

3. Monoamino-monocarbonsäuren. Trennung über die Kupfersalze nach *Brazier*¹⁾.

Leucin: Isoliert als freie Säure	0,083 g Aminosäure
Alanin: Isoliert als N-p-Phenyl-azobenzoyl- alanin-methylester ²⁾	0,025 g „
Valin: Isoliert als N-p-Phenyl-azobenzoyl- valin-methylester ²⁾	0,020 g „

Unter den isolierten Aminosäuren überwiegen die basischen Aminosäuren sowie Glutaminsäure. Aber die Gesamtmenge der rein abgetrennten Verbindungen beträgt nicht viel mehr als 15% des Gewichtes des hydrolysierten Antipernicioso-Präparates. Man muss daher, wie wir dies schon früher taten, annehmen, dass im Antiperniciosafaktor noch Bausteine unbekannter Natur vorkommen, deren Erfassung bis jetzt nicht gelungen ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

8. Bemerkung zu der Arbeit: „Chemische Kampfstoffe XIV.
Bestimmung von Kampfstoffen auf spektrophotometrischem Wege“
von *H. Mohler* und *J. Sorge*, *Helv.* **23**, 104 (1940)

von Alfred G. Epprecht.

(3. X. 42.)

Beim Durchlesen der obgenannten Arbeit, insbesondere deren 4. Teil, über „Kampfstoffgemische“, sind mir einige elementare Unstimmigkeiten aufgefallen, die mich veranlassen, zu dieser Arbeit Stellung zu nehmen. Gleich zu Anfang des Kapitels machen die Autoren eine Trennung zwischen:

1. Absorptionskurven von Mischungen, bei denen die für die einzelnen Komponenten spez. Banden noch erkennbar sind, und
2. Absorptionskurven von Mischungen, bei denen dies nicht mehr der Fall ist.

Beide Beispiele werden an Hand von Experimenten belegt. Als erstes Beispiel für den erwähnten ersten Fall diskutieren die Autoren die Absorptionskurve einer Lösung, enthaltend 0,1% Chlorpikrin und 0,05% Benzylbromid, an Hand ihrer Fig. 18. Diese Fig. 18 enthält die Absorptionskurven der beiden reinen Komponenten, sowie die berechnete und die experimentell gefundene Absorptionskurve der obigen Mischung, wobei die Autoren den Ordinaten die $\log \epsilon_p c_p$ -Werte zuschreiben.

Wenn man sich die Mühe nimmt, die Extinktionshöhen aus den auf S. 108 der gleichen Arbeit wiedergegebenen molaren Extinktionen zu berechnen, so stellt sich vorerst heraus, dass die Kurve 1 (0,1-proz. Lösung von Chlorpikrin) als $\log \epsilon_p$ -Kurve ($c = 1$) aufgetragen ist, während die Kurve 2 (0,05-proz. Lösung von Benzylbromid) einer 0,5-proz. Lösung entspricht. Durch Verschieben der Ordinatenkala um eine Einheit nach oben kann man dieses Übel beheben.

¹⁾ *Biochem. J.* **24**, 1188 (1930).

²⁾ *Vgl. die vorstehende Abhandlung, Helv.* **26**, 38 (1943).

