

hebliche Rolle zu spielen. Die Höhe des Grenzstromes bei erhöhter Temperatur und in 80-proz. Dioxan-Wassergemisch macht es unwahrscheinlich, dass nur Dimethylglykol als Reduktionsendprodukt gebildet wird. Es ist wahrscheinlicher, dass je nach den Bedingungen in wechselndem Verhältnis Dimethylglykol und Äthanol nebeneinander entstehen. Darüber sollen eingehendere Untersuchungen ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde das klassisch-polarographische Verhalten des Acetaldehyds experimentell untersucht bezüglich des Einflusses des p_H -Wertes in gepufferter und ungepufferter Lösung, der Temperatur sowie der Grundlösungszusammensetzung auf Wellenhöhe, -lage und -form. Die Acetaldehydwelle kann nicht als reversible Welle angesehen werden. An der Strombegrenzung scheinen besonders in saurer Lösung chemisch-kinetische Vorgänge beteiligt zu sein. Es ist wahrscheinlich, dass auch Äthanol als Reduktionsendprodukt gebildet wird.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.

246. Über die Zusammensetzung und das Ultrarotspektrum der in Schwefelsäure elektrolytisch erzeugten Oxydschicht auf Aluminium im Vergleich mit dem Ultrarotspektrum von Sulfaten

von Rudolf Fichter.

(16. X. 47.)

Auf Grund von Glühverlustmessungen usw. kommt *Fritz Liechti* in seiner Dissertation¹⁾ zur Feststellung, dass im Gleichgewichtszustand in einer in Schwefelsäure anodisch hergestellten „Oxydschicht“ 10—16% SO_4 vorhanden sei. Es war nun interessant festzustellen, ob dieser Befund im Einklang steht mit dem vom Verfasser durchgemessenen Ultrarotspektrum solcher Schichten²⁾.

Die Absorption der Sulfate hat im Ultrarot hauptsächlich 2 Maxima bei 9 und 16 μ , bzw. bei 1650 und 1150 cm^{-1} (Wellenzahlen = reziproke Werte der Wellenlängen). Die höhere dieser Wellenlängen liegt ausserhalb des Bereichs, in welchem das Ultrarotspektrum der Oxydschicht bekannt ist (Messungen des Verfassers bis etwa 12 μ). Die vom Verfasser gefundenen Absorptionsbanden sind — etwas summarisch —

¹⁾ Diss. ETH. Zürich 1947.

²⁾ *R. Fichter*, Ultrarotabsorption von Aluminiumoxydschichten, *Helv. phys. acta* **20**, 2 (1947), im folgenden als A zitiert.

in Tabelle 1 angegeben. Von etwa 8μ an ist die Absorption so stark, dass eine Absorptionsbande bei 9μ sehr wohl in dieses Gebiet hineinpasst. Wegen der starken Banden bei $8,55$ und $10,45 \mu$, bzw. bei 1170 und 950 cm^{-1} wurde sie nicht besonders beachtet.

Tabelle 1.

(Nach den ausführlichen Tabellen 2 und 6 in A.)

Ultrarotbanden der „Oxyd“-schicht auf Reinstaluminium.

λ in μ	n in cm^{-1}	Intensität geschätzt	Deutungsversuch	
			nach A	neu
0,85—0,90	11100—11800	2		
1,35	7410*	1	H ₂ O, 2 ν ?	
1,51	6620*	1		
1,67	5990	1		
1,74	5750	1		SO ₄ ?
2,03	4930	1	H ₂ O, $\nu + \delta$	
2,51	3980*	1		
2,84 (—2,97)	(3370—) 3520	2	H ₂ O, ν	
3,11	3215	2—3		OH ?
3,18—3,20	3125—3145	2—3	H ₂ O, 2 δ	
4,15	2410	2	Al ₂ O ₃ ?	SO ₄
6,25—6,35	1575—1600	2	H ₂ O, δ	
8,4—8,7	1150—1190	5	Al ₂ O ₃ , ν_2	
	dazwischen starke Absorption	(4)		SO ₄ (9 μ)
10,2—10,6	945—980	5	Al ₂ O ₃ , ν_1	

*) Diese Banden traten nur bei einem Teil der Schichten auf.

λ = Wellenlänge. n = Wellenzahl = $1/\lambda$.

Tabelle 2.

Ultrarotbanden von Gips und Anhydrit.

