



De absorptie in het ultraviolet door glucose en haar ontledingsproducten in alkalische oplossing

<https://hdl.handle.net/1874/362007>

A. g. m. 192, 1942

De Absorptie in het Ultraviolet
door Glucose
en haar Ontledingsproducten
in alkalische Oplossing

F. H. L. VAN OS

ht

1000

Diss. Utrecht 1942

**De Absorptie in het Ultraviolet
door Glucose
en haar Ontledingsproducten
in alkalische oplossing**

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNI-
VERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS, L. VAN
VUUREN, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 14 DECEMBER 1942, DES NA-
MIDDAGS TE DRIE UUR

DOOR
FREDERIK HENDRIK LUCAS VAN OS
GEBOREN TE BARNEVELD

1942
DRUKKERIJ v.h. P. BOLHUIS TE ERMELO

Aan de nagedachtenis mijner ouders.

Aan mijn vrouwe.

Bij het verschijnen van dit proefschrift moge ik in de eerste plaats mijn dank uitspreken jegens hem, onder wiens leiding ik dit werk mocht aanvangen en voor het grootste gedeelte voltooien. Dat Gij, Hooggeleerde Schoorl, de beëindiging van dezen arbeid niet meer mocht beleven, stemt mij tot groote droefenis.

Hooggeleerde de Graaff, Hooggeachte Promotor, U dank ik voor de welwillende wijze, waarop Gij U onmiddellijk bereid verklaardet, als mijn promotor op te treden en voor de zorg, door U aan mijn proefschrift besteed. Uw voortreffelijk onderricht in de pharmacognosie en de galenische pharmacie en Uw nimmer oerflauwend enthousiasme voor de zaak der geneeskruidencultuur deden in mij een groote belangstelling voor het geneeskruid ontwakten. Ook hiervoor ben ik U zeer dankbaar.

U, Hooggeleerde Bijvoet, ben ik zeer erkentelijk, dat Gij van Uw zoo druk bezetten, voor andere doeleinden bestemden tijd, hebt willen afstaan, om mij in moeilijke omstandigheden ter zijde te staan. Uw hulp was voor mij van groote waarde.

Hooggeleerde Minnaert, toen ik bij den aanvang van dit proefschrift eenige physische moeilijkheden op mijn weg ontmoette, waart Gij het, die op vriendelijke wijze mij Uw gemaardeerde hulp verleende. Voor den van U onderbonden steun dank ik U ten zeerste.

Ook tot U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen, moge ik hier een woord van dank richten.

Zeergeleerde Cramer, de hechte vriendschap, geduren-

de onze vele jaren van samenwerking gegroeid, werd de aanleiding, dat Gij de taak op U naamt, het manuscript aan Uw welwillende critiek te onderwerpen. Aanvaard mijn hartelijken dank voor deze, op hoogen prijs gestelde, hulp.

Zeergeleerde Havinga, voor de bereidwilligheid, waarmede Gij Uw zoo deskundig oordeel over het organisch-chemisch gedeelte van dit proefschrift hebt willen geven, wil ik U gaarne mijn oprechten dank betuigen.

Zonder jouw hulp, Jo, zou het mij moeilijk zijn gevallen, den tijd voor dit werk vrij te maken. Jouw bedrevenheid en geduld bij het maken der teekeningen en tabellen, hebben voor een belangrijk gedeelte tot de voltooiing van dit proefschrift bijgedragen.

Waarde Noppen, door Uw groote vaardigheid en behulpzaamheid was ik in staat het photometrisch gedeelte van dezen arbeid in het Pharmaceutisch Laboratorium uit te voeren. Hiervoor dank ik U in het bijzonder, terwijl ik verder mijn dank uitspreek jegens het overige personeel van het Pharmaceutisch Laboratorium voor hun hulp, bij het bewerken van dit proefschrift ondervonden.

Tenslotte wil ik, bij het einde mijner academische opleiding, niet nalaten hen, die na het verscheiden mijner ouders, den stoot tot het aanvangen dezer opleiding hebben gegeven, dáárvoor en voor de vele bewijzen van hun vriendschap, mijn hartelijken dank te brengen.

INHOUD.

Inleiding	1
Hoofdstuk I	
De absorptiespectraalanalyse	2
Hoofdstuk II	
Beschrijving der toegepaste methode en gebruikte apparatuur	13
Hoofdstuk III	
De absorptie der carbonylgroep	28
Hoofdstuk IV	
Overzicht der onderzochte stoffen. Glycolaldehyde	35
Hoofdstuk V	
Glycerinealdehyde	51
Hoofdstuk VI	
Dioxyaceton	71
Hoofdstuk VII	
Melkzuuraldehyde	83
Hoofdstuk VIII	
Acetol	88
Hoofdstuk IX	
Glucose	109
Samenvatting	142

In alle figuren is op de horizontale as de golflengte in Å, op de verticale as $\log \epsilon$ afgezet. Nadere gegevens betreffende de absorptiecurves zijn in de tabellen te vinden, welke voor iedere stof aan het einde van het hoofdstuk zijn verecnigd. In deze tabellen beteekent pl. het nummer der plaat, waarop de opname gemaakt werd, het cijfer achter fig. het nummer der figuur in dit proef-schrift, waarin de absorptiecurve is opgenomen.

INLEIDING.

Niet slechts vele kwalitatieve reactie's op suikers, ook de meest gebruikelijke quantitatieve bepalingen van deze stoffen spelen zich af in alkalisch milieu.

Uit analytisch-chemisch oogpunt moet het dus van belang worden geacht, het gedrag der suikers in deze omgeving te kennen.

Daar bekend was, dat de omzetting van verschillende hexosen en pentosen met typische veranderingen van het absorptiespectrum in ultraviolet licht gepaard gaat, heb ik gemeend, door het bepalen van deze absorptiespectra, het vraagstuk nader tot zijn oplossing te kunnen brengen.

In hoofdzaak is het onderzoek beperkt tot glucose en de daaruit, volgens vroeger uitgevoerd onderzoek, ontstaande lagere suikers. Van laatstgenoemde is weinig of geen spectraal-analytisch onderzoek bekend, terwijl over de specifieke absorptie van glucose de meeningen verdeeld zijn.

Daar in sommige gevallen de bepaling van het absorptiespectrum in zeer korten tijd diende te geschieden, is een methode toegepast en beschreven, die een snelle bepaling van dit spectrum mogelijk maakt.

HOOFDSTUK I.

DE ABSORPTIESPECTRAALANALYSE.

Het door een lichtbron uitgezonden licht bestaat gewoonlijk uit lichtsoorten van verschillende golflengte. Daar deze lichtsoorten zich onderscheiden door verschil van snelheid in verschillende media, is het mogelijk het polychromatisch licht met behulp van een prisma te splitsen in de samenstellende golven. Het op een scherm of fotografische plaat ontworpen beeld van deze nu naast elkaar gelegen stralenbundels draagt den naam van spectrum. De lichtsoorten in dit spectrum worden aangeduid met hun golflengte, trillingsgetal of golflengtegetal. Onder het laatste wordt verstaan de reciproke waarde van de op het luchtledige gereduceerde golflengte in cm^{-1} .

In dit proefschrift zal steeds gebruik gemaakt worden van de golflengte om de lichtsoort aan te duiden en van de Ångström als eenheid ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm.}$). Het gedeelte van het spectrum, waarvan in het volgende onderzoek gebruik gemaakt wordt, ligt in het golflengtegebied van 4000—1850 Å., d.w.z. in het ultraviolet.

Brengt men in een lichtbundel, afkomstig van een lichtbron, welke over een reeks golflengten continu verdeeld licht geeft, een voorwerp en ontwerpt men vervolgens van dezen bundel een spectrum, dan neemt men gewoonlijk waar, dat in dit eerst continue spectrum bepaalde lichtsoorten zijn verzwakt of zijn gaan ontbreken. Het nu ontstane spectrum noemt men een *absorptiespectrum*. De verzwakking van het doervallende licht en de golflengte, waarbij dit het sterkst optreedt,

het maximum der absorptie, zijn specifieke grootheden van de absorbeerende stof en met behulp hiervan kan de absorptiespectraalanalyse worden opgebouwd. Het is op deze plaats niet noodzakelijk verder in te gaan op de vraag, hoe de geabsorbeerde energie wordt opgenomen. In hoofdzaak valt deze geabsorbeerde energie uiteen in drie deelen. De in het golflengtegebied van $\pm 1800 \text{ \AA} - \pm 7600 \text{ \AA}$ opgenomen energie wordt gebruikt voor electronenbeweging, de langere golven gedeeltelijk voor de atoomtrillingen en gedeeltelijk voor de rotatie der moleculen om hun zwaartepunt.

De in het onderzochte gebied optredende absorptie's behooren tot de eerste groep. Het geheele verschijnsel der lichtabsorptie is vooral bij meeratomige moleculen zoo ingewikkeld, dat men zich bij het vormen van conclusie's uit de spectra, tot bepaalde groepen in het molecule dient te beperken. Daar voor het volgende onderzoek de absorptie der carbonylgroep van groot belang is, heb ik gemeend in een afzonderlijk hoofdstuk hieraan wat meer aandacht te moeten besteden.¹⁾

Een quantitative uitdrukking voor de absorptie geeft de wet van Lambert, waarin het verband tusschen absorptie en dikte der absorbeerende laag tot uitdrukking wordt gebracht. Bij elke willekeurig gekozen golflengte geldt

$$\frac{dI}{I} = k' ds \quad (1)$$

waarin I de intensiteit van het invallende licht, k' de *absorptiecoëfficiënt* en s de laagdikte voorstelt. In woorden uitgedrukt wil dit dus zeggen, dat het gedeelte van de energie, dat geabsorbeerd wordt, onafhankelijk is van de intensiteit, waarmede het absorbeerend medium wordt bereikt.

Door integreeren ontstaat uit (1)

$$\ln \frac{I_0}{I} = k's \quad (2)$$

Voert men nu tientallige logaritmen in, dan gaat (2) over in

$$\log \frac{I_0}{I} = ks \quad (3)$$

¹⁾ Zie hoofdstuk III.

in welke vergelijking de constante k optreedt, die door $k = k' \log e$ met k' samenhangt.

Deze constante k wordt de *extinctiecoëfficiënt* genoemd, ook wel extinctiecoëfficiënt van Bunsen en Roscoe¹⁾ en is dus gelijk aan de reciproke waarde van die laagdikte, waarbij de oorspronkelijke waarde van I_0 tot $\frac{1}{10}$ is verzwakt.

Gewoonlijk zal men met oplossingen werken, waarvoor dan de bovenstaande wet van Lambert in verband kan worden gebracht met de concentratie. Onder aanname, dat het oplosmiddel zelf constant absorbeert en geen invloed op de absorbeerende stof uitoefent, mag de wet van Beer worden toegepast, volgens welke de absorptie evenredig is met de concentratie. Vergelijking (3) wordt dan

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (4)^2).$$

Wordt nu c uitgedrukt in grammol. per l, dan noemt men ϵ de moleculaire extinctiecoëfficiënt, welke dus volgens $\epsilon = \frac{k}{c}$ met de extinctiecoëfficiënt in verband staat.

Gelijk reeds werd opgemerkt, is de absorptie een specifieke grootte der stof, welke dus volgens het voorgaande in ϵ tot quantitative uitdrukking wordt gebracht. Worden de waarden van ϵ uitgezet tegen de golflengten, dan ontstaat de absorptiecurve.

Schrijft men de vergelijking (4) aldus: $\epsilon = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{cd}$, dan volgt hieruit onmiddellijk, dat voor de bepaling van ϵ bij een bepaalde golflengte, drie mogelijkheden ter beschikking staan en wel het vaststellen van:

1°. de verhouding $\frac{I_0}{I}$ bij gekozen laagdikte en concentratie.

2°. de laagdikte, waarbij $\frac{I_0}{I}$ bij een bekende concentratie een bepaalde gekozen waarde aanneemt.

¹⁾ Bunsen en Roscoe. Pogg. Ann. 177. 238.

²⁾ Hierin is tevens de minder gebruikelijke letter s voor de laagdikte, door d vervangen.

3°. de concentratie, waarbij $\frac{I_0}{I}$ bij een vastgelegde laagdikte een bepaalde gekozen waarde aanneemt.

1°. De wijzen van intensiteitsbepaling zijn te verdeelen in:

- a. fotografische methoden.
- b. photo-electrische methoden.
- c. thermo-electrische methoden.

Bij al de te noemen toepassingen gaat het om de verhouding $\frac{I_0}{I}$, dus om relatieve intensiteitsmeting.

1°. a. Fotografische methoden:

Deze methoden stemmen in zooverre overeen, dat op een fotografische plaat naast een absorptiespectrum van de te onderzoeken stof, ter vergelijking spectra van in bekende mate verzwakte intensiteit, worden ontworpen. Voor elke willekeurige golflengte kan nu de zwartingscurve, aangevende het verband tusschen zwarting en intensiteit, worden geconstrueerd. Meet men nu de zwarting in het absorptiespectrum bij de golflengte, waarvoor de zwartingscurve werd geconstrueerd, dan wordt door interpolatie in deze curve de gezochte intensiteit gevonden. Het verschil tusschen de methoden van deze rubriek is alleen gelegen in de wijze, waarop de vergelijkingsspectra worden verkregen. Houston¹⁾ verandert in een serie achtereenvolgende metingen de afstand tusschen lichtbron en plaat. Schäfer²⁾ gebruikt twee lichtbronnen, die op gelijke wijze gevoed worden en varieert eveneens de afstand. Judd Lewis³⁾ splitst het door één lichtbron gegeven licht in twee gelijke bundels en verzwakt de eene bundel met behulp van een veranderlijk diafragma. Ook hierbij worden achtereenvolgende opnamen gemaakt, echter geen zwartingscurve geconstrueerd, doch de golflengten opgezocht, waarbij de zwarting gelijk is aan die van een tot bekende intensiteit verzwakt vergelijkingsspectrum. Winther⁴⁾ ge-

¹⁾ Houston. Proc. Royal Soc. Edinb. 31. 547 (1911). 32. 40 (1912).