Grössere Unstimmigkeiten sind jedoch in der berechneten wie auch in der experimentell erhaltenen Mischkurve zu erblicken, denn wenn bei allen Kurven als Ordinaten die $\log \epsilon_p c_p$ -Werte aufgetragen sind, so müssen überall dort, wo sich die beiden Kurven 1 und 2 schneiden, die zugehörigen Ordinaten für die Mischkurve um $\log 2 = 0,3$ Skalenteile höher liegen. Wie man aber aus Fig. 18 ersieht, ist dies nirgends der Fall. In nachstehender Fig. 1 sind diese Kurven nochmals wiedergegeben, wobei als Kurve 4 die richtig berechnete Mischkurve beigegeben wurde. Andererseits wurde die von den Autoren berechnete Mischkurve, welche mit der von ihnen erhaltenen experimentellen Mischkurve 3 praktisch kongruent ist, weggelassen. Es geht aus dieser Fig. 1 klar hervor, dass bei ca. $280 \text{ m}\mu$, wo die Autoren in ihrer berechneten und experimentell gefundenen Kurve mindestens eine sehr deutliche Inflexion oder gar ein kleines Maximum erhalten, die richtig berechnete Mischkurve einen fast absolut geraden Verlauf aufweist. Erst zwischen 270 und $260 \text{ m}\mu$ erhält man eine schwache Inflexion, die daher kommt, dass auch die Kurve 2 dort eine solche aufweist, wobei das starke Absinken der Kurve 1 bei dieser Wellenlänge diese Inflexion noch verstärkt. Auch im weiteren Verlauf der Kurven ist ein Vergleich zwischen der von den Autoren experimentell erhaltenen und von mir berechneten Kurve interessant. Würde man erstere um rund $0,1$ Skalenteile heben, so würde sie, wenn man von der an und für sich nicht erklärbaren Inflexion bei ca. $285 \text{ m}\mu$ absieht, praktisch mit der letzteren zusammenfallen. Die experimentelle Kurve scheint aus irgendeinem Grunde herunter gerutscht zu sein. Zu derselben Überzeugung gelangt man durch folgende Überlegungen.

Die Autoren führen zu dem eben erwähnten Beispiel aus, dass die Inflexion bei $280 \text{ m}\mu$ dem Maximum des Chlorpikrins bei $276 \text{ m}\mu$ entspreche, und dass man aus der Extinktionshöhe dieser Inflexion direkt auf die Konzentration des in der Mischung sich befindenden Chlorpikrins schliessen könne, wie wenn es sich um reine Chlorpikrinlösung handeln würde. Dies trifft nun wohl zu für die von den Autoren experimentell erhaltene und berechnete Kurve, welche beide im Koordinatensystem zu tief liegen, nicht aber für eine richtig berechnete und experimentell einwandfrei erhaltene Kurve, denn bei der erwähnten Wellenlänge absorbieren sowohl die $0,1$ -proz. Chlorpikrinlösung wie auch die $0,05$ -proz. Benzylbromidlösung praktisch gleich stark. Wenn man nun die Extinktionshöhe der Mischkurve lediglich der einen der beiden Komponenten zuschreiben wollte, so erhielte man für diese Komponente etwa die doppelte Konzentration. Eine kleine Überlegung wird dies bestätigen. Aus Fig. 1 können wir folgendes entnehmen:

$$\begin{aligned} \log \epsilon_p c_{p_1} & \text{ für } 0,1\text{-proz. Chlorpikrinlösung bei } 280 \text{ m}\mu = -0,49 \\ \log \epsilon_p c_{p_2} & \text{ für } X\text{-proz. Chlorpikrinlösung bei } 280 \text{ m}\mu = -0,21 \end{aligned}$$

daraus folgt:

$$\begin{aligned} \epsilon_p c_{p_1} & \text{ für } 0,1\text{-proz. Chlorpikrinlösung bei } 280 \text{ m}\mu = 0,324 \\ \epsilon_p c_{p_2} & \text{ für } X\text{-proz. Chlorpikrinlösung bei } 280 \text{ m}\mu = 0,617 \end{aligned}$$

$$\text{oder } \frac{\epsilon_p c_{p_2}}{\epsilon_p c_{p_1}} = \frac{c_{p_2}}{c_{p_1}} = \frac{X}{0,1} = \frac{0,617}{0,324} \text{ daraus folgt: } X = 0,19$$

Der durch diese Berechnung entstandene Fehler beträgt also $+90\%$.

Die gleiche Überlegung stellen die Autoren auch für das Benzylbromid an, welches sie aus dem Maximum bei ca. $225 \text{ m}\mu$ berechnen. Der Fehler ist hier weniger gross, doch darf er keineswegs vernachlässigt werden.

