Belichtens gebildet wird	270	251
Gesamte Gasmenge . . . . .	293	291

Die Natriumchlorid-haltige Fructoselösung zeigt im langwelligen *UV* frühere Gasausscheidung und erreicht daher schneller den Gleichgewichtszustand als die Natriumchlorid-freie Lösung. Die pro Viertelstunde in der Gleichgewichtsphase ausgeschiedenen Gasmengen aus der Fructoselösung mit, sowie ohne Natriumchlorid variieren untereinander zwischen denselben Werten: 0,07—0,11 cm<sup>3</sup>. Auch die Mittelwerte der Gasvolumina der Gleichgewichtsphase sind bei den beiden Lösungen praktisch gleich: 9,01 und 9,00. Während des Belichtens wurde aus der Fructose-Natriumchlorid-Lösung — wegen des früheren Einsetzens der Gasbildung — mehr Gas ausgeschieden als aus der Fructoselösung ohne Natriumchlorid: 2,70 gegen 2,51 cm<sup>3</sup>. In der Phase der Reaktionsnachwirkung entbindet die Natriumchlorid-haltige Lösung weniger Gas als die Natriumchlorid-freie Lösung, derart, dass die Gesamtgasmengen praktisch einander gleich sind (Fructose-Natriumchlorid: 2,93, Fructose: 2,91 cm<sup>3</sup>). Die aus der Fructoselösung mit Natriumchlorid-Zusatz während der Nachwirkung ausgeschiedene Gasmenge ist in Annäherung gleich der Gasmenge, die am Anfang der Reaktion zu wenig gebildet wurde.

Das gleiche Verhalten (Nachwirkung = Verzögerung) zeigt — wie schon in der vorhergehenden Arbeit nachgewiesen wurde — die Natriumchlorid-freie Lösung.

Die Wirkung des Kochsalzes auf Fructose im langwelligen *UV* wird dahin gedeutet, dass die Zerfallsgeschwindigkeit der lichtinduzierten Fructosemolekeln durch die Molekeln des Natriumchlorids vergrößert wird und wodurch der Konzentrationsgrad der lichtinduzierten Fructose in der Gleichgewichtsphase der Reaktion kleiner wird als bei Fructose ohne Kochsalzzusatz.

Es soll errechnet werden, um wieviel die Konzentration der lichtinduzierten Fructose in der Gleichgewichtsphase bei Gegenwart von Natriumchlorid kleiner ist als in einer entsprechenden Natriumchlorid-freien Lösung.

Die Konzentration der lichtinduzierten Fructose ist proportional der Reaktionsverzögerung. Die Reaktionsverzögerung ist theoretisch gleich der Nachwirkung. Da die experimentell gefundenen Werte von Verzögerung und Nachwirkung nur in Annäherung gleich sind, soll für die untenstehende Proportion deren Mittelwerte genommen werden.

Tabelle 4.

	Ver- zögerung	Nach- wirkung	Mittel- wert
mit NaCl . . . .	21,3	23,0	22,15
ohne NaCl . . . .	37,0	40,0	38,5

$$38,5 : 22,15 = 100 : x \quad x = 57,5\%$$

Der Konzentrationsgrad der durch langwelliges *UV* induzierten Fructose wird bei Gegenwart von 25% Natriumchlorid in einer Fructoselösung der Konzentration 1:10 um ungefähr die Hälfte verkleinert.

Im folgenden Versuch wird die Belichtungszeit ermittelt, die nötig ist, um aus einer Fructoselösung der Konzentration 1:10 mit und ohne Natriumchlorid-Zusatz das durch Zerfall der Fructose gebildete Kohlenmonoxyd mit Hilfe seines Hämoglobinabsorptionsspektrums nachzuweisen.

Je 4 cm<sup>3</sup> einer Fructoselösung 1:10 werden in einem gewöhnlichen Reagenzglas von normaler Grösse in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe (120 V, ca. 3,5 A, ca. 25 V) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung) 1, 2, 3, 4 und 5 Minuten belichtet und die belichteten Lösungen sofort mit 1 cm<sup>3</sup> verdünntem Blut (1:50) geschüttelt, hierauf mit 1 cm<sup>3</sup> Schwefelammonium versetzt und im Spektralapparat auf die Doppelabsorptionslinie des Kohlenmonoxyd-Hämoglobins untersucht.