²⁾ Schäfer. Z. angew. Ch. 53. 25 (1920).

³⁾ Judd Lewis. J. Chem. Soc. 115. 312 (1919).

⁴⁾ Winther. Z. wiss. Phot. 22. 53, 125 (1923).

bruikt gezwarte koperdraadgaasjes, die vooraf worden geijkt en de intensiteit tot een bekende graad doen afnemen. Pool¹⁾ gebruikt ter verzwakking een roteerende sector, echter zoodanig, dat geen intermittentie optreedt. De sector wordt in zijn geheel in een evenwijdigen lichtbundel geplaatst en is vergelijkbaar met een diafragma. Het roteeren heeft slechts de bedoeling om alle deelen der optiek te laten medewerken. Daar het licht van de geheele bundel op de spleet wordt geconvergeerd blijft de spleet voortdurend licht ontvangen, zij het dan, dat dit licht een andere weg gevolgd heeft.

Een aanbevelenswaardige methode is verandering van de breedte der spectrograafspleet, waardoor men bij achtereenvolgende opnamen eveneens spectra van bekende intensiteitsverhouding verkrijgt. Een methode, welke met één opname tot het doel voert, maakt gebruik van een zgn. trappenspleet²⁾. Splitst men het op de trappenspleet te werpen licht vooraf in twee bundels van gelijke intensiteit, dan wordt het mogelijk om met behulp van één lichtbron en het absorptiespectrum en de vergelijkingsspectra op te nemen. Dit is op eenvoudige wijze bereikt door Moll, Burger en Reichert.³⁾ Hier vindt ook een plaats de door van Cittert⁴⁾ aangegeven methode, waarbij met een hulplens de intensiteitstrappen van een direct achter deze lens opgestelde verzwakker op de spleet worden afgebeeld. Hansen⁵⁾ beschrijft een werkwijze, waarmede het eveneens mogelijk is in één opname de vergelijkingsspectra te vereenigen. Daartoe gebruikt hij geen trappenspleet, maar een diafragma met trapsgewijze kleiner wordende openingen, dat op de spleet wordt afgebeeld.

Door de firma Zeiss is deze methode toegepast in de zgn. „Stufenblendenkondensor”. Fabre en Amy⁶⁾ verzwakken de lichtintensiteit met behulp van schuin op-

¹⁾ Pool. Z.f. Phys. 29. 311 (1924).

²⁾ Elliot. Diss. Utrecht 1930, blz. 38.

³⁾ Moll, Burger, Reichert. J. of Scientif. Instr. 12. 148 (1935).

⁴⁾ van Cittert.

⁵⁾ Hansen. Z. f. Physik 29. 365 (1924).

⁶⁾ Fabre en Amy. J. Pharm. et Chim. 22. 5 (1935).

gestelde kwartsplaatjes, welke een gedeelte van het licht doorlaten en een gedeelte reflecteeren. Door het aantal van deze gemakkelijk uitneembare plaatjes te variëren, kunnen ze verschillende intensiteitstrappen opnemen. Schaum en Selig ¹⁾ gebruiken voor de verzwakking van het licht plaatjes van vloeispaat.

De klassieke methode van Henri ²⁾, die voor het bepalen van vele spectra is toegepast, bereikt het beoogde doel, het ontwerpen van vergelijkingsspectra, op andere wijze. Hij maakt naast elkaar een aantal spectra, waarbij de belichtingstijd wordt gevarieerd. Tusschen deze opnamen wordt telkens een vergelijkingsspectrum van het oplosmiddel opgenomen. Tusschen belichtingstijd en zwarting van de plaat bestaat volgens Schwarzschild ³⁾ het volgende verband: S (zwarting) = $f(i t^p)$. De exponent p is een van i en t onafhankelijke constante, welke tusschen 0.8 en 1 gelegen is. Zij kan voor een vrij groot golflengtegebied als constant worden beschouwd. Zoekt men nu de punten van gelijke zwarting in absorptie- en vergelijkingsspectrum, dan is gemakkelijk in te zien, dat uit de verhouding der belichtingstijden $\frac{I_0}{I}$ berekend kan worden. Hoewel tegen deze methode van verschillende zijden bezwaren zijn ingebracht, zij er te dezer plaatse slechts de aandacht op gevestigd, dat het noodig is, meerdere opnamen na elkaar te maken. Het tijdsverloop tusschen begin en einde der opname zal dus vrij groot zijn.

1^o. b. Photo-electrische methoden.

De methode Pohl ⁴⁾ volgens het reeds door Elster en Geitel ⁵⁾ gepubliceerde principe, maakt gebruik van twee fotocellen, welke met twee electrometers zijn verbonden. Op de eene fotocel valt het licht, dat het op-

1) Schaum en Selig. Z. Wiss. Phot. 22. 150 (1923).

2) Henri. Etudes de Photochimie 1919.

3) Schwarzschild. Publ. d. Kuffnersche Sternwarte 1900.

4) Nachr. Göttingen 142 (1926), id. 185 (1926). Naturw. 15. 435 (1926).

5) Wied. Ann. 48. 625 (1893).

losmiddel heeft gepasseerd, op de andere de bundel, waarin de te onderzoeken oplossing is geplaatst. Met behulp van een diafragma vermindert men de intensiteit tot de uitslag van de beide photometers gelijk is. Met een monochromator kan voor de gewenschte golflengte $\frac{I_0}{I}$ worden bepaald. Voor meerdere golflengten zijn achtereenvolgende metingen noodig. Deze opstelling is door Koningsberger¹⁾ uitvoerig beschreven en met succes toegepast. Andere methoden met gebruikmaking van photocellen berusten op variatie's in de wijze van compensatie der electrometers. Zoo reduceeren v. Halban en Siedentopf²⁾ de intensiteit in den vergelijkingsbundel met behulp van een draaiende sector. Winn³⁾ gebruikt een hoogweerstandspotentiometer en maakt de beide stroomsterkten gelijk in plaats van de intensiteiten.

1°. c. Thermo-electrische methoden.

Hierbij wordt gebruik gemaakt van de thermozuil om de intensiteit bij de gewenschte golflengte te bepalen.⁴⁾ ⁵⁾

2°. Variatie van de laagdikte.

Voor zoover mij bekend is, zijn als toepassingen dezer groep alleen fotografische methoden in gebruik.

Het principe is het volgende: Met behulp van een kwartslens worden van één lichtbron twee lichtbundels ontworpen. In de eene bundel brengt men het oplosmiddel, in de andere de oplossing. Beide bundels worden door middel van een prisma volgens Hüffner vereenigd en met een condensorlens op de spleet van de spectograaf afgebeeld. Een draaiende sector, een diafragma of een ander hulpmiddel verzwakt de intensiteit van het licht, dat door het oplosmiddel gaat tot bijv. $\frac{1}{10}$. Nu maakt men achtereenvolgens opnamen van de twee bundels,

1) Koningsberger. Diss. Utrecht 1936.

2) v. Halban en Siedentopf. Z. Physik. Ch. 100. 208 (1922).

3) Winn. Trans. Farad. Soc. 29. 689 (1933).

4) Pflüger. Physik. Z. 4. 861 (1903), id. 5. 34 (1904), id. 5. 71 (1904).

5) van Tussenbroek. Diss. Delft 1929.

waarbij de laagdikte van de oplossing wordt gevarieerd. Op elk paar spectra zoekt men de punten van gelijke zwarting, waarvoor dan geldt: $\log \frac{I_0}{I} = 1 = \epsilon c d$.

Om de intermittentiefout bij gebruik van deze methode op te heffen, gebruikt men gewoonlijk twee sectoren, waarvan de openingen zich verhouden als 1 : 10.

De meest bekende vertegenwoordigers van deze groepen zijn:

Methode van Hartley en Baly¹⁾, welke gebruik maakt van een cuvet, het zgn. Baly-buisje. Dit is een cuvet met streepverdeling, welke door een nauwkeurig passende kwartsstaaf is gesloten. Door deze staaf meer of minder uit te schuiven, wordt de dikte der vloeistoflaag gevarieerd.

Methode van Scheibe²⁾, waarbij achtereenvolgens cuvetten van verschillende dikte worden gebruikt.

Beide genoemde methoden vergen een groot aantal (± 20) opnamen, om voldoende punten voor de absorptiecurve op te leveren. Dit bezwaar wordt ondervangen door het gebruik van de zgn. „Notched Echelon Cell”³⁾.

Deze methode is nog weinig bekend en wordt daarom hier wat uitvoeriger beschreven, ook omdat ze één der weinigen is, waarmee hetzelfde resultaat bereikbaar is als bij de door mij gebruikte.

Het voornaamste onderdeel wordt gevormd door een stel van twee kwarts-cuvetten, waarvan er één is afgebeeld in fig. 1, a, b en c. In de cuvet is een kwartstrap aangebracht, waardoor de vloeistof in verschillende laagdikten boven elkaar komt te staan. De cuvetten hebben een horizontale doorsnede in den vorm van een ruit. In één der cuvetten zijn in de verticale zijden, behoorende bij de scherpe hoek van de ruit, rechthoekige inkepingen aangebracht. De inkepingen zijn zoodanig tegenover de trappen geplaatst, dat de scheiding tusschen twee treden der trap afwisselend, nu eens met het midden van een inkeping, dan weer met het midden van een overgebleven rand der cuvet samenvalt. Passeert nu een lichtbundel de cuvet, dan wordt deze bij den scherpen kant van de ruit gereflecteerd (fig. 1, a); waar zich de inkepingen bevinden, gaat het licht echter door (fig. 1, b). Wordt de cuvet nu zoo voor de spleet

¹⁾ Hartley en Baly. *Phil. Frans.* 170 I. 257 (1879).

²⁾ Scheibe. *Ber.* 57. 1550 (1924).

³⁾ Twyman and Allsopp. *The Practice of Absorption Spectrophotometric.* London 1954.

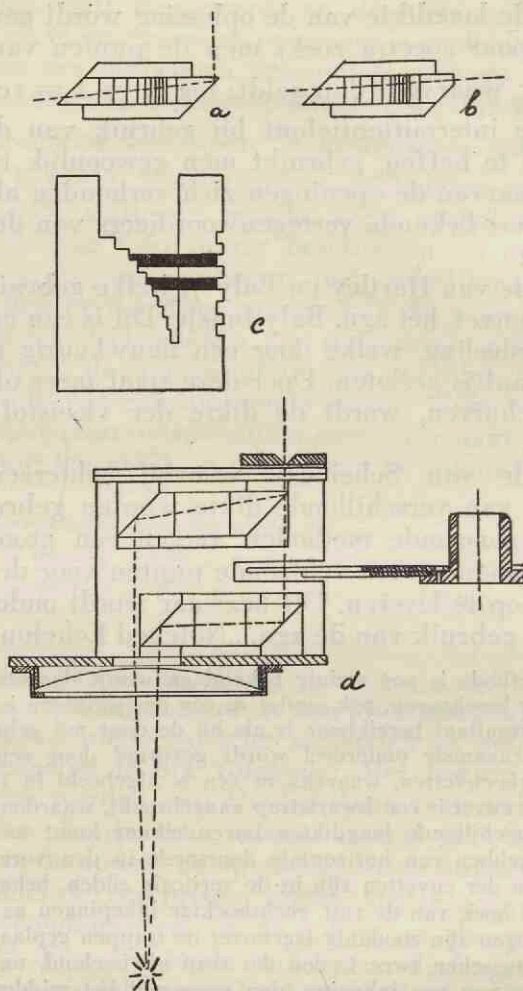


Fig. 1. „Notched Echelon Cell”.

- a. horizontale doorsnede door de cuvet tusschen de zwartgemaakte gedeelten van c. De straal wordt in de punt gereflecteerd.
- b. horizontale doorsnede door de cuvet in een zwartgemaakt gedeelte van c. De straal gaat door.
- c. verticale doorsnede door de cuvet. Het door de zwartgemaakte gedeelten gaande licht kan, wegens het ontbreken van de mogelijkheid tot reflectie in de punt, de spectrograaf niet bereiken.
- d. opstelling van de cuvetten voor de spectrograafspleet.

van een spectrograaf gemonteerd, dat de gereflecteerde lichtbundels op de spleet vallen (fig. 1, d), dan ontstaat een spectrum, dat door horizontale banden onderbroken is. De zich op de plaat bevindende spectra bestaan steeds uit een combinatie van twee spectra boven elkaar, behorende bij opvolgende laagdikten. De tweede cuvet heeft geen inkepingen en wordt zoo geplaatst, dat het daardoor vallende licht, dat dus over de geheele hoogte gereflecteerd wordt, op de inkepepte zijde der eerste cuvet valt. Hier wordt alleen door de inkepingen licht door gelaten en de, door de eerste cuvet in het spectrum opgehouden gedeelten, worden door het, door de tweede cuvet gevallen licht, van een spectrum voorzien. In deze cuvet bevindt zich het oplosmiddel. Het hierdoor passerende licht wordt met een draaiende sector tot bijv. $\frac{1}{10}$ verzwakt, zoodat, evenals bij de genoemde methoden, een vergelijkingsspectrum ontstaat, waarin de punten van gelijke zwarting kunnen worden opgezocht.