Ausser dem hier gezeigten Beispiel, zu welchen Fehlern die von den Autoren für den hier erwähnten „1. Fall“ vorgeschlagene „Vereinfachung“ führen würde, wonach man aus Mischkurven, in denen die einzelnen Extreme der Absorptionskurven der reinen Substanzen noch deutlich erkennbar sind, direkt, ohne Berücksichtigung einer eventuellen Erhöhung der Extinktionen durch Beimengungen, auf die Konzentration desjenigen Mischungspartners schliessen dürfe, welcher diesen Extremwert hervorruft, zeigt deutlich auch eine Arbeit von *H. Mohler* über „Absorptionsspektrophotometrischer Nachweis von Kunsthonig in Naturhonig“¹⁾. Herr *Mohler* berechnet dort aus der Extinktionshöhe der

¹⁾ Mitt. 32, 230 (1941).

für Oxymethyl-furfurole charakteristischen Bande bei $282\text{ m}\mu$ den Gehalt der Honige an Oxymethyl-furfurole ohne die Eigenabsorption der Honige zu berücksichtigen. Dass er dabei annähernd die zehnfachen Mengen an dieser Verbindung findet als nach der p-Nitrobenzhydrazid-Methode nach Weiss, dürfte der erwähnten Vernachlässigung und nicht, wie der Autor betont, der „quantitativeren spektroskopischen Methode“ zuzuschreiben sein. Ein bei $282\text{ m}\mu$ auftretendes Maximum überhaupt bedingungslos dem Oxymethyl-furfurole zuzuschreiben, dürfte an und für sich etwas gewagt erscheinen, da es eine Unmenge an Naturkörpern gibt (z. B. auch Vitamine), die bei $280\text{ m}\mu$ ausgeprägte Banden zeigen

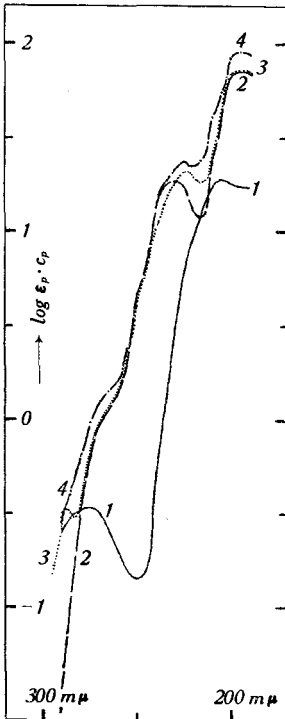


Fig. 1.

- 1 ——— 0,1% Chlorpikrin
- 2 - - - - 0,05% Benzylbromid
- 3 ······ experimentell erhaltene Mischkurve
- 4 - · - · - berechnete Kurve

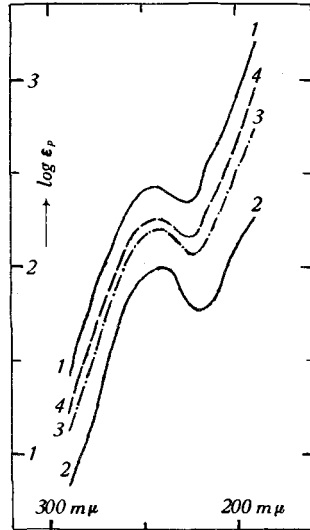


Fig. 2.

- 1 ——— Brom-benzyl-cyanid
- 2 - - - - Äthyl-arsin-dichlorid
- 3 ······ von den Autoren berechnete Mischkurve
- 4 - · - · - richtig berechnete Mischkurve

Auch der von den Autoren erwähnte 2. Fall der hier zu besprechenden Arbeit gibt Anlass zu einigen Bemerkungen. Bereits aus dem dort zuerst erwähnten Beispiel — einer 1:1-Mischung von Brom-benzyl-cyanid und Äthyl-arsin-dichlorid — ist nicht recht ersichtlich, wieso die Autoren die Konzentrationen der beiden Komponenten zu je 0,005% angeben, wo sie doch in Fig. 19 entgegen den von ihnen bezeichneten Ordinaten nicht die $\log \epsilon_p c_p$ -Werte, sondern die $\log \epsilon_p$ -Werte ($c = 1$) auftragen. Würden sie die $\log \epsilon_p c_p$ -Werte auftragen, so müsste die Mischkurve über derjenigen des Brom-benzyl-cyanids liegen. Jedoch auch für die Annahme, dass man es mit $\log \epsilon_p$ -Kurven zu tun hat, stimmt die Lage der von den Autoren berechneten Mischkurve nicht, denn da die Ordinaten logarithmisch

aufgetragen sind, kann die Kurve der Mischung nicht in der Mitte zwischen den beiden $\log \epsilon_p$ -Kurven der Komponenten liegen. Kurve 4 in Fig. 2, S. 58, zeigt die richtige Lage der Mischkurve.