In den Proben, die 1—4 Minuten belichtet wurden, konnte Kohlenmonoxyd nicht nachgewiesen werden. Bei der 5. Probe (5 Minuten belichtet) verläuft der Kohlenmonoxydnachweis positiv. Es wurde noch eine weitere Probe 4½ Minuten belichtet. Auch hier ist der Kohlenmonoxydnachweis positiv.

$$\text{Mittelwert } \frac{4 + 4,5}{2} = 4,25 \text{ Minuten (255 Sekunden).}$$

Die Versuche werden nun in der oben beschriebenen Weise mit 25% Kochsalzzusatz ausgeführt. Als Mittelwert ergibt sich hier

$$\frac{1,5 + 1,75}{2} = 1,625 \text{ Minuten (97,5 Sekunden).}$$

Das Verhältnis der Belichtungszeiten, nach welchen Kohlenmonoxyd aus einer Fructoselösung 1:10 mit und ohne 25% Natriumchlorid-Zusatz spektralanalytisch nachweisbar ist, beträgt

$$\frac{255}{97,5} = 2,5.$$

## 2. Kaliumbromid und Kaliumjodid.

Je ca. 2,5 cm<sup>3</sup> einer Fructoselösung 1:1 mit 25% Zusatz von Natriumchlorid, Kaliumbromid<sup>1)</sup> und Kaliumjodid<sup>1)</sup> werden in einem gewöhnlichen kleinen Reagenzglas (58 mm lang, 7 mm lichte Weite, 0,7 mm Wandstärke), das mit einem Niveaugefäss (Messpipette von 1 cm<sup>3</sup> Volumen) kommuniziert, 1½ Stunden in nächster Nähe einer horizontalen Quarzquecksilberlampe (120 V, ca. 3,5 A, ca. 41 V) bei gewöhnlicher Temperatur (Wasserberieselung) nacheinander belichtet.

24 Stunden nach Löschen der Lampe wird das Volumen des ausgeschiedenen Gases gemessen.

Im Gegensatz zum Natriumchlorid, das die durch langwelliges *UV* aus Fructose gebildete Gesamtgasmenge nicht beeinflusst, verringern Kaliumbromid und Kaliumjodid die Gesamtmenge des sich

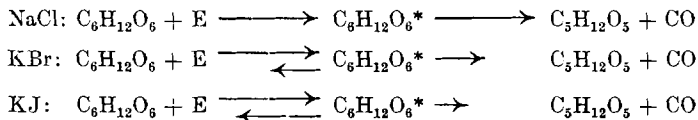
<sup>1)</sup> Ph. H. IV.

ausscheidenden Gases. Die Ursache dieser Erscheinung kann nicht durch Lichtabsorptionswirkung erklärt werden, da diese Salze im Spektralbereich um  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$  nicht absorbieren.

Tabelle 5. .

Zusatz	tausendstel $\text{cm}^3$
NaCl . . .	619
KBr . . .	297
KJ . . .	106

Es wird angenommen, dass die lichtinduzierte Fructose bei Gegenwart von Kaliumbromid und Kaliumjodid teilweise in die ursprüngliche nicht induzierte Form unter Wärmeabgabe zurückgebildet wird.



E = Licht-, resp. Wärmeenergie.

Die Länge der Pfeile veranschaulicht die Reaktionsgeschwindigkeit.

#### Zusammenfassung.

1. Zusatz von Natriumchlorid bedingt schnelleres Einsetzen der Kohlenmonoxydbildung aus Fructose durch langwelliges Ultraviolett.

2. Natriumchlorid verringert die Reaktionsverzögerung und Reaktionsnachwirkung der Fructose im langwelligem Ultraviolett.

3. Reaktionsverzögerung und Reaktionsnachwirkung der Fructose im langwelligem Ultraviolett werden durch Natriumchlorid um ca. die Hälfte verkleinert.

4. Die aus Fructose durch Einwirkung von langwelligem Ultraviolett gebildete Gesamtgasmenge wird bei Gegenwart von Natriumchlorid nicht beeinflusst.

5. Kaliumbromid und Kaliumjodid wirken verzögernd auf die Gesamtgasbildung aus Fructose im langwelligem Ultraviolett.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.