Gips			Anhydrit			Deutungs- versuch des Verfassers
λ in μ	n in cm^{-1}	I	λ in μ	n in cm^{-1}	I	
1,8	5550	1				SO ₄ ?
2,1	4760	2	2	5000	1	H ₂ O
3	3330	5	3,1	3220	1	H ₂ O
4,5	2220	5	4,5	2220	5	SO ₄
	starke Absorption ab:		6,1	1640	3	H ₂ O
5,9	1695		6,5	1540		
			starke Absorption ab:			
			7,3	1370		SO ₄ (9 μ)

λ = Wellenlänge. n = Wellenzahl = $1/\lambda$. I = Intensität (geschätzt).

Vom Absorptionsspektrum der Sulfate sind jedoch auch Banden bei kürzeren Wellen bekannt. So findet man z.B. bei Gips und Anhydrit die in Tabelle 2 angegebenen Absorptionsmaxima¹⁾. Obwohl es sich hier um Calciumsulfat handelt, sind die Banden des Aluminiumsulfats in der Nachbarschaft und in gleicher Verteilung zu erwarten.

Die Bande 2220 cm^{-1} deckt sich nicht schlecht mit der vom Verfasser gemessenen bei 2410 cm^{-1} , die in der erwähnten Arbeit²⁾ versuchsweise und unsicher dem Aluminiumoxyd zugeschrieben wurde. Demnach muss sie wohl dem Sulfation zugehören.

Weiterhin finden wir im Spektrum der erwähnten Sulfate Banden bei etwa $3200\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Nach Tabelle 2 ist die Bande bei 3330 cm^{-1} von Gips sehr viel stärker als die entsprechende des Anhydrits. Wir haben hier zweifellos die bekannte Wasser-Bande vor uns. Die Bande bei 3220 cm^{-1} des Anhydrits ist trotz der kleinen Verschiebung wahrscheinlich auch noch als Wasserbande anzusprechen. Anscheinend enthielt der Anhydrit etwas Wasser.

Im ultraroten Absorptionsspektrum der Schicht haben wir in diesem Bereich eine Aufspaltung in verschiedene Banden gemessen. Wir finden eine bei $3370\text{--}3520\text{ cm}^{-1}$, entsprechend der Valenzschwingung des Wassers, und eine weitere bei 3135 cm^{-1} , welche mit der vom Wasserdampfspektrum her bekannten 1. Harmonischen der Deformationsschwingung übereinstimmt. Die dritte gefundene Bande bei 3215 cm^{-1} fällt fast genau an den Ort der erwähnten Bande des Anhydrits. Es handelt sich hier vielleicht um eine Verdoppelung der Wasserbande von 3400 cm^{-1} , was darauf hindeuten würde, dass verschieden stark gebundene OH-Gruppen vorhanden sind, also z.B. als H_2O (ca. 3400 cm^{-1}) und als Hydroxyd (ca. 3200 cm^{-1}). Eine solche Verdoppelung wurde auch bei Alaun beobachtet³⁾.

Die schwächere Bande bei $4760\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ ist zweifellos ebenfalls dem Wasser zuzuordnen (bei Gips stärker als bei Anhydrit). Sie hat ihr Gegenstück im Spektrum der Schicht bei $4900\text{--}5100\text{ cm}^{-1}$.

Der weiteren schwachen Bande bei 5550 cm^{-1} , die im Spektrum von Gips zu finden ist, entspricht wohl bei der Schicht die bei 5750 cm^{-1} gemessene. Sie ist wahrscheinlich dem Sulfat zugehörig.

Die bei 1700 cm^{-1} beginnende praktisch vollständige Absorption im Gips-Spektrum deutet darauf hin, dass auch hier die Deformationsschwingung des Wassers bei 1640 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande erzeugt. Dafür sind die im Gips, wie auch in der „Oxyd“-schicht auf Al⁴⁾ vorhandenen Wassermolekel verantwortlich. Ein Hydroxyd kann diese Bande nicht zeigen. Diese Absorptionsbande des Wassers

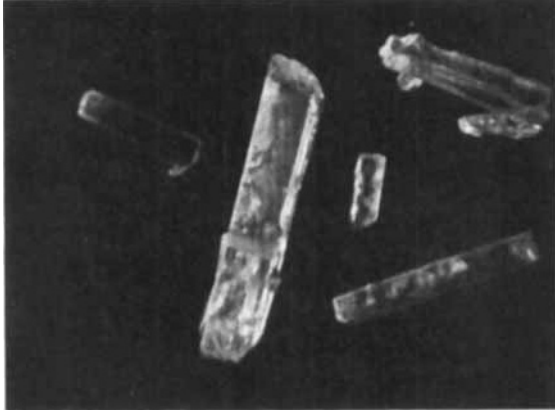
¹⁾ *Déribéré*, „Application pratique des rayons infrarouges“ (Paris 1943), nach *Coblentz*.