In de inleiding tot dit proefschrift werd reeds gewezen op het voordeel om bij het volgende onderzoek het absorptiespectrum zoo snel mogelijk te kunnen vastleggen. Bovendien is het gebruik van een methode, waarbij men niet over een constante lichtbron behoeft te beschikken, steeds van groote waarde.

Beschouwen we, deze beide punten voor oogen houdende, de behandelde methoden, dan blijkt, dat bruikbaar zijn:

Van groep 1a:

1. de methode Moll, Burger en Reichert,
2. de methode Hansen, mits gecombineerd met een inrichting, om het door hem gebruikte diafragma met twee gelijke, van één lichtbron komende bundels, te belichten.

Van groep 1b:

Voor de geheele absorptiecurve geen enkele, daar het aantal hiervoor benoodigde metingen te veel tijd vergt. Voor een klein gedeelte van het spectrum, bijv. juist bij een maximum, kan deze methode nuttige diensten bewijzen.

Van groep 1c:

Hiervoor geldt hetzelfde als voor de vorige groep.

Van groep 2:

Alleen de methode, welke gebruik maakt van de

„Notched Echelon Cell”, kan het gevraagde resultaat leveren.

Om verschillende redenen, welke hier niet nader behoeven te worden uiteengezet, doch waarbij de te bereiken objectiviteit der metingen een groote rol speelde, koos ik de methode van Moll, Burger en Reichert.

Deze methode is in een door de firma Kipp te Delft geconstrueerd absorptieapparaat tot een gemakkelijk hanteerbaar instrument verwerkt. Voor zoover mij bekend, zijn toepassingen van dit instrument in de absorptiespectraalanalyse nog niet gepubliceerd, hetgeen voor mij een reden is, in het volgende hoofdstuk hierover nadere mededeelingen te doen.

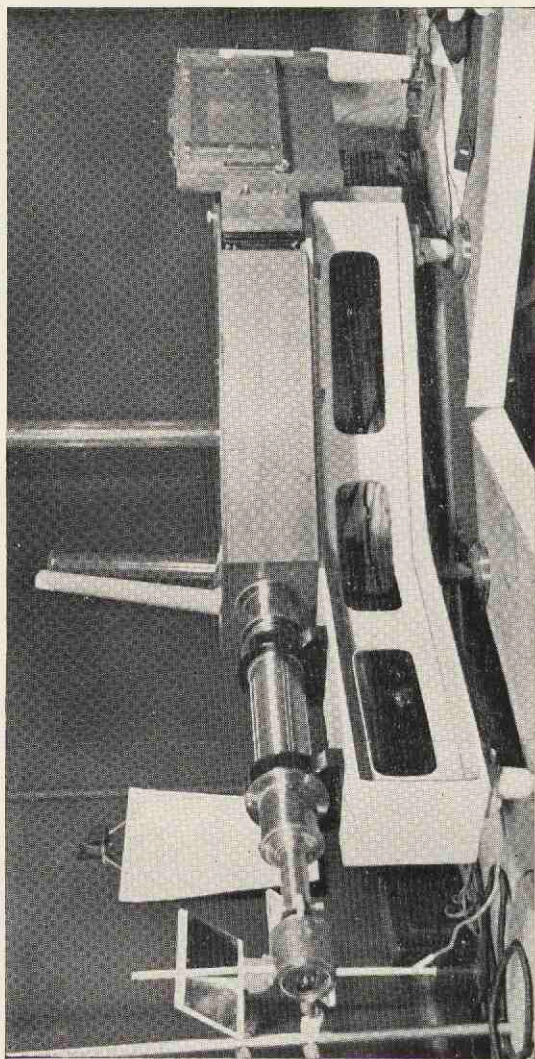


Fig. 2. De spectrograaf. Links op de photo is één der beide aan een statief gemonteerde metaalspiegels zichtbaar.

HOOFDSTUK II.

BESCHRIJVING DER TOEGEPASTE METHODE EN GEBRUIKTE APPARATUUR.

a. *De spectrograaf.*

De gebruikte spectrograaf is een apparaat van Hilger. Voor een beschrijving van dit apparaat zij verwezen naar de gebruikelijke handboeken over spectrografie en de afbeelding in fig. 2. Een zeer gedetailleerde beschrijving van deze spectrograaf geeft van der Elst in Quantitatieve bepaling van absorptie in het ultra-violet.¹⁾ Tusschen de beide lenzen van het cameraobjectief kan een diafragma worden geplaatst. Om eventueele afscherming van één der lichtbundels te voorkomen, heb ik hier geen diafragma gebruikt. De afbeelding bleef voldoende scherp.

Het chassis, waarin zich de plaat bevindt, kan op en neer worden geschoven. Om een voldoende scherp beeld van het licht van alle golflengten te verkrijgen, is het chassis zoo opgesteld, dat het een vrij scherpen hoek met de richting van de lichtstralen maakt. Door uitholling van de randen, waarop de plaat rust, wordt tevens bereikt, dat bij het sluiten van het chassis de plaat een zekere kromming krijgt. Het gebruik van dunne platen heeft het voordeel, dat deze kromming gemakkelijk te bereiken is, maar ook bij de later gebruikte, dikkere platen heb ik hiermede geen ernstige moeilijkheden ondervonden.

Op één plaat van 10×25 c.M. kunnen achtereenvol-

¹⁾ v. d. Elst. Diss. Utrecht 1917.

gens worden opgenomen: 1 schaalverdeeling, 5 absorptiespectra en 1 schaalverdeeling (zie fig. 8).

Om het apparaat geheel gebruiksklaar te doen zijn, moet aan de volgende eischen worden voldaan:

1. de collimatorlens moet juist worden ingesteld.
2. de spleet moet rechtstandig op de plaat worden afgebeeld.
3. het cameraraam moet de juiste stand innemen.

Na eenige platen met verschillende collimatorstanden te hebben gemaakt, bleek mij, dat de beste stand bij deelstreep 30,5 gelegen was.

Vervolgens werden aan de spleet¹⁾ verschillende standen gegeven, zorgdragende, dat deze in hetzelfde vlak loodrecht op de optische as van het apparaat bleef en dat het middelpunt niet van plaats veranderde. In iederen stand werd een opname gemaakt. Bij deze controleproeven werd gebruik gemaakt van een kwiklamp van Haereus. Deze lamp werd eveneens toegepast voor het juiste instellen van den camerastand. Om de opstelling van de waterstofbuis, die voor de eigenlijke metingen gebruikt werd, niet te storen, werd de kwiklamp naast de spleet opgesteld en het licht met twee spiegels van verchroomd koper op de spleet geworpen. Deze spiegels werden in een geschikte hoek ten opzichte van elkaar aan een statief op plankjes bevestigd, terwijl bovendien de juiste plaats van opstelling werd vastgelegd. Dit gaf de mogelijkheid om na verloop van tijd op vlugge wijze de opstelling te controleeren.

Uit 15 opnamen met verschillende spleetstanden is de juiste gekozen. Hierin lagen de kwiklijnen van onderste en bovenste spleetopening met gelijke punten van onderste en bovenste schaalverdeeling nauwkeurig op één rechte lijn.

Met de opnamen met verschillende spleetstanden konden opnamen met verschillende stand der camera gedeeltelijk worden gecombineerd.

¹⁾ Als spleet werd hierbij direct gebruikt de bij het absorptieapparaat behorende trappenspleet, welke met het geheele absorptieapparaat draaibaar is (zie onder c).

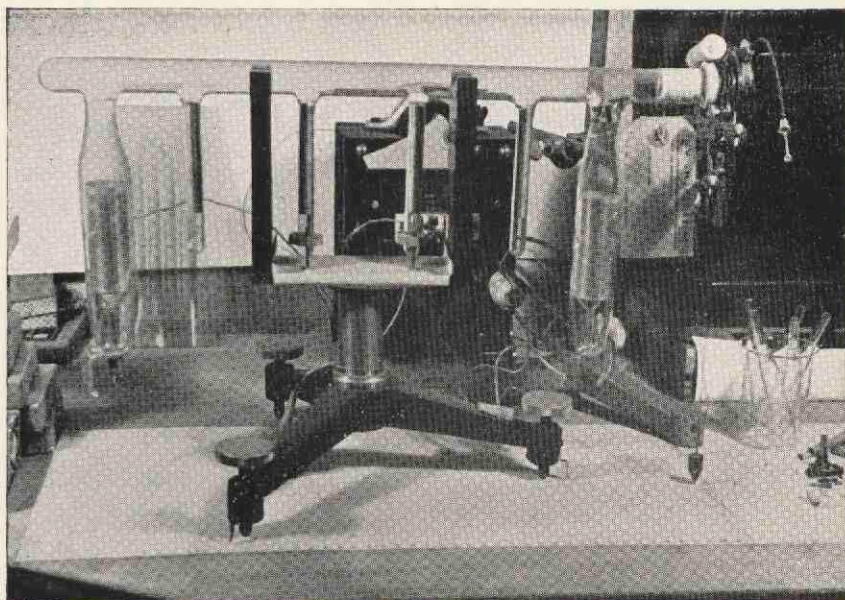


Fig. 3. De lichtbron. Waterstofbuis met op den achtergrond de transformator.

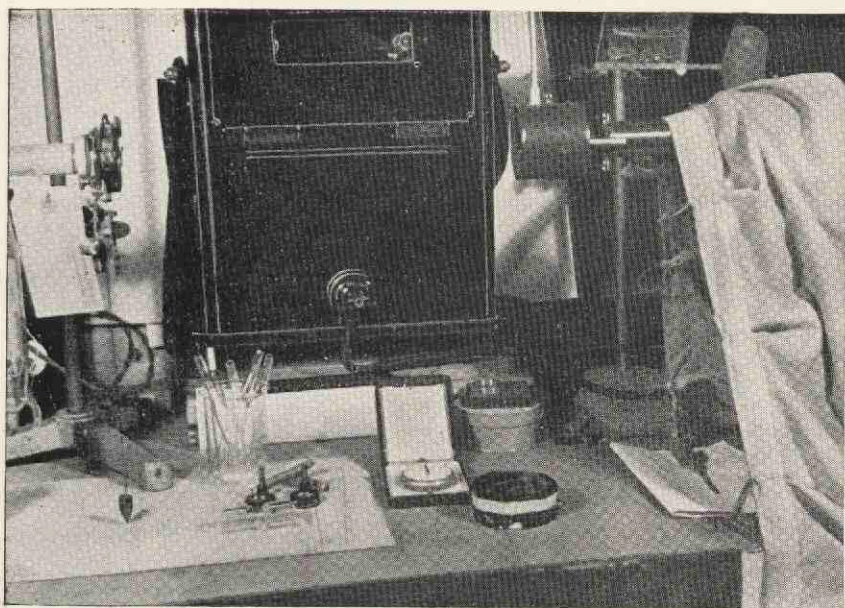


Fig. 4. Voorste gedeelte der waterstofbuis met diafragma, kwiklamp en absorptieapparaat.

Het houten raam, waarin het chassis op- en neer geschoven kan worden, is draaibaar om een verticale as, die zich ongeveer in het midden bevindt. De verschillende standen van het raam zijn met behulp van een schroef fixeerbaar.

Aan het raam is een glazen schaalverdeling bevestigd, welke met behulp van een 2 V. lampje op de plaat kan worden gefotografeerd.

Nadat door vergelijking van den afstand der kwiklijnen bij 2482 Å en 5461 Å in de opname en op de schaalverdeling de juiste hoekstand der camera was bepaald, is tenslotte door een horizontale verschuiving van het raam gezorgd voor een zoo nauwkeurig mogelijk samenvallen van de lijnen met de schaalverdeling. De nog voorkomende afwijkingen waren:

van 2200—2700 Å	1 Å
van 2700—2900 Å	0
van 2900—3000 Å	1 Å
van 3000—3150 Å	2 Å
van 3150—3250 Å	3 Å
van 3250—3400 Å	4 Å.

Deze afwijkingen zijn zoo klein, dat ze bij het volgende onderzoek geen rol spelen en ver binnen de foutengrens der gebruikte methode vallen.

b. De lichtbron, fig. 3.

