

## 55. Zur Photo-Oxydation des Carotins

von Emil Baur.

(19. III. 37.)

Vorigen Jahres sind in dieser Zeitschrift einige Messungen mitgeteilt worden über den zeitlichen Verlauf der Sauerstoff-Zehrung von Carotin, gelöst in Chloroform, bei wechselndem Anfangsdruck des Sauerstoffs und im Lichte der Quecksilberlampe<sup>1)</sup>. Es ist gefunden worden, dass der Absorptionsgang wahrscheinlich zu deuten ist als die Überlagerung der Ausbildung eines photochemischen Dissoziationsgleichgewichtes über die nicht umkehrbare Oxydation des Carotins. Die experimentelle Behandlung war beeinträchtigt durch den störend hohen Dampfdruck des Chloroforms; es wurde in Aussicht gestellt, Messungen in anderen Lösungsmitteln späterhin beizubringen.

Ich komme diesem Vorsatz nach, indem ich über das Verhalten in Cyclo-hexan und in Octan berichte. Wegen der Apparatur verweise ich auf die frühere Abhandlung.

### *Cyclo-hexan.*

Das dosenförmige Belichtungsgefäß fasst 50 cm<sup>3</sup>. Gefüllt mit 25 cm<sup>3</sup> Cyclo-hexan. Im Kaltwasser-Thermostaten bei 11° wird ein Dampfdruck von 49—50 mm Hg beobachtet. Für 1° Temperaturerhöhung beträgt der Druckzuwachs 2 mm Hg.

Im Vorversuch wird festgestellt: 1) Belichtung unter Sauerstoff von 550 mm während 3 Stunden unter Schütteln ändert den Druck nicht; d. h. es gibt unter den Versuchsverhältnissen keine in Betracht fallende Auflösung von Sauerstoff und auch keine Oxydation. 2) Eine frische Lösung von 50 mg Carotin in 25 cm<sup>3</sup> Cyclo-hexan, luftleer belichtet, gibt im Verlauf von 1 Stunde einen Druckzuwachs von 3 mm (von 50 mm auf 53 mm). Hierauf konstant. Dieser Druckanstieg hat eine thermische Ursache; er bedeutet, dass im Stationärzustand die Lösung um rund 1° wärmer ist als die Aussentemperatur (11°). Wegen der tiefen Farbe des Carotins bedingt die Stärke der Strahlung der Hg-Lampe im Abstand von 15 cm diese Erwärmung. 3) Wird die frische Carotin-Lösung unter Sauerstoff-Druck gesetzt und im Dunkel gelassen, so wird in 3 Stunden keine Absorption beobachtet. Also der Dunkel-Effekt ist im Cyclo-hexan, wenigstens bei frischen Lösungen, merklich Null.

Im Hauptversuch wird bei systematisch variiertem Anfangsdruck des Sauerstoffs die Druckabnahme im Licht aufgenommen. Für jeden Versuch wird frische Carotin-Lösung genommen, immer 50 mg Carotin in 25 cm<sup>3</sup>. Fig. 1 enthält die Messungen. Angegeben wird der abgelesene Gesamtdruck. Abzuziehen ist 50 mm für den Dampfdruck des Cyclo-hexans. Temperatur 11°.

Das kurze, fast wagrechte Kurvenstück bis zur ersten Ablesung scheint durch Kompensation der drucksteigernden Wirkung der Erwärmung (2 mm) und gleichzeitiger Absorption zustande zu kommen. Eine eigentliche Inflexion, wie in Chloroform-Lösung früher gefunden, tritt hier nicht in Erscheinung. Man bemerkt, dass die

<sup>1)</sup> E. Baur, Helv. 19, 1210 (1936).

Kurven mit fallendem Druck immer flacher werden; schliesslich bei 122 mm (= 72 mm Sauerstoff-Druck) ganz wagrecht verlaufen. Es ist klar, dass diese Kurve eigentlich am Anfang eine kleine Einbuchtung haben sollte. Dieselbe scheint verdeckt durch den ther-mischen Effekt. Auch muss man bedenken, dass die Carotin-Lösung nicht völlig sauerstofffrei zur Messung gelangt, da die Lösungen vor dem Evakuieren mit Luft in Berührung waren. Wir hätten also in dem Druck von 72 mm Sauerstoff den Dissoziationsdruck einer sehr verdünnten Lösung des dissoziierbaren Photo-Oxydes des Carotins zu erblicken.

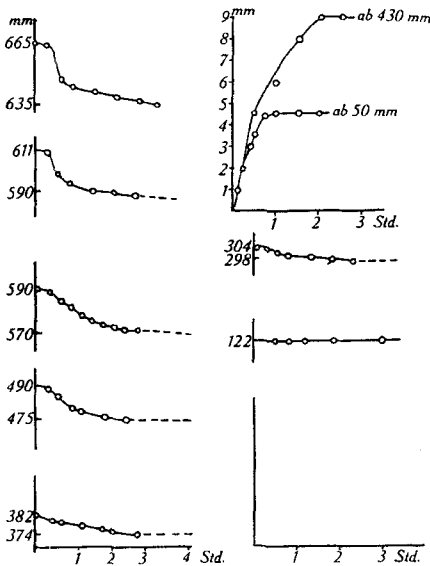


Fig. 1.