Die Autoren geben dann ein weiteres Beispiel für ein binäres Gemisch, und zwar berechnen sie an Hand experimenteller Daten unter Anwendung einer Formel, die sie einer Arbeit von A. Sprecher von Bernegg und Mitarbeitern, Bioch. Z. **283**, 45 (1935), entnommen zu haben scheinen, die Konzentrationen von Brom-benzyl-cyanid und Äthylarsin-dichlorid in einer durch genaue Einwage hergestellten Lösung dieser Komponenten. Auch bei diesen Berechnungen müssen den Autoren Fehler unterlaufen sein. Ein Nachrechnen ergibt die aus der folgenden Tabelle zu entnehmenden Werte. Diese Tabelle enthält gleichzeitig auch noch die nachgerechneten und völlig anders gefundenen Werte für das gerade anschliessend zu besprechende Beispiel eines ternären Gemisches.

Bezeichnung	Seite	falsche Werte		richtige Werte	
		%	%	%	%
c_1	116	0,0012 (- 1,6)		0,0007 (- 42,2)	
c_2	116	0,0026 (+ 4,0)		0,0025 (+ 0,2)	
c_1	117	0,0415 (+ 0,5)		0,0417 (+ 1,0)	
c_2	118	0,0042 (+ 2,5)		0,0023 (- 42,5)	
c_3	119	0,0996 (- 0,4)		0,0652 (- 34,8)	

Die eingeklammerten Werte bedeuten die prozentuale Abweichung von den theoretischen Werten.

Ich habe mir weiter die Mühe genommen, aus den drei Kurven für Chlorpikrin, Yperit und Diphenyl-arsin-cyanid — unter Fig. 20 der in Frage stehenden Arbeit steht versehentlich Diphenyl-arsin-chlorid — welche auf S. 108 aufgeführt werden, die einzelnen $\log \epsilon_p c_p$ -Kurven für die von den Autoren angegebenen Konzentrationen, sowie die Kurve ihrer Mischung zu berechnen und habe mir erlaubt, diese mit der von den Autoren experimentell erhaltenen Kurve zu vergleichen. Anlass dazu bot wiederum die Art der Berechnung der Konzentration von Chlorpikrin ohne Berücksichtigung der anderen Komponenten, wobei die Autoren zum theoretisch richtigen Resultat kommen, was nicht ohne weiteres erklärbar ist. Einen weiteren Anlass gaben die bei richtiger Berechnung viel zu niedrig erhaltenen Werte für die beiden anderen Komponenten (vgl. obige Tabelle). Beide Punkte schienen darauf hinzudeuten, dass die experimentell erhaltene Mischkurve aus irgendeinem Grunde im Koordinatensystem nach unten gerutscht ist. Wie aus Fig. 3 nachstehend hervorgeht, liegt die richtig berechnete Mischkurve (5) auch tatsächlich überall höher als die experimentell erhaltene Mischkurve (4). Dazu kommt, dass von einem Maximum bei ca. 276 $m\mu$ nichts mehr entdeckt werden kann, während andererseits bei ca. 200 $m\mu$ an Stelle des experimentell gefundenen aufsteigenden Astes ein deutliches Maximum mit nachfolgendem Minimum auftritt. Hätten die Autoren die experimentelle Kurve in der richtigen Höhe gefunden, so wäre die Konzentration des nach dem von den Autoren empfohlenen „vereinfachten“ Verfahren berechneten Chlorpikrins ca. 20% grösser ausgefallen und hätte nicht den theoretischen Wert angenommen. Aus demselben Grunde erhielten die Autoren für die beiden anderen Komponenten, vorausgesetzt natürlich, dass ihnen kein Rechenfehler unterlaufen wäre, Konzentrationen, die ca. 40% zu klein sind, während sich auch hier etwas zu hohe Konzentrationen ergeben müssten, wenn man die Extinktionshöhen in der Gegend von 200 $m\mu$ nur den beiden Komponenten Yperit und Diphenyl-arsin-cyanid zuschreiben wollte, da bei dieser Wellenlänge das Chlorpikrin noch beträchtliche Absorption zeigt und somit die Extinktion des betreffenden Bandes erhöht.