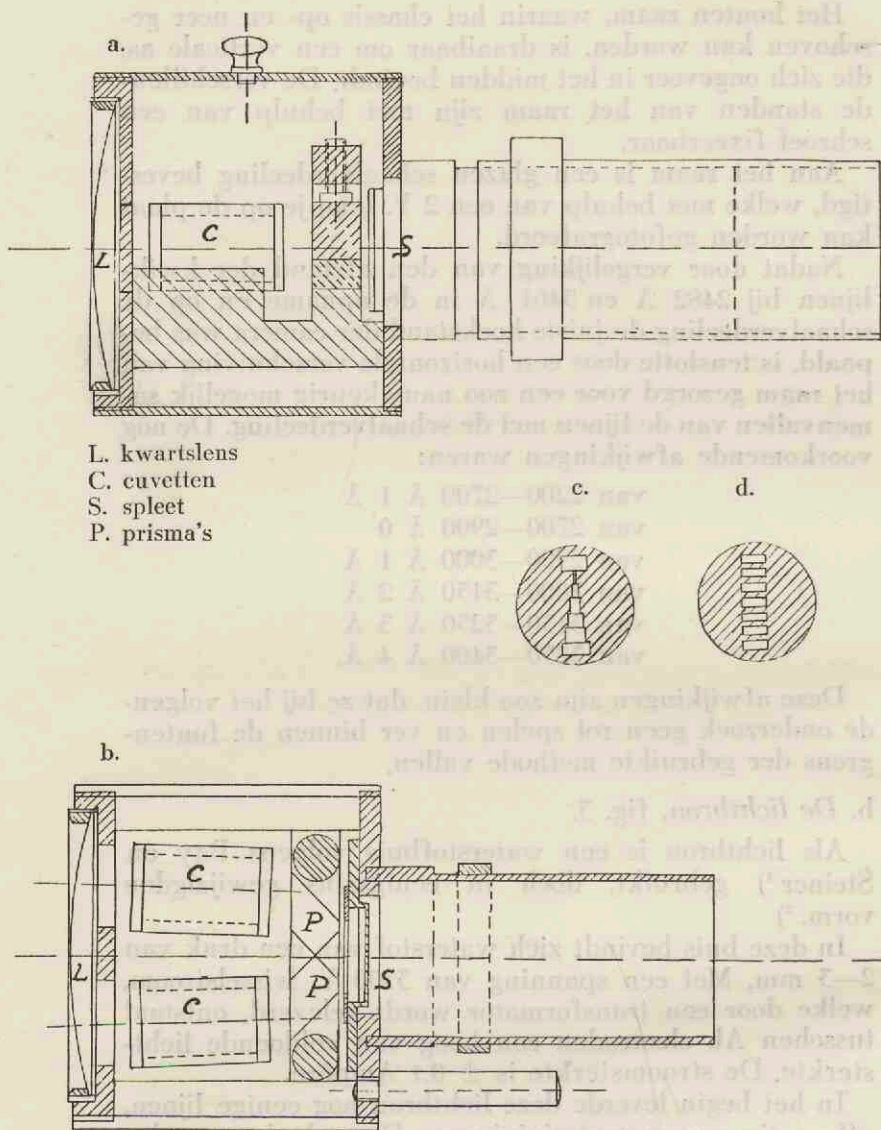
Als lichtbron is een waterstoffbuis volgens Bay en Steiner¹⁾ gebruikt, doch in eenigszins gewijzigden vorm.²⁾

In deze buis bevindt zich waterstof van een druk van 2—3 mm. Met een spanning van 3500 V. wisselstroom, welke door een transformator wordt geleverd, ontstaat tusschen Al. elektroden een boog van voldoende lichtsterkte. De stroomsterkte is ± 0.1 Ampère.

In het begin leverde deze lichtbron nog eenige lijnen, afkomstig van verontreinigingen. Door de boog gedu-

¹⁾ Bay en Steiner. Z. Physik. 45. 337 (1927).

²⁾ Lau. Z. Instr. 48. 284 (1928). 50. 581 (1930).
Samuel. Z.f. Physik. 70. 45 (1931).



L. kwartslens
 C. cuvetten
 S. spleet
 P. prisma's

c.

d.

Fig. 5. Absorptieapparaat.

a. verticale doorsnede. b. horizontale doorsnede. c. trappenspleet.
 d. scherm vóór de trappenspleet.

rende 24 uur constant te onderhouden, was het mogelijk deze te doen verdwijnen.

De buis zelf bestaat uit Jena-glas en is van voren gesloten door een opgekit kwartsvenster.

c. Het absorptieapparaat, fig. 4 en 5.

Achter een kwartslens L is een zwartgemaakte plaat aangebracht, waarin zich op gelijke hoogte openingen van ongeveer 2 cm. middellijn bevinden, ter weerszijden van het middelpunt der lens. Het door de lens vallende licht wordt geconvergeerd en vormt een beeld van de lichtbron op de collimatorlens van de spectrograaf. Uit dezen convergenten lichtbundel worden door de in de plaat aangebrachte openingen twee bundels van gelijke intensiteit doorgelaten. Voorwaarde voor deze gelijkheid is, dat de lichtbron zich in de optische as van de kwartslens bevindt. De twee bundels worden met behulp van kwartsprisma's P gebracht op de trappenspleet S. De spleet heeft de in fig. 5, c en d, aangegeven vorm en bestaat uit twee gedeelten. Het eerste, d, heeft zeven boven elkaar gelegen openingen van gelijke afmeting en dient om het invallende licht in zeven boven elkaar liggende bundels te verdeelen. Het kwartsprisma, dat het door de te meten oplossing gepasseerde licht ontvangt, is zoo kort, dat het slechts de bovenste opening verlicht, het andere prisma brengt het licht van den tweeden bundel op de onderste zes openingen. Achter deze openingen bevindt zich de eigenlijke trappenspleet, c. Deze heeft zeven openingen, waarvan de breedten van de zes eerste zich verhouden als $32 : 16 : 8 : 4 : 2 : 1$ en de breedte van de zevende, de bovenste, gelijk aan die van de onderste is.

Het resultaat van dit alles is, dat men zeven bundels krijgt, waarvan de onderste en de bovenste een gelijke intensiteit hebben, terwijl de intensiteitsverhouding van de geheele combinatie is als $32 : 16 : 8 : 4 : 2 : 1 : 32$.

De trappenspleet wordt door de optiek der spectrograaf op de fotografische plaat afgebeeld. Hierbij zullen naast elkaar gelegen golflengten elkaar bij een con-

tinu spectrum overdekken. Dit is echter geen bezwaar, daar voor licht met zoo weinig verschil in golflengte, de plaat practisch een gelijke gevoeligheid heeft. Op de plaat ontstaan dus bij elke opname zeven spectra van bekende intensiteit (zie fig. 8).

Het geheele apparaat wordt, in plaats van de bij de spectrograaf behorende spleet, in de koperen buis geschoven, waarbij de zich aan den zijkant bevindende pen tusschen twee klemschroeven komt te liggen (zie fig. 4). Met deze klemschroeven kan het apparaat om zijn lengteas worden gedraaid. De spleetopeningen werden vooraf met een microscoop met oculair-micrometer gecontroleerd en bleken zich te verhouden als 491 : 12,2 : 22,6 : 57,6 : 115 : 244 : 489.

d. De cuvetten.

Voor het gebruik dezer apparatuur kan in het algemeen worden volstaan met drie stellen van twee gelijke cuvetten, waarvoor de cuvetten volgens Scheibe uitstekend voldoen. Deze bestaan uit een ring van glas, die door twee kwartsplaatjes wordt afgesloten. De cuvetten worden in daarvoor bestemde houdertjes geklemd¹⁾ en voor de beide openingen in de beschreven plaat van het absorptieapparaat gehangen. De ophangpunten aan de plaat zijn zoodanig geconstrueerd, dat de hartlijn der cuvetten in de richting van het passeerende licht valt (zie fig. 5 b). Hierdoor wordt reflectie tegen de wanden der cuvetten voorkomen. Het vullen van de cuvetten geschiedt het meest doelmatig, door ze op een vlakke rand te plaatsens, die iets smaller is dan de diameter van het kwartsplaatje. Ze zijn dan gemakkelijk op te nemen. Ik gebruikte den afgeslepen bovenkant van de grijp-stop van een ouderwetsche opstandflesch.

e. Het photomateriaal.

Voor de eerste 120 opnamen werden gebruikt Illford Auto Filter platen, afmeting 10×25 cm., die bijna steeds goed hebben voldaan. In het laatste jaar maakten

¹⁾ Zie fig. 4, links naast de stopwatch.

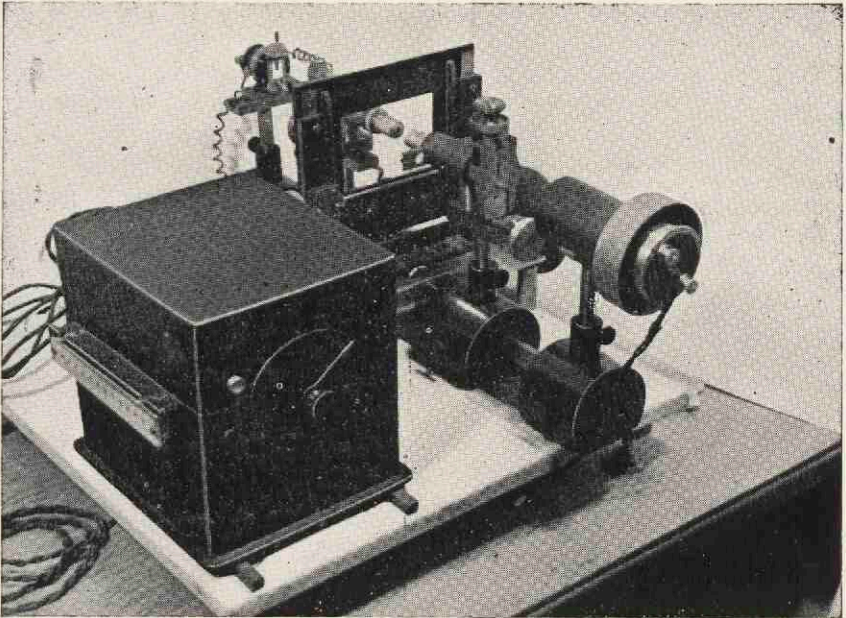


Fig. 6. De photometer. Het geheel is gemonteerd op een marmeren plaat.

de omstandigheden het noodzakelijk, van plaatsoort te verwisselen en zijn achtereenvolgens gebruikt Gevaert Ultra Rapid Special. Trop. en Gevaert Sensima Orthochrom.24^o. De laatste soort leverde na eenige ervaring weer goede opnamen, de eerste is minder geschikt. Bij beide Gevaertsoorten is de nauwkeurigheid der metingen, door minder gelijkmatige zwarting, iets kleiner dan bij de Auto-Filterplaten. Als ontwikkelaar is gebruikt Agfa Rodinal in een verdunning $\frac{1}{30}$ voor de Auto-Filterplaten en $\frac{1}{20}$ voor de Gevaertplaten; ontwikkeltijden respectievelijk 5' en 8'.

f. *De photometer*, fig. 6.

Voor het meten van de zwarting der platen is een eenigszins vereenvoudigde microphotometer van Moll gebruikt. De photometer werd met uitzondering van de gebruikte thermoziil en de optiek in het Pharmaceutisch Laboratorium vervaardigd. De constructie van deze photometer is uitvoerig in de litteratuur beschreven.¹⁾

Het principe komt neer op het volgende:

Het licht van een 20 Watt lampje, dat door een constante stroombron, een 6 Volts accu, wordt gevoed, wordt door middel van een positieve lens op een spleet geconcentreerd. Als spleet diende de voor de spectrograaf niet meer benodigde. Deze spleet wordt door een microscopobjectief op de te meten plaat afgebeeld. Een tweede objectief beeldt de plaat op de spleet van een thermoziil af. De zwarting der plaat bepaalt de hoeveelheid warmtestraling, die de thermoziil ontvangt. Een hieraan verbonden galvanometer geeft een uitslag, overeenkomende met de door de thermoziil ontvangen energie. Als galvanometer werd een zgn. studenten-galvanometer van de firma Kipp gebruikt. De uitslag van de galvanometer wordt op fotografisch papier, dat zich op een roterende trommel bevindt, geregistreerd. De plaat wordt in een richting, loodrecht op die der optische as van de beide objectieven, voortbewogen, waardoor een aantal opeenvolgende uitslagen van de galvanometer ontstaan, die elk de zwarting van het onderzochte deel der plaat weergeven. Van een automatisch voortbewegen der plaat werd om nader uiteen te zetten redenen afgezien.²⁾ De opstelling der photometer is in fig. 6 weergegeven.

¹⁾ Ornstein, Moll en Burger. Objective Spektralphotometrie. Braunschweig 1932.

²⁾ Zie blz. 25.

Opstelling en contrôle der apparatuur.

Voor het gebruik dezer methode zijn twee punten van het grootste belang en wel:

1°. de lichtbron moet zoo zijn opgesteld, dat de spleet over zijn volle breedte gelijkmatig belicht wordt;

2°. de door de trappenspleet doorgelaten lichtbundels mogen in de spectrograaf niet op de een of andere wijze gediafragmeerd worden.

absorptieapparaat

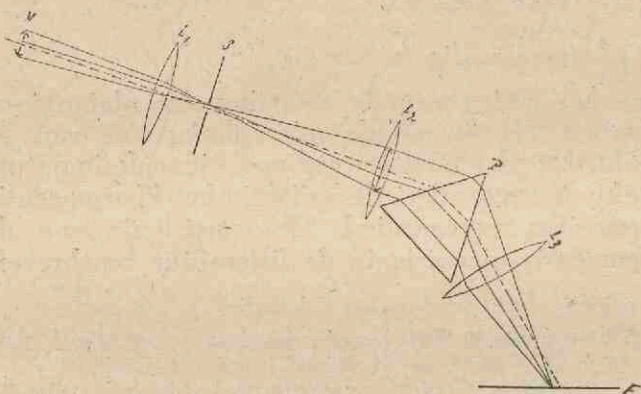


Fig. 7. Stralengang door de apparatuur.

De lichtbron V wordt, met behulp van de kwartslens L 1, op de collimatorlens L 2 afgebeeld. (De stralen voor de constructie van dit beeld zijn, om verwarring te voorkomen, weggelaten). Van de spleet S wordt door collimator- en cameraleens een beeld op de plaat F ontworpen. De gang van een stralenbundel, uitgaande van een punt op den zijkant der spleet, is in de figuur geteekend.

Om deze beide doelstellingen te bereiken, moest de lichtbron in verschillende reproduceerbare standen worden geplaatst en in daarbij behorende opnamen de zwarting in ondersten en bovensten bundel worden gemeten.

