

168. Triäthanolamin als Puffersubstanz

von Roger G. Bates¹⁾ und G. Schwarzenbach.

(8. VI. 54.)

Für das biologisch besonders wichtige pH-Gebiet 7–8 ist es oft nicht leicht eine geeignete Puffersubstanz zu finden. Phosphat (*Sörensen*-Puffer) verursacht sehr oft Störungen²⁾ und Veronal (*Michaelis*-Puffer) puffert bei etwas zu hohen pH-Werten. Bei unseren Studien verwenden wir seit einigen Jahren Triäthanolamin im Gemisch mit seinem Hydrochlorid, welches bei pH = 7,7 die grösste Pufferkapazität besitzt. Da wir glauben, dass dieser Puffer auch anderweitig gute Dienste leisten kann, möchten wir hier die thermodynamische Aciditätskonstante des Triäthanolammoniumions bei den Temperaturen 20, 25 und 30° mitteilen. Aus dieser lassen sich dann die pH-Werte der Puffergemische leicht berechnen.

Das käufliche Triäthanolamin enthält leider erhebliche Mengen anderer Basen. Durch viermalige Hochvakuumdestillation erhielten wir daraus ein Produkt, welches bei der Neutralisation nur noch eine Kleinigkeit zu viel HCl verbrauchte, also noch etwas Diäthanolamin in der Grössenordnung von 0,5% enthielt, für welches eine entsprechende Korrektur angebracht wurde.

Die Messungen wurden mit einer Wasserstoffelektrode nach der von *Harned & Ehlers*³⁾ angegebenen Methode ausgeführt, wobei die Kette I Verwendung fand⁴⁾:



Diese Kette liefert uns den pwH-Wert des äquimolekularen Puffergemisches⁵⁾, dessen Bedeutung durch (1) gegeben ist:

$$\text{pwH} = -\log [\text{H}] - \log f_{\text{H}} - \log f_{\text{Cl}}. \quad (1)$$

Wenn man also zu pwH den doppelten Betrag des Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten eines einfach geladenen Ions hinzuaddiert, so erhält man ungefähr pcH, ein Wert, der mit pK_e identisch ist, weil das Pufferverhältnis in (1) den Wert 1 hat:

$$\text{pK}' = \text{pwH} + 2 \cdot \log f = \text{pwH} - 2 \cdot \frac{A \cdot \sqrt{m}}{1 + b \cdot \sqrt{m}}. \quad (2)$$

¹⁾ Special Fellow of the U. S. Public Health Service, representing the National Institutes of Health.

²⁾ *M. Aloisi*, Ann. Univ. Ferrara **8**, Pt. 2, 101 (1949).

³⁾ *H. S. Harned & R. W. Ehlers*, Am. Soc. **54**, 1350 (1932).

⁴⁾ Vgl. auch *R. G. Bates & G. D. Pinching*, J. Research Nat. Bur. Standards **46**, 349 (1951).

Wir bezeichnen diesen scheinbaren pK -Wert wieder mit pK' . Nach unseren früheren Ausführungen¹⁾ muss dieser linear von der ionalen Stärke abhängen, wie es die Fig 1. zeigt.

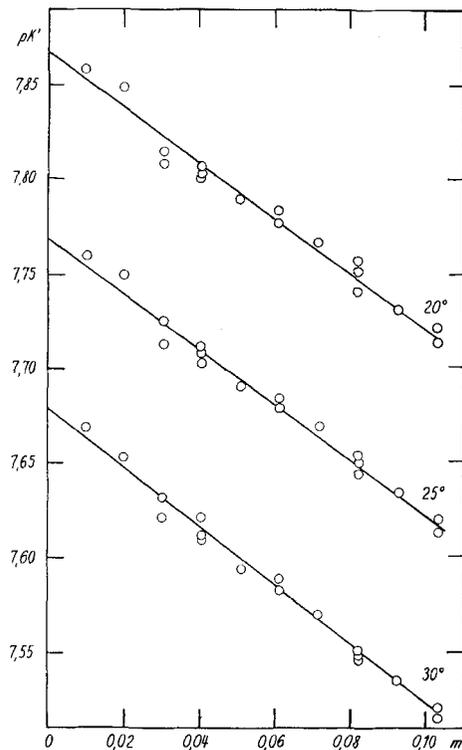


Fig. 1.

pK' nach Gleichung (2) als Funktion der Molalität.