Des weiteren sei noch bemerkt, dass auch in dieser Zeichnung (Fig. 20) den Autoren ein Fehler mit den Ordinaten unterlaufen sein muss, denn die Ordinatenskala müsste

um etwa 0,85 Einheiten nach oben gerückt werden, damit die Extinktionshöhen tatsächlich den $\log \epsilon_D c_D$ -Werten entsprechen würden, was ja allerdings an den Verhältnissen selbst nichts ändert. Gleichzeitig sei erwähnt, dass verglichen mit den Kurven auf S. 108, die Kurve (2) für Benzylbromid in Fig. 18, sowie die Kurve (3) für Diphenyl-arsin-cyanid in Fig. 20 bei etwas zu kurzen Wellenlängen liegen.

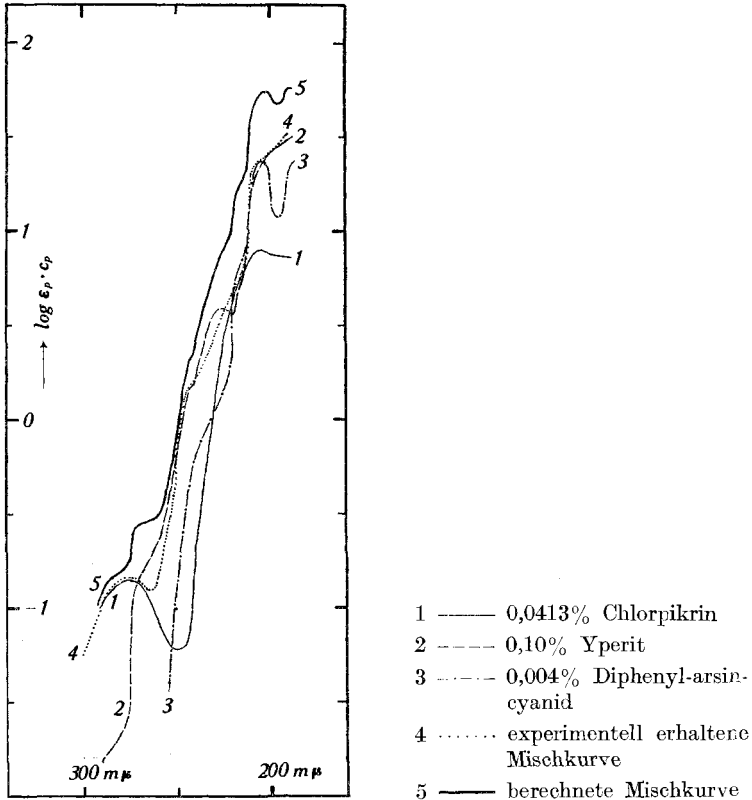


Fig. 3.

Es dürfte an Hand dieser Ausführungen gezeigt worden sein, dass — was allerdings schon vor mehreren Jahrzehnten ausgesprochen wurde — die einzelnen Banden einer Absorptionskurve nur dann einfach quantitativ ausgewertet werden dürfen, wenn man sich vergewissert hat, dass die gewählten Extinktionshöhen in keiner Weise durch andere — bekannte oder unbekannte — Substanzen beeinflusst sind. Aus demselben Grunde sind Auswertungen im sehr kurzwelligen U.V. stets mit beträchtlichen Fehlern behaftet, da in diesem Wellenbereich schon praktisch alles absorbiert. Hierin liegt auch der Grund, weshalb man in der analytischen Chemie immer darnach trachtet, kolorimetrische Bestimmungen möglichst bei langen Wellenlängen, womöglich also im sichtbaren Gebiet mit „farbigen“ Lösungen durchzuführen.

Zürich, Limmatstrasse 214.