Om te vermijden, dat de collimatorlens de bundels door diafragmeering beïnvloedt, is de afstand van de lichtbron tot de lens van het absorptieapparaat zoo gekozen, dat de lichtbron op de collimatorlens wordt afge-

beeld. De afstand van de kwarts lens van het absorptie-apparaat tot de collimator lens was 55 cm. In een afzonderlijke opstelling werd eerst nagegaan op welken afstand de lichtbron van de kwarts lens moest worden geplaatst om op 55 cm., dus juist op de collimator lens, te worden afgebeeld. Hiervoor werd 39 cm. gevonden. Nu moest de lichtbron nog den juiststen stand gegeven worden om aan de eerste eisch der onder 1^o. en 2^o. genoemde te voldoen.

Teneinde haar reproduceerbare standen te kunnen geven, werden aan twee der voeten van het statief indices aangebracht en het geheel op een aan de werktafel gehecht stuk millimeterpapier geplaatst. Nu diende nog de draaiing van de buis om de lengteas te worden vastgelegd. Hiertoe werd in den lampvoet eveneens een stuk millimeterpapier bevestigd en onder aan één verticale zijbuis een index bevestigd, zoodat deze op het papier kon worden afgesteld (zie fig. 3).

Na meerdere opnamen in verschillende standen bleek het beoogde doel moeilijk bereikbaar. De oorzaak kon gelegen zijn in de betrekkelijke breede lichtbundels, die door de groote opening der waterstofbuis worden gegeven. Daarom werd nu bij den stand van de lamp, die tot dusverre de beste resultaten had gegeven, voor de opening der buis een diafragma aangebracht. Dit diafragma, afkomstig uit een oud fotoestel, kon gemakkelijk worden gevarieerd, terwijl de montage in een Compur-sluiters het voordeel gaf, de belichtingstijd te kunnen instellen. Om ook het diafragma zoo nauwkeurig mogelijk en tevens reproduceerbaar van plaats te kunnen doen veranderen, werd het op een kruistafel van een microscoop bevestigd. Bij de nu volgende opnamen werd het bereikte resultaat van dien aard, dat kon worden overgegaan tot de contrôle van de tweede gestelde eisch.

Hiertoe werd van de trappenspleet het gedeelte, dat de trappen bevat, verwijderd, zoodat dan het gedeelte overblijft, dat in zeven, ongeveer gelijke, openingen verdeeld is. Voor kleine afwijkingen is na nauwkeurige

meting van deze openingen gemakkelijk te corrigeeren. Een opname met deze spleet moet zeven spectra geven, die bij verticale doormeting gelijke zwarting voor elke golflengte moeten opleveren.

De openingen der spleet bleken te zijn: 39, 40, 40,5, 39,5, 39, 38, 37, in willekeurige, maar voor alle gelijke eenheden, nl. streepjes van de oculair-micrometer, uitgedrukt.

Het verschil in opening zal een klein verschil in zwarting tengevolge hebben, dat gevonden kan worden uit een zwartingscurve, geconstrueerd bij ongeveer dezelfde golflengte als die, waarbij de contrôlemetingen worden uitgevoerd. De zwartingscurve werd voor de uitvoering dezer contrôleproeven bepaald bij een buisstand, waarbij alleen de onderste en de bovenste bundel gelijk waren. Hierdoor bestond de mogelijkheid, dat een kleine fout in deze zwartingscurve was ingeslopen. De invloed, die deze op de toch al zeer kleine correctie's heeft, is echter verwaarloosbaar klein.

De voor het verschil in opening aan te brengen correctie's op de galvanometeruitslagen bij een uitslag van rond 40 bleken te zijn:

0, +1,0, +1,5, +0,5, 0, -1,0, -2.

Na in meerdere standen van de buis opnamen gemaakt te hebben, bleek, dat, visueel onderzocht, de stand der waterstofbuis bij de opname op plaat XXX.3 de beste waarden gaf.

Bij 4000 Å gaf de meting door de zeven lijnen van deze opname, van boven naar onderen, uitgedrukt in mm. afstand van den nulstand van de galvanometer:

39, 36,5, 36, 36,5, 37, 38, 41.

Na toepassing der correctie werd dit bij 4000 Å:

39, 37,5, 37,5, 37, 37, 37, 39.

bij 3400 Å:

39,5, 39,5, 39,5, 39, 38,5, 38, 40.

bij 3000 Å:

44,5, 44,8, 45, 44, 43,5, 42,5, 44.

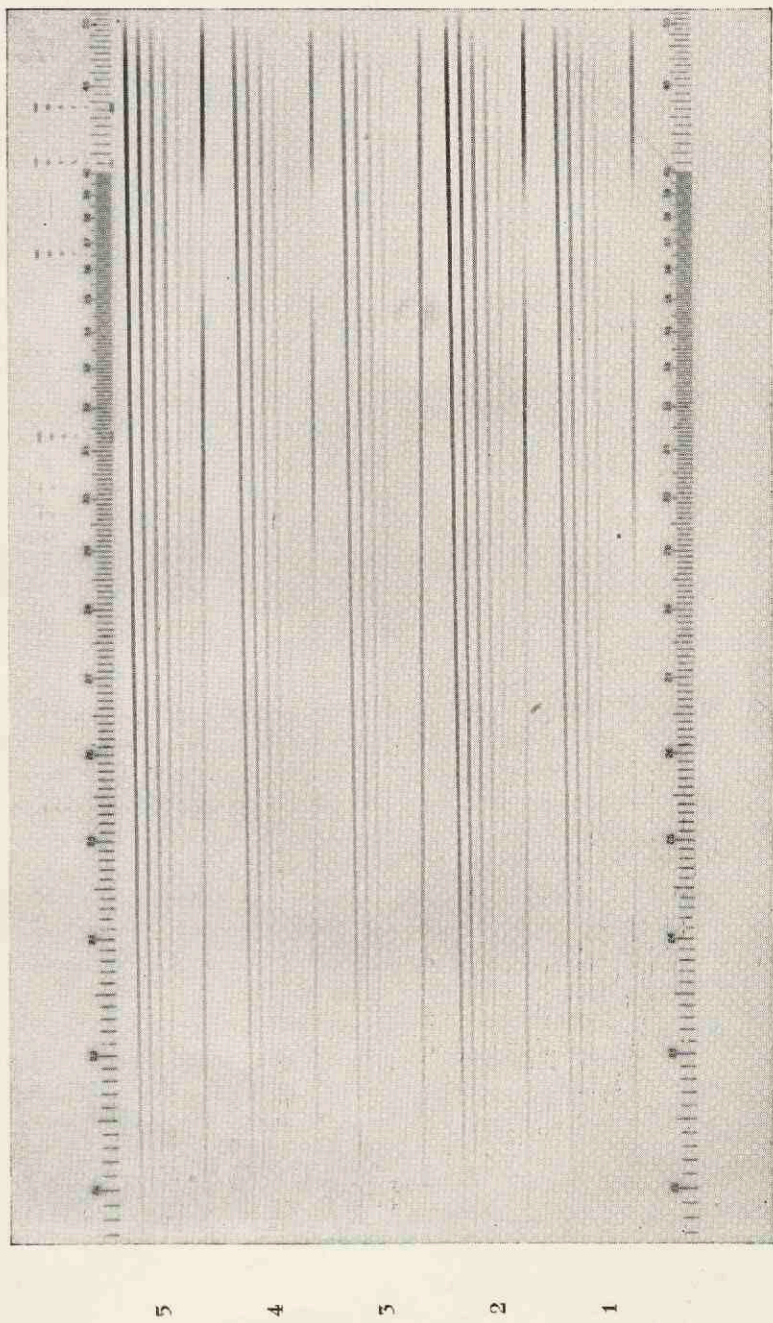


Fig. 8. Plaat met absorptiespectrum van kaliumchromaat. In de bovenste schaalverdeling is een kwikspectrum opgenomen. Opname 5 is een blanco.

bij 2600 Å:

51, 50,5, 52, 50,5, 50,5, 49,5, 52,5.

Het grootste verschil, dat blijkt op te treden, is 1 mm. van de gemiddelde waarde. Deze verschillen kunnen echter ook in de plaat voorkomen, zoodat we dus wel kunnen aannemen, dat alle openingen een gelijke hoeveelheid licht ontvangen en de bundels de spectrograaf onverzwakt passeeren.

Nu werd de trappenspleet weer in het apparaat gebracht. Bij de eerste opname bleek nog een klein verschil, ongeveer 1 mm., tusschen de bundels van de twee gelijke openingen te bestaan, dat wel binnen de foutengrens lag, maar zich bij alle golflengten herhaalde. Een kleine verandering van den lampstand gaf hier een nauwkeurige gelijkheid van deze beide lichtsterkten (zie plaat XXXIII, ook photometeropname). De verandering was te gering om invloed te hebben op de middelste openingen, zooals reeds bij kleine veranderingen van den stand gebleken was (bij opnamen zonder de trappenspleet).

Ondanks al deze voorzorgen bleek bij langer gebruik van de apparatuur nog wel eens een kleine afwijking in intensiteit tusschen de beide gelijke bundels voor te komen. Vermoedelijk zijn deze afwijkingen het gevolg van kleine variatie's in den vorm van de waterstofboog. Door het plaatsen van een gematteerd plaatje voor de opening der waterstofbuis werden deze fouten opgeheven. De belichtingstijd wordt door dezen maatregel echter eenige malen vergroot. Voor door chemische omzettingen snel veranderende absorptie's kan men daarom beter deze fouten, die steeds kleiner dan 4 % van ϵ relatief zijn, voor lief nemen, omdat de verandering in ϵ in den zooveel langeren belichtingstijd veel grooter is. De meeste opnamen zijn met het kwartsplaatje gemaakt. Het apparaat is in dezen vorm en bij deze opstelling dus geheel voor het gebruik gereed.

Beschrijving van het maken eener opname.

Om een absorptiespectrum op te nemen, wordt één

der cuvetten met de oplossing gevuld, de andere met het oplosmiddel. Beide worden in de houders geklemd en zoo in het absorptie-apparaat gehangen, dat het door het oplosmiddel gaande licht de zes trappen van de spleet passeert. Hierna wordt op het absorptie-apparaat een afsluitdop gebracht.

Het vooraf gevulde chassis wordt geopend en de schaal gefotografeerd¹⁾, het chassis wordt opgeschoven, de dop van het absorptieapparaat verwijderd en met behulp van den sluiters den vereischten tijd belicht. Er kunnen nu nog drie absorptie-opnamen op dezelfde plaat worden gemaakt, waarna gewoonlijk een blanco werd opgenomen. Bij een serie opeenvolgend opgenomen platen is één blanco voor verscheidene platen voldoende.

De plaat wordt in volkomen donker ontwikkeld en gefixeerd, drie kwartier gespoeld in leidingwater, met gedistilleerd water nagespoeld en in een stofvrije atmosfeer gedroogd (als voorbeeld diene fig. 8).

De plaat moet nu worden doorgemeten in de photometer. Daarvoor worden de overtollige deelen afgesneden en de plaat zoodanig op het raam van de photometer bevestigd, dat spectra en schaalverdeeling verticaal staan. Het objectief wordt zoo ingesteld, dat de plaat scherp op de thermozuil wordt afgebeeld (contrôle door heen- en weer bewegen van de hulplens).²⁾ Door verticale beweging van het raam brengt men het beeld van het schaaldeel, aangevende de golflengte, waarbij gemeten moet worden, op de spleet van de thermozuil. Men brengt nu door horizontale verschuiving van het raam de andere schaalverdeeling van de plaat voor, verplaatst de plaat op het raam (de plaat slechts met twee klemmen vastzetten) tot de overeenkomstige streep een beeld op de spleet der thermozuil geeft en herhaalt deze bewerkingen tot bij horizontale verschuiving van het raam, van beide schaalverdeelingen nauwkeurig de-

¹⁾ Voor de gebruikte spectrograaf is de geschikste verdeeling van de plaat: op 3 schaal, op 12, 26, 40 en 54 absorptiespectra, op 68 blanco en op 79 schaal.

²⁾ Moll, Burger en Reichert l.c. blz. 67.

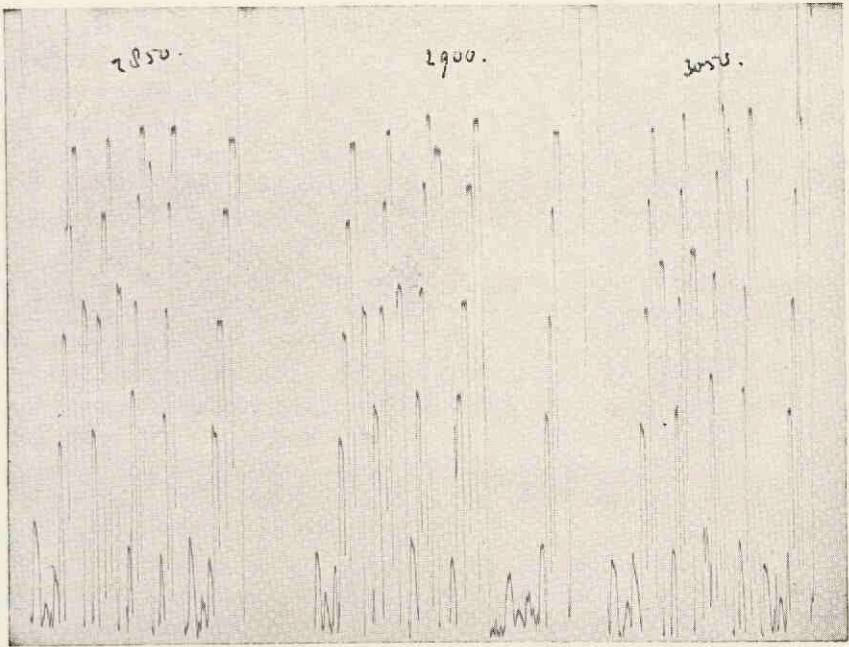


Fig. 9a. Photometeropname van plaat 82 bij de golflengten 2850, 2900 en 3050 Å. Bij genoemde golflengten werd de geheele plaat met 5 opnamen van boven naar onderen doorgemeten.