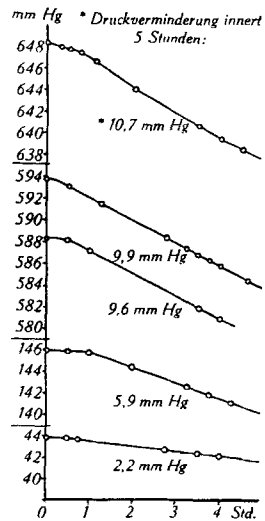


Fig. 2.

Das allgemeine Bild der Kurven (Fig. 1) ist das eines allmählichen Herankommens an einen von der Menge des entstandenen Oxydationsproduktes (Moloxides) abhängigen Gleichgewichtsdruckes.

Rechnet man im ersten Versuch ( $p = 665$  mm) aus der gemessenen Druckabnahme (30 mm), dem Gasvolumen ( $25 \text{ cm}^3$ ), und der vorhandenen Menge Carotin (50 mg) den Sauerstoff-Verbrauch für das Mol-Oxyd  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\cdot\text{O}_2$  aus, so findet man, dass rund 50% des Carotins in diese Oxydationsstufe übergegangen sein können. In den anderen Versuchen wird die Umsatzquote schrittweise geringer.

Das Wesentlichste ist nun, dass man nach Ablassen des Sauerstoffs, wenn unmittelbar anschliessend weiter belichtet wird, einen neuen Druckanstieg beobachtet. Derselbe ist grösser, wenn nur ein Teil des Sauerstoffs abgepumpt wurde. Auf Fig. 1 sind rechts oben die Umkehreffekte für den ersten und zweiten Versuch ( $p = 665$  und  $p = 611$  mm) eingezeichnet. Beim ersten Versuch wird von 635 mm auf 430 mm ausgepumpt und dann weiter belichtet: Zuwachs 9 mm; beim zweiten Versuch wird alles Gas weggepumpt

bis zum Dampfdruck des Cyclo-hexans (50 mm): Zuwachs 5 mm. Beide Ausschläge stehen ausserhalb möglicher thermischer Nebeneffekte (2, höchstens 3 mm). Der so von unten eingestellte Dissoziationsdruck muss natürlich geringer sein, als der (unvollständig) von oben eingestellte. Es steht in der Lösung gar nicht so viel Sauerstoff zur Verfügung, um in die Nähe der von oben eingestellten Grenze zu kommen. Ausserdem scheint bei der Operation des Auspumpens doch etwas Oxyd-Sauerstoff verloren zu gehen.

Qualitativ stehen alle Beobachtungen im Einklang mit der Deutung, dass es ein im Licht dissoziierendes Photo-Oxyd des Carotins gibt, wobei die Gleichgewichtslage dem Massenwirkungseinfluss unterworfen ist.

### *Octan.*

n-Octan hat bei 10° einen Dampfdruck von rund 6 mm. Temperaturgang 0,5 mm/Grad. Diesem Vorteil steht als Nachteil das geringere Lösungsvermögen gegenüber. Löslichkeit bei 10° gefunden zu 18 mg Carotin auf 30 cm<sup>3</sup> Octan.

Aus Sparsamkeitsrücksicht wird mit technischem Octan gearbeitet. Dieses erleidet im Reaktionsgefäss beim Evakuieren eine gewisse Fraktionierung, wobei der Dampfdruck bei 10° von anfänglich höheren Werten auf 14 mm fällt, um dann merklich konstant zu bleiben. Unter Sauerstoff findet eine vom Licht nicht beeinflusste, physikalische Absorption statt, die ziemlich erheblich ist, aber nach etwa 40 Minuten konstant wird. Es handelt sich um eine Löslichkeit des Sauerstoffs. Ein merklicher oxydativer, fortschreitender Verbrauch von Sauerstoff im Octan findet weder im Dunkeln, noch im Licht statt. Dieselbe Sättigung wird mit der Carotin-Lösung (18 mg Carotin in 30 cm<sup>3</sup> Octan) in gleicher Zeit auch erreicht. Eine Dunkel-Oxydation ist unter den Versuchsbedingungen nicht merklich.

Wird nun nach genügender Evakuierung und nach Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes die Carotin-Lösung belichtet, so bekommt man in erster Annäherung lineare, monoton fortschreitende, Druckabnahme bis herab zu kleinen Sauerstoff-Drucken. Vgl. Fig. 2. Man findet keine untere Druckgrenze für die Sauerstoff-Zehrung. Die Geschwindigkeit fällt mit dem Sauerstoff-Druck; jedoch nicht einfach proportional. Die Kurven der Fig. 2 bieten an und für sich wenig Interesse, sind aber des Kontrastes mit denen der Fig. 1 wegen bemerkenswert.

Jenes Gleichgewicht eines dissoziierbaren Photo-Oxydes, das wir in Chloroform und Cyclo-hexan erkennen können, wird im Octan verwischt; offenbar, indem der Sauerstoff des Photo-Oxydes auf das Octan übertragen wird, dieses induktiv mitoxydierend.

Octan ist also für unsere Zwecke ein ungeeignetes Lösungsmittel. Der Vergleich der Kurven Fig. 1 und 2 mag jedoch erhärten, dass der Bremseffekt im ersten Fall, sowie in der Chloroform-Lösung, reell ist.

Die Messungen sind von den Kandidaten *Kurt Weil* und *Heinz Geissberger* ausgeführt worden.

Zürich, Physikal.-chemisches Laboratorium der E. T. H.  
März 1937.