Die Konstante A in (2) stammt aus dem *Debye-Hückel*'schen Grenzesetz, und b wurde so gewählt, dass die Krümmung der Linien in Fig. 1 eliminiert wird. Als Konzentration wurde die temperaturunabhängige Molalität m (Mole pro 1000 g Lösungsmittel) gewählt und diese aus der Molarität c (Mole pro 1000 ml Lösung) nach Gleichung (3) berechnet, deren Zahlenwerte durch einige Dichtebestimmungen ermittelt wurden:

$$c/m = 0,9982 - 0,272 \cdot c \quad (\text{gültig für } 20^\circ) \quad (3)$$

Die Fig. 1 liefert uns als Resultat für die thermodynamische Aciditätskonstante des Triäthanolammoniumions die folgenden Werte:

$$20^\circ: pK = 7,87, \quad 25^\circ: pK = 7,77, \quad 30^\circ: pK = 7,68. \quad (4)$$

¹⁾ R. G. Bates & G. Schwarzenbach, *Helv.* **37**, 1069 (1954). Die ausgedehnteren Messungen an Triäthanolamin haben einen etwas höheren pK -Wert für das Ammoniumion dieser Base ergeben und deshalb sollte auch der pK -Wert für N, N-Diäthyltoluidinium-Ion bei 25° von 7,24 auf 7,27 erhöht werden.

Diese Zahlen sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Befunden von *Hall & Sprinkle*¹⁾: 7,82 (22°); 7,77 (25°) und 7,75 (26°), die mit einer weniger ausgedehnten Serie von Messungen an einer Kette mit fl.-flüssiger Phasengrenze erhalten wurden.

Für die Berechnung der pH-Werte von Triäthanolaminpuffern im Bereich der ionalen Stärke μ von 0,005 bis 0,1 und von Temperaturen zwischen 20 und 30° kann die folgende Gleichung (4) dienen:

$$\text{p}a\text{H} = \text{p}K + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}]} + \Phi (\mu) \quad (4)$$

[B] und [HB] bedeuten dabei die Konzentrationen von Triäthanolamin und dessen Salz. Das letzte Glied der Gleichung nimmt die folgenden Werte an:

$\mu = 0,005$	0,01	0,02	0,05	0,1
$\Phi = 0,03$	0,05	0,06	0,09	(0,12)

SUMMARY.

The thermodynamic acidity constant of triethanolammonium ion has been determined at 20, 25 and 30°. Triethanolamine is recommended as a buffer substance in the pH-region 7–8,5.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

169. Versuche zur Erfassung der Fett- und Glykogensynthese in der Leber cholinfrei ernährter Ratten mit Hilfe von ¹⁴C-Acetat und D-signiertem Glycerin

von **Karl Bernhard**, **Gerhard Ulbrecht**²⁾, **Margarete Ulbrecht**²⁾ und **Heribert Wagner**.

(9. VI. 54.)

Bei der zentralen Stellung, die der Leber innerhalb des Stoffwechsels zukommt, ist das Interesse an der Erhaltung ihrer Funktionstüchtigkeit sehr begreiflich. Letztere ist nach klinischer Auffassung bei bestehender Fettanhäufung bereits beeinträchtigt. In ausgedehnten Untersuchungen führten *Best* und Mitarb.³⁾ bei Ratten alimentär bedingte Verfettungen der Leber herbei und bezeichneten als lipotrope Faktoren Verbindungen, welche solche Erscheinungen zu verhindern bzw. einen erhöhten Leberfettgehalt auf die Norm zu reduzieren vermögen. Es sind dies in erster Linie das

¹⁾ *N. F. Hall & M. R. Sprinkle*, *Am. Soc.* **54**, 3469 (1932).

²⁾ Stipendiaten der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

³⁾ *C. H. Best & C. C. Lucas*, *Vitamins and Hormones* **1**, 1 (1945); s. a. *K. Bernhard*, *Ann. de la Nutr.* **7**, 253 (1953).