Zwartingscurve, behorende bij opname plaat

82.1. $\lambda = 2850 \text{ \AA}$. Door interpolatie van de galvanometer-uitslag van het spectrum van onbekende intensiteit in de zwartingscurve is $I = 33$

gevonden. $\frac{I_0}{I} = \frac{489}{33}$

Galvanometer-uitslagen

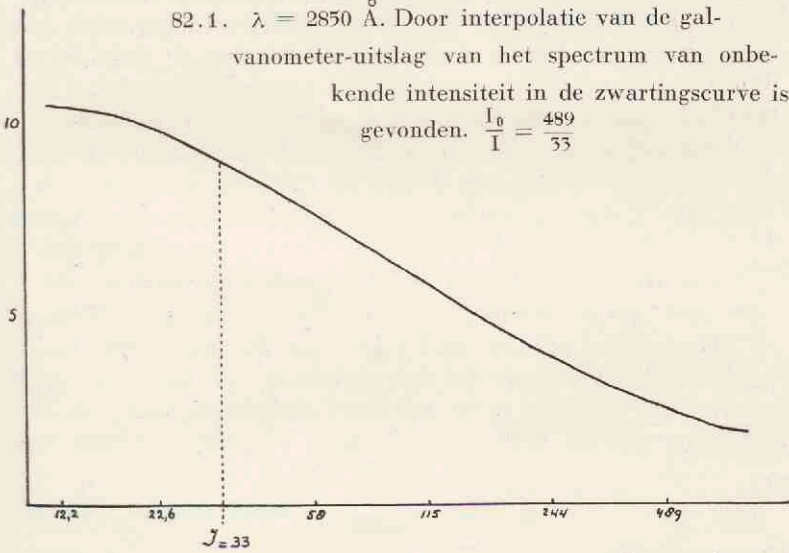


Fig. 9b. Zwartingscurve.

Spleetopeningen

zelfde golflengtestreep op de spleet van de thermoziuil valt. Eerst nu wordt de plaat definitief vastgezet, de galvanometerlamp aangestoken en de roterende trommel met het fotografisch papier in beweging gezet (als motor voor de beweging van den trommel kan met succes het uurwerk van een electrisch klokje worden gebruikt). Het wagentje, waarop de plaat zich bevindt, wordt op een schroefas aangesloten en langzaam met de hand in horizontale richting voortbewogen. Komt men van de bovenzijde der plaat (fig. 8), dan geeft de galvanometer achtereenvolgens uitslagen voor de vergelijkingsspectra, opgenomen met intensiteiten, die zich verhouden als de openingen van de trappenspleet en tenslotte een uitslag, behoorende bij het spectrum van onbekende intensiteit (fig. 9a).

De uitslagen worden na het ontwikkelen van het photogram gemeten en op eenzijdig logaritmisch papier tegen de logaritmie van de bijbehoorende intensiteit uitgezet. De vereeniging van de verkregen zes punten geeft een zwartingscurve van de plaat bij de gekozen golflengte. Door interpoleeren van den bij het zevende spectrum, de onbekende, behoorenden uitslag, vindt men de gezochte intensiteit, I . Uit $\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd$ is nu ϵ voor deze golflengte te berekenen (fig. 9b).

Men kan de nauwkeurigheid tot groote hoogte opvoeren door bij zeer dicht bij elkaar gelegen golflengten I te bepalen. Meestal kon ik volstaan met te meten met een golflengte-interval van 50 \AA .

Gewoonlijk zal men bij één golflengte de plaat geheel door de photometer laten gaan en krijgt men dus bij die golflengte van alle op de plaat gemaakte opnamen de benoodigde gegevens voor de berekening van I voor die golflengte.

Het is hier de plaats, nader in te gaan op de vraag, waarom niet van mechanische voortbeweging van de plaat werd gebruik gemaakt. Een enkele blik op fig. 8 doet zien, dat het gedeelte, dat bij verticale doormeting van de plaat werkelijk gemeten moet worden, hoogstens een derde is van de geheele plaat. De meting van de

zwarting der tusschen de spectra gelegen gedeelten, is slechts nu en dan, ter contrôle van de lichtbron, noodig. Bovendien kan in vele gevallen met een gedeelte van de zwartingscurve worden volstaan. Bij mechanische voortbeweging wordt de geheele plaat geregistreerd, bij handbeweging slechts die punten, welke noodig zijn. De hierdoor verkregen materiaal- en tijdsbesparing weegt ruimschoots op tegen het voordeel van mechanische beweging. Op één papier registreer ik gewoonlijk uit de hand 240 uitslagen, welke gemiddeld 45 waarden voor ϵ opleveren.

Voor elke bepaling van een absorptiespectrum is cd een constant getal, zoodat de berekening zich het gemakkelijkst als volgt laat uitvoeren:

$$\log \epsilon = \log \log \frac{I_0}{I} - \log cd$$

Opname van een bekend absorptiespectrum ter vergelijking met andere methoden.

Ter vergelijking van de volgens de gebruikte methode verkregen resultaten, werd het absorptiespectrum van kaliumchromaat in 0,05 N. KOH bepaald. Dit absorptiespectrum is volgens verschillende methoden door verscheidene auteurs bepaald¹⁾. In fig. 10 is een curve opgenomen, waarin het gemiddelde van de door hen gepubliceerde uitkomsten is verwerkt.

Hieronder volgen de door mij verkregen uitkomsten. De extinctiecoëfficiënten werden bepaald bij golflengten, die het beste vergelijkbaar waren.

golfl. in Å:	2220	2240	2400	2480	2570	2750	2850
log ϵ :	2,995	2,842	3,128	3,323	3,441	3,541	3,445
golfl. in Å:	2950	3000	3050	3125	3185	3250	3300
log ϵ :	3,067	2,814	2,552	2,319	2,410	2,591	2,828

¹⁾ Rösler. B. 59. 2608 (1926).

Weigert. Optische Methoden der Chemie, 1927, blz. 234.

golfl. in Å:	3450	3550	3600	3650	3700	3750	3900
log ε:	3,308	3,509	3,592	3,631	3,645	3,640	3,516

Deze uitkomsten zijn in fig. 10 met • aangegeven.

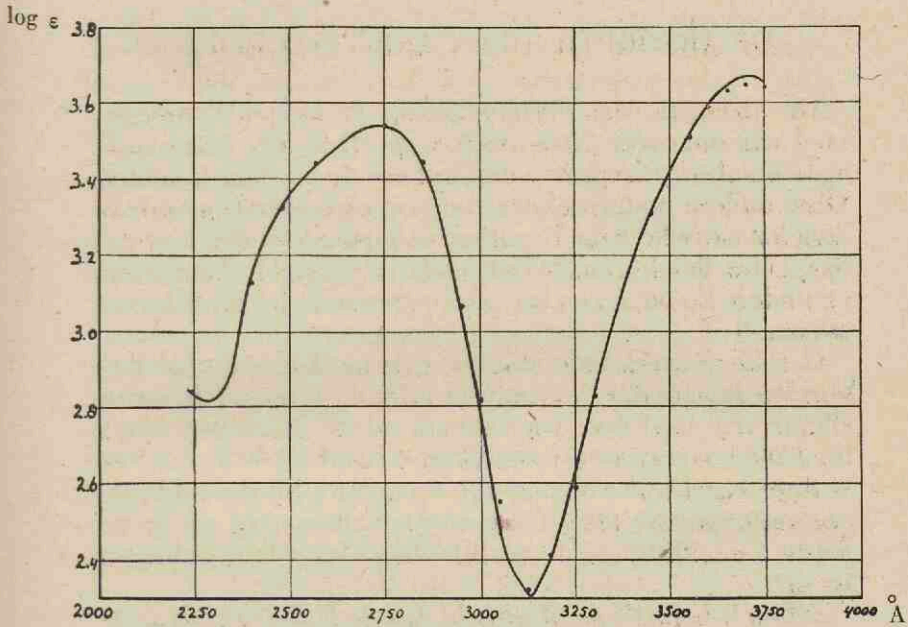


Fig. 10. Absorptiespectrum van kaliumchromaat in 0,05 N. kaliumhydroxyde-oplossing.

HOOFDSTUK III.

DE ABSORPTIE DER CARBONYLGROEP.

De absorptie der carbonylgroep in het golflengtegebied van ongeveer 2100—3600 Å speelt bij een onderzoek naar de absorptiespectra der suikers de voornaamste rol. Door oudere onderzoekers, die nog niet over een inrichting ter nauwkeurige bepaling van quantitative absorptiespectra beschikten, werd reeds vastgesteld, dat aceton en andere ketonen een selectieve absorptie bij 2700 Å vertoonen. ¹⁾

Gelbke ²⁾, werkende volgens een methode, die de ligging en hoogte der maxima en minima ten opzichte van elkaar vrij goed doet waarnemen, vindt naast den band bij 2700 Å nog een veel zwakkeren band bij 3650 Å. Het is deze band, die volgens zijn opvatting bij de α -diketonen tot ongeveer 4200 Å wordt opgeschoven en zoodoende de aanleiding tot de geelkleuring dezer verbindingen wordt.

Schou ³⁾ bepaalt de absorptie van de CO-groep in acetaldehyde zeer nauwkeurig en stelt voor de oplossing in water een maximum bij 2778 Å met een $\log \epsilon = 0,98$ vast. Hij vindt een verhooging in de absorptiecurve bij 3175 Å, waaruit hij het bestaan van een tweede maximum afleidt. Dit zou op een, zij het wel wat twijfelachtige, overeenstemming met de waarnemingen van Gelbke wijzen.

Belangrijk voor het onderzoek der suikers is het door Schou vastgestelde feit, dat acetaldehyde voor een klein

¹⁾ Soret. Arch. d. Sciences phys. et nat. 61 (2) 522 (1878).

Baly en Stewart. J. Chem. Soc. 89. 489 (1906).

85. 1029 (1904).

87. 766 (1905).

²⁾ Gelbke. Z. physik. Chem. 55. 485 (1906).

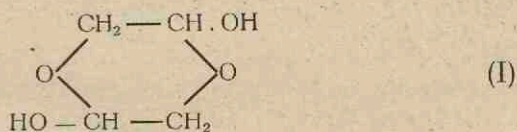
³⁾ Schou. J. chim. phys. 26. 69 (1929).

gedeelte in enolvorm voorkomt, welke een stijging der absorptie bij het normale maximum der dubbele binding, 2205 Å, veroorzaakt.

Bovendien blijkt uit het onderzoek van Schou, dat 25 % van het aldehyde in gehydrateerden toestand, althans in niet absorbeerenden vorm moet voorkomen. Reeds Stark ¹⁾ gaf als verklaring voor de absorptie der carbonyl-groep een lossere verbinding der valentie-electronen. Deze veronderstelling vindt in de nieuwere theoriën over de lichtabsorptie, volgens welke de absorptie der chromophore groepen door de π -electronen in een dubbele binding veroorzaakt wordt, een bevestiging. Zijn deze theoriën juist, dan zal dus een verandering in den normalen toestand der π -electronen in de C=O binding, ook een verandering in de absorptie der carbonyl-groep tengevolge hebben.

Dat de CO-binding in de carbonyl-groep de normale absorptieband niet meer vertoont, wordt dan ook gewoonlijk verklaard door hierin een andere electronen-verdeeling aan te nemen.

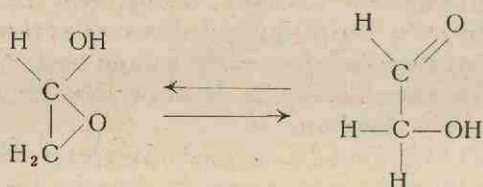
Het ontbreken der specifieke absorptie bij de door mij onderzochte α -oxyaldehyden brengt een soortgelijke kwestie aan de orde. Vele onderzoekers zoeken een verklaring voor dit feit door een dimoleculaire verbinding met de volgende structuur aan te nemen (voor het eenvoudigste α -oxyaldehyde: glycolaldehyde).



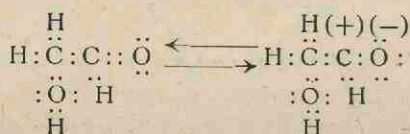
Inderdaad zou deze hypothese het ontbreken der absorptie volkomen verklaren en het voorkomen van methyl-aethers van glycolaldehyde met deze ringstructuur maakt dezen ringvorm vrij aannemelijk. Bovendien is de gekristalliseerde vorm dimeer. Bij oplossen van de dimere verbinding in water blijkt evenwel dissociatie op

¹⁾ Stark. Jahrb. d. Radiot. u. Electronik 9. 23 (1912).

te treden in twee moleculen glycolaldehyde. Deze dissociatie is na eenige uren voltooid. Aanvankelijk had ik als gevolg van dit proces een toename der absorptie verwacht, daar de CO-groepen weer vrijkomen. Bij bepaling van absorptiespectra gedurende den tijd, dat de dissociatie zich afspeelt, vond ik echter geen enkele verandering, grooter dan de normale afwijkingen, in de absorptie bij 2700 Å (zie glycolaldehyde tabel I). Ter verklaring van dit feit zou men een aethyleenoxyde-ring in het monomere glycolaldehyde kunnen aannemen, zooals dit ook door Ohle¹⁾ wordt gedaan.



Een bewijs voor het voorkomen dezer verbindingen is echter niet geleverd, terwijl spontane ringvorming niet verwacht kan worden²⁾. Verder vereischt het aannemen van deze structuur het optreden van optische isomeren, hoewel het mogelijk is, dat deze door eventueele snelle racemisatie, zich aan de waarneming onttrekken. Veel beter komt het mij voor in het glycolaldehyde een electronenverschuiving aan te nemen, waardoor een polaire verbinding ontstaat. In electronenformules is dit als volgt weer te geven:



¹⁾ Ohle. Chemie der Monosaccharide u. der Glycolyse. München 1931, bl. 24.

²⁾ Micheel. Chemie der Zucker u. Polysaccharide. Leipzig 1939, blz. 19.

Herold. Z. physik. Chem. B. 16. 215 (1952). Alleen ringen van minstens 5-atomen zijn vrij van spanning, zooals uit onderzoekingen aan oxy-n-butylaldehyde volgt.

De gevonden dipoolmomenten bij aldehyden en ketonen maken waarschijnlijk, dat ongeveer 47 % in dezen vorm aanwezig is.¹⁾

De invoering der OH-groep moet in deze verbindingen dan ten gunste van den gepolariseerden vorm werkzaam zijn. Dat dit in het algemeen inderdaad het geval is, wordt ook door Eistert²⁾ aangenomen. Is het percentage gepolariseerde moleculen, welke waarschijnlijk gehydrateerd zullen zijn, toegenomen, dan is verklaard, waarom bij deze stoffen geen absorptie optreedt. Het langzame uiteenvallen van het dimere product I pleit hier voor de aangenomen structuur als cyclo-acetaal.

Voor glycerinealdehyde kan een soortgelijke beschouwing worden gegeven. Ook bij deze verbinding is geen specifieke absorptie aantoonbaar in de door mij gebruikte oplossingen³⁾.

Bij de α -oxyketonen is de invloed van de OH-groep veel geringer of onmerkbaar. Het door mij onderzochte acetol vertoont een normalen keton-band bij 2800 Å. Hiermede is het feit, dat zich bij acetol geen dimeer product vormt⁴⁾, geheel in overeenstemming.

Het zuivere monomere dioxyaceton vertoont in vloeibaren toestand geen neiging tot polymerisatie⁵⁾, de absorptie is echter geringer dan bij acetol. Van dioxyaceton is wel een dimere verbinding bekend, die echter pas bij inwerking van alcoholisch zoutzuur op het diacetaat ontstaat. Deze valt in water langzaam uiteen, waarbij ik weer geen verandering in de absorptie kon vaststellen. Het schijnt, dat de aanwezigheid van een CH₃-groep naast de C=O-groep als bij acetol, laatstgenoemde a.h.w. beschermt tegen den invloed der OH-groepen op de absorptie, acetoïne gedraagt zich als acetol⁶⁾.

Bij pentosen en hexosen wordt de concentratie van mo-

1) Pauling. The Nature of the Chemical Bond. London 1939, bl. 75.

2) Eistert. Tautomerie u. Mesomerie. Stuttgart 1938, bl. 111.

3) De extinctiecoëfficiënt is in ieder geval kleiner dan 0.6, overeenkomende met een gehalte van minder dan 1% vrij glycerinealdehyde.

4) Bergmann en Ludwig. Ann. 476. 176 (1923).

5) Fischer en Mildbrand. Ber. 57. 707 (1924).

6) Dirscherl en Braun. Ber. 63. 416 (1930).

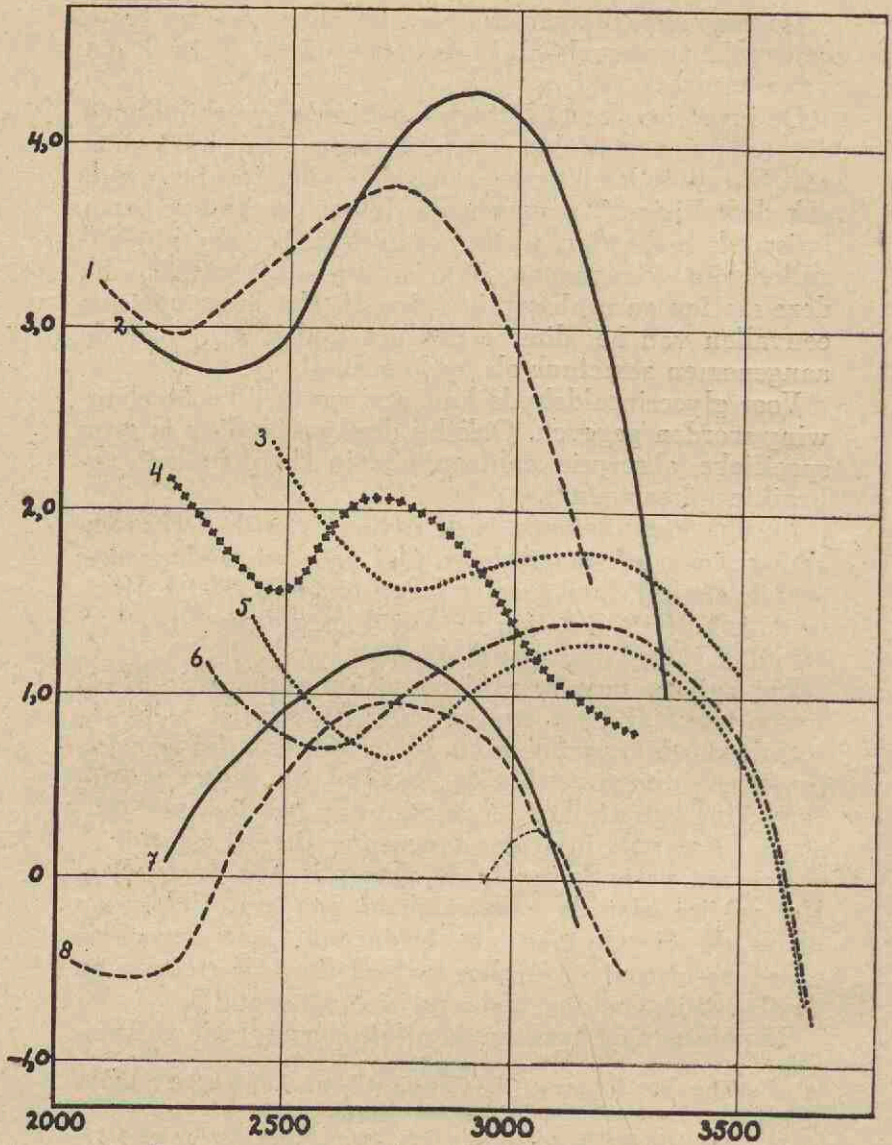


Fig. 11. Absorptiespectra van aldehyden en ketonen.
 1. acetylaceton. 2. acetylaceton in NaOH. 3. mesityloxyde.
 4. acetylaceton. 5. crotonaldehyde. 6. acroleïne. 7. aceton.
 8. acetaldehyde.

leculen in den al-vorm door het evenwicht tusschen den lactol-ring en het vrije aldehyde bepaald. Daar het grootste gedeelte in den ringvorm aanwezig is, zal daardoor een eventueel waar te nemen absorptie al zeer gering zijn. Voegt men hierbij de mogelijke polarisatie en hydratatie, dan kan men reeds a priori vaststellen, dat een spectrografisch onderzoek naar het voorkomen eener alglucose op groote moeilijkheden zal stuiten. Nochtans zijn hiertoe verscheidene pogingen gedaan, waarop ik in het hoofdstuk glucose terug kom.

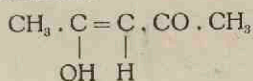
Het gegeven overzicht hield zich in hoofdzaak bezig met de absorptie van de CO-groep, al of niet onder invloed van naburige OH-groepen.

Voor het gedrag der suikers in alkalisch milieu is bovendien van groot belang de verandering, die de absorptie der CO-groep ondergaat door de invoering van een tweede chromophore groep. Als tweede chromophore groep treedt dan vnl. een tweede CO-groep of een $-C=C-$ binding op den voorgrond.

Gelbke (l.c.) constateerde, dat de absorptie, door de invoering van een dergelijke groep, in het algemeen naar de langere golflengten wordt verschoven. Meer in het bijzonder geldt dit voor de invoering van een geconjugeerde dubbele binding, zooals die bijv. in mesityloxyde voorkomt $(CH_3)_2 C = CH.CO.CH_3$.

Bij deze stof verschuift de ketonband van 2745 Å (aceton) naar 3130 Å ¹⁾ ²⁾ (zie fig. 11).

Groszmann ²⁾ vindt bij den enolvorm van acetylaceton, waarvoor hij de formule



aanneemt een maximum bij 2920 Å met een $\log \epsilon = 4.2$. In verband met het werk in dit proefschrift is het nog van belang op te merken, dat Groszmann in zijn onderzoek de mogelijkheid van enolvorming door de tweede CO-groep betreft, waardoor de absorptie nog verder beïn-

¹⁾ Scheibe. Ber. 58. 595 (1925).

²⁾ Groszmann. Z. physik. Chem. 109. 305 (1924).

vloed zou worden. Hiertegen werd reeds door Hantzsch en Kröber ¹⁾ bezwaar gemaakt.

Nieuwere onderzoekingen van Tananger ²⁾ hebben deze omzetting uitgesloten. De invoering van een tweede carbonylgroep in het molecuule heeft weinig invloed op de ligging van het maximum. Wel wordt over het algemeen de absorptie bij het maximum veel sterker. Zoo is voor acetylaceton $\log \epsilon$ (max. 2770 Å) = 3,28, voor acetonlacton $\log \epsilon$ (max. 2700 Å) = 2,09.

Ter vergelijking met de spectra der suikers en hun ontledingsproducten, heb ik in fig. 11 de absorptiespectra van de volgende aldehyden en ketonen opgenomen:

aceton in water. ³⁾

acetaldehyde in water. ⁴⁾

acetylaceton in water. ⁵⁾

acetylaceton in $\frac{1}{100}$ N NaOH. ⁵⁾

acetonylaceton in alcohol. ⁴⁾

acroleïne in water. ⁶⁾

crotonaldehyde in alcohol. ⁶⁾

mesityloxyde in alcohol. ⁵⁾

¹⁾ Hantzsch u. Kröber. Z. Physik. Chem. 147. 295 (1930).

²⁾ Tananger. Avk. norske Vidensk.-Akad. Oslo I. Mat. Natur-

³⁾ Internat. Crit. T. V blz. 369.

⁴⁾ Bielecki en Henri. Ber. 47. 1690 (1914).

⁵⁾ Grossmann. Z. physik. Chem. 109. 305 (1924).

⁶⁾ Lüthy. Z. physik. Chem. 107. 285 (1923).

HOOFDSTUK IV.

OVERZICHT DER ONDERZOCHE STOFFEN. GLYCOLALDEHYDE.

Glycolaldehyde.

Glycolaldehyde kan bij behandeling van glucose met alkaliën worden gevormd. Bovendien is het gedrag van glycolaldehyde als eenvoudigste α -oxyaldehyde ter vergelijking met dat van glucose van belang.

Glycerinealdehyde.

Glycerinealdehyde wordt als één der voornaamste splitsingsproducten van glucose in alkalisch milieu beschouwd. Het is, indien men als eisch aan de suikers stelt, dat zij minstens twee OH-groepen en een naburige CO-groep moeten bevatten, tevens de eenvoudigste aldose. Om beide redenen is glycerinealdehyde in dit onderzoek betrokken.

Dioxyaceton.

Dioxyaceton is als splitsingsproduct van glucose van evenveel belang als glycerinealdehyde. In alkalisch milieu is het vermoedelijk met glycerinealdehyde in evenwicht. Verder is het van belang als de eenvoudigste ketose.

Melkzuuraldehyde.

Melkzuuraldehyde vertoont als α -oxyaldehyde verscheidene suikerreacties. Bovendien zal het in

alkalisch milieu vermoedelijk een evenwicht vormen met acetol. Daarnaast is het van belang het gedrag van deze stof in alkalisch milieu te vergelijken met glycolaldehyde. Als splitsingsproduct van glucose komt het naast acetol voor.

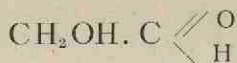
Acetol.

Acetol is door de mogelijke vorming uit glucose van belang. Juist in latere jaren is de vraag of acetol, dan wel methylglyoxaal in het destillaat van zwak alkalische glucose-oplossingen voorkomt, aan de orde gesteld.

Glucose.

Het geheele onderzoek heeft ten doel, zoo mogelijk een verklaring te vinden voor het ontstaan der absorptiespectra van glucose in alkalische oplossing. Alleen de keuze der naast glucose onderzochte stoffen behoefde dus een nadere motiveering.

Glycolaldehyde



Bereiding.

Het voor het onderzoek gebruikte preparaat werd bereid volgens Fischer en Taube¹⁾ en Fischer en Feldmann²⁾.

Door oxydatie van wijnsteenzuur met waterstofperoxyde na toevoeging van ferrosulfaat wordt dioxymaleïnezuur bereid. Hierbij is het van het grootste belang, dat de temperatuur op -5° wordt gehouden en de toevoeging van het waterstofperoxyde minstens 5 uur duurt. Na eenige dagen staan bij 0° C kristalliseert het dioxymaleïnezuur. Dit wordt in vacuo boven P_2O_5 gedroogd.

Het dioxymaleïnezuur wordt met pyridine verwarmd op $50-55^\circ$ C. Hierbij vindt CO_2 -afsplitsing plaats en wordt het glycolaldehyde gevormd.

¹⁾ Fischer en Taube. Ber. 60. 1707 (1927).

²⁾ Fischer en Feldmann. Ber. 62. 865. (1929).

Volgens het voorschrift wordt nu bij 15 mm. de pyridine afgedestilleerd, waarna bij een buitenbadtemp. van 150° het glycolaldehyde overgaat.

Door gebruik van een hoogvacuumpomp kon ik bij ongeveer 50° en 0.25 mm. overdestilleeren, hetgeen vermoedelijk de oorzaak was, dat het preparaat door grootere zuiverheid onmiddellijk na de destillatie kristalliseerde, terwijl in het oorspronkelijke voorschrift hiertoe enten en langere tijd noodig was.

Eigenschappen.

Het preparaat had een smeltpunt van 97° C., een refractie (onderkoeld) $n_D^{20} = 1,480$. Het reduceerde het reagens van Luff en dat van Fehling in de koude. Verder gaf het de reactie van Schiff en van Molish. (Zie Schoorl. Org. Analyse II) bl. 177—180.

Het absorptiespectrum in neutraal milieu.

Spectrografisch onderzoek is niet bekend; de vermelding van Ohle¹⁾, dat door Niederhoff²⁾ afwezigheid van absorptie is vastgesteld, moet op een misverstand berusten. Het aanvankelijk dimere glycolaldehyde splitst zich in water vrij snel in den monomeren vorm.³⁾

Tijd	Vriesp.daling	Mol.gew.
direct na opl.	0,184	112,4
na 24 uur	8,322	64,2
na 48 uur	0,336	61,5

De hierbij verwachte absorptie bij $\pm 2700 \text{ \AA}$ treedt echter niet op. Aan de mogelijke oorzaak van dit feit zijn in hoofdstuk III eenige beschouwingen gewijd.⁴⁾

De gevonden waarden voor $\log \epsilon$ bij verschillende golflengten na 10 minuten 20° C, 40 minuten 20° C, 6 uur 20° C en 7½ uur 40° C zijn opgenomen in tabel I. De

¹⁾ Ohle. l.c. bl. 25.

²⁾ Niederhoff door Fischer. Z. angew. Chem. 44. 187 (1931) vermeldt, dat glycerinealdehyde geen selectieve absorptie vertoont.

³⁾ Fenton en Jackson. J. Chem. Soc. 75. 577 (1899).

⁴⁾ blz. 30.

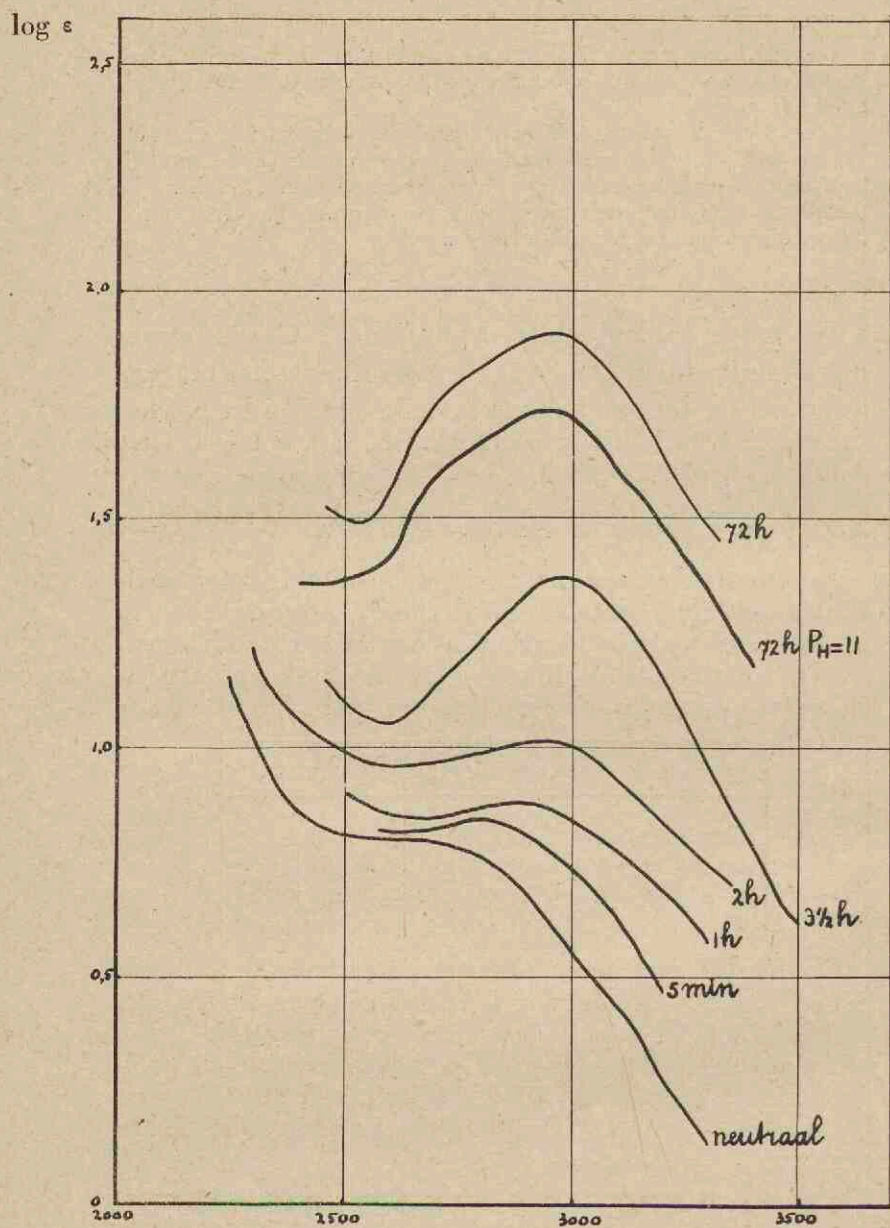


Fig. 12 Glycolaldehyde neutraal, na verschillende tijden bij $P_H = 11,8$ en 20°C en na 72 uur bij $P_H = 11,0$ en 20°C

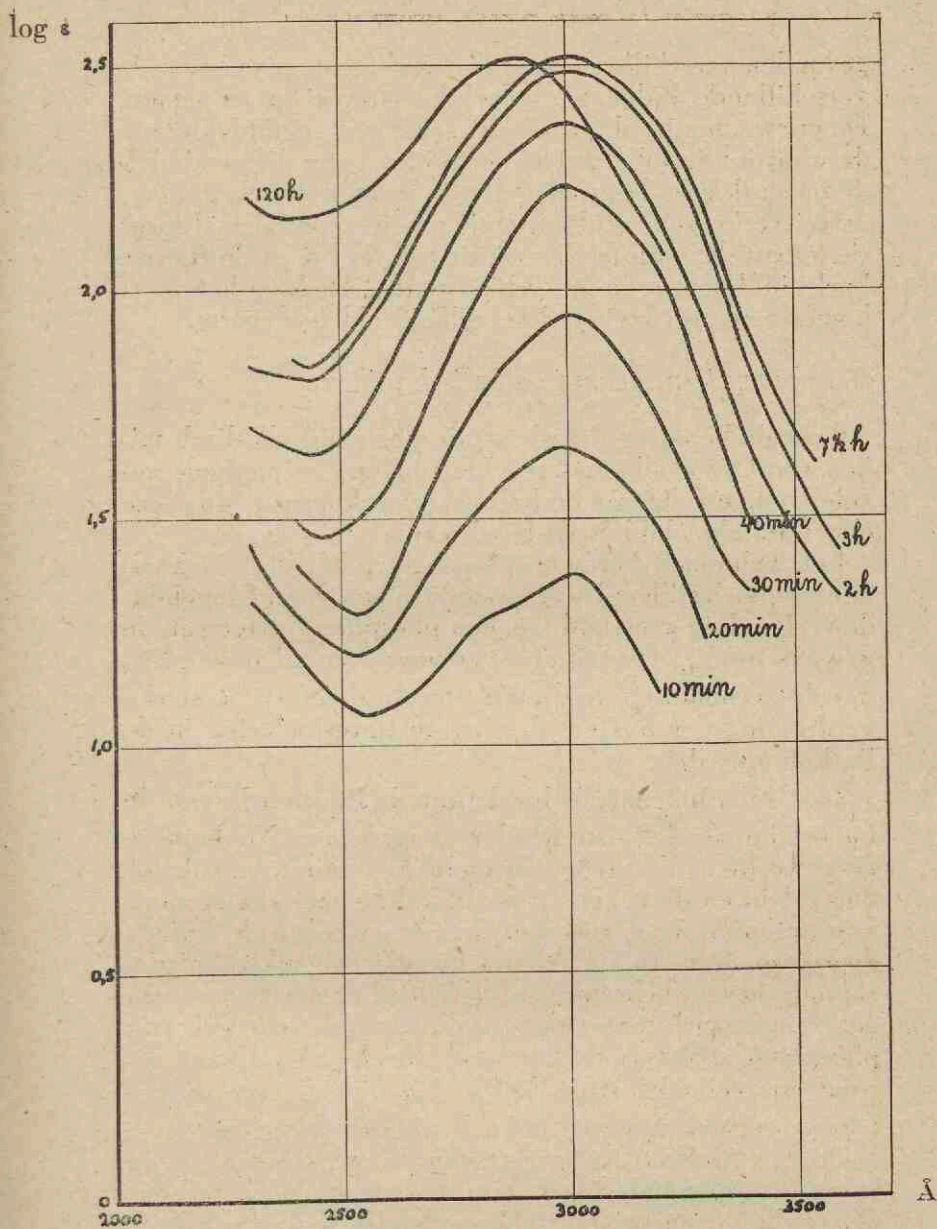


Fig. 15. Glycolaldehyde na verschillende tijden
 bij $P_H = 11,8$ en $40^\circ C$

gevonden verschillen waren niet groot genoeg om voor de verschillende tijden afzonderlijke curves op te nemen. De curve „neutraal” in fig. 12 geeft een gemiddelde van de waarden in tabel I. De afwijkingen van dit gemiddelde meen ik aan de proeffouten te moeten toeschrijven.

Het verkregen resultaat sluit een toename der absorptie tengevolge van de dissociatie uit. Wel wijst de flauwe bocht in de curve in het gebied rond 2700 Å op het voorkomen van een geringe hoeveelheid aldehydevorm.

Het absorptiespectrum in alkalisch milieu.

Voor de bepaling der absorptiespectra in alkalisch milieu werd voor alle onderzochte stoffen één methode gevolgd. Om noodelooze herhaling te voorkomen wordt deze alleen bij glycolaldehyde beschreven.

Een volkomen heldere oplossing van de stof in koolzuurvrij gedestilleerd water wordt in een vooraf berekende verhouding gemengd met een fosphaatbuffer van de gewenschte P_H . Hierbij dient er voor gezorgd te worden, dat de verhouding steeds zoo uitvalt, dat door te sterke verdunning der bufferoplossing geen verandering in de P_H kan optreden.

Zooals mij bij controle bleek, kan de P_H waarde van de buffer dan als de juiste worden aangenomen. Na de menging wordt al of niet gedurende tien minuten stikstof doorgeleid en de nagenoeg gevulde buis met een gummi-kap gesloten. Voor zeer lange tijden werden de buizen dichtgesmolten. In fig. 3 en 4 zijn de gebruikte buizen, staande in een bekersglas, afgebeeld. De meeste proeven zijn uitgevoerd met stikstofvulling. Het voordeel van fosphaatbuffers is, dat door eventueele vorming van geringe hoeveelheden zuur, de P_H zich niet of zeer weinig wijzigt, terwijl deze buffers zelf niet absorberen.

Door te werken in zeer verdunde oplossingen en de concentratieveranderingen binnen enge grenzen te houden, zullen eventueele afwijkingen van de wet van Beer hier practisch geen rol kunnen spelen. Bovendien is de fout, die een noodzakelijk gevolg is van de vrij snelle

GLYCOLALDEHYDE

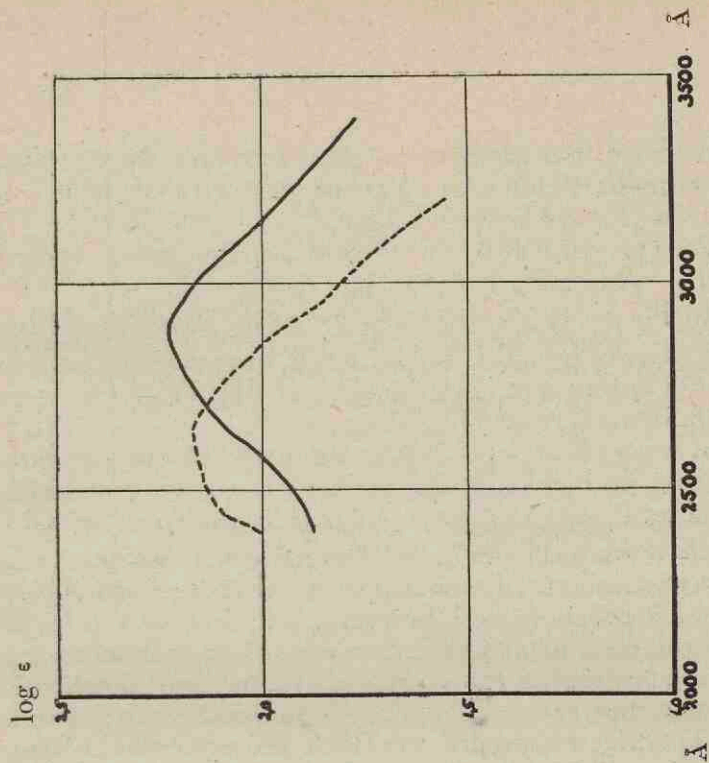


Fig. 15. $P_H = 11.8$, $40^\circ C$.
 — na 72 uur. --- na 72 uur geneutraliseerd.