²⁾ A, S. 39, Abschnitt 2.

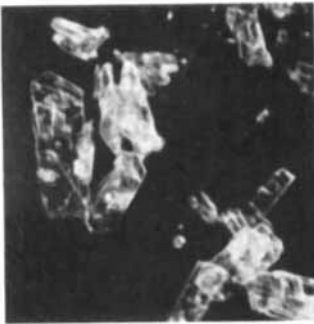
³⁾ *Schäfer* und *Matossi*, „Das ultrarote Spektrum“, S. 362ff. (Berlin 1930).

⁴⁾ A, S. 39, Abschnitt 5.

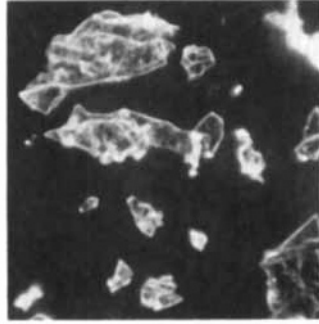
Tafel I.



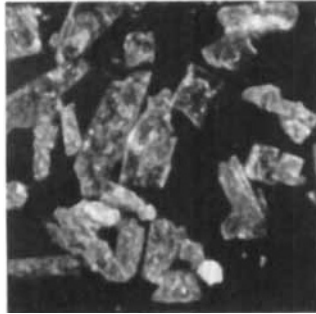
Synthet. Vitamin A-Alkohol, F = 60-62°



Anthrachinon- β -carbonsäure-ester,
F = 122-123°



β -Napththoesäure-ester
F = 74-75°



p-Phenyl-azobenzoessäure-ester, F = 79-80°

(1640 cm^{-1}) ist auch wieder im Anhydritspektrum (bedeutend schwächer) zu finden. Sie hat eine Begleiterin bei 1540 cm^{-1} , ist also anscheinend verdoppelt. Für die bei längeren Wellen beginnende starke Absorption ist die 9 μ -Bande des Sulfats verantwortlich.

Liechti unterscheidet in der „Oxyd“-schicht 3—4% freies und 2—3% gebundenes Wasser. Dasselbe geht wohl aus unserem Befund hervor, wonach eigentliche H_2O -Molekel, sehr wahrscheinlich neben Hydroxyd, in der Schicht vorhanden sind. Die Verdoppelung der Wasserbande bei 3400 cm^{-1} (3 μ) deutet ja — wie erwähnt — auf das Nebeneinander von H_2O und Hydroxyd hin.

Man kann sich auch fragen, ob das Vorhandensein des verschieden stark gebundenen Wassers nicht im Zusammenhang mit dem Aufbau der Oxydschicht aus einer innern, dünnern aber dichten Haut und einer äussern, porösen, relativ dicken Deckschicht steht.

Forschungsinstitut Neuhausen der Aluminium-Industrie A. G.
(Chippis).

247. Trennung von teilweise racemisiertem Methionin in *d,l*- und *l*-Form¹⁾

von K. Vogler und F. Hunziker.

(18. X. 47.)

Zur Gewinnung von *l*-Methionin für Versuchszwecke waren wir auf ein technisches Abfallprodukt angewiesen, welches eine fast ausschliesslich aus den schwerer löslichen Monoamino-monocarbonsäuren bestehende Protein-Hydrolysat-Fraktion darstellte.

Die Methoden, nach denen aus diesem Material einzelne Aminosäuren gewonnen wurden, interessieren in diesem Zusammenhang nicht näher. Wichtig ist nur, dass bei einer dieser Methoden der Haupttrennungsgang in einer Veresterung und fraktionierten Destillation der Ester nach *E. Fischer* bestand. Das gewonnene Methionin war aber in einer Reihe von Versuchen regelmässig nur zu etwa 70% optisch aktiv. Eine Racemisierung durch die Ester-Methode wäre z. B. für Phenylalanin²⁾ und Prolin³⁾ sowie in geringem MaÙe für Valin⁴⁾ zum vorneherein zu erwarten gewesen. Wir sahen uns nun vor die Aufgabe gestellt, aus diesem teilweise racemisierten Methionin die aktiven Formen zu isolieren oder ein Verfahren zu finden, welches eine Trennung der *d,l*- und *l*-Form gestattete.

¹⁾ Das vorliegende Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

²⁾ *N. G. Baptist* und *W. Robson*, *Biochem. J.* **34**, 221 (1940).

³⁾ *E. Fischer* und *E. Abderhalden*, *B.* **37**, 3072 (1904).

⁴⁾ *E. Fischer*, *Z. physiol. Ch.* **33**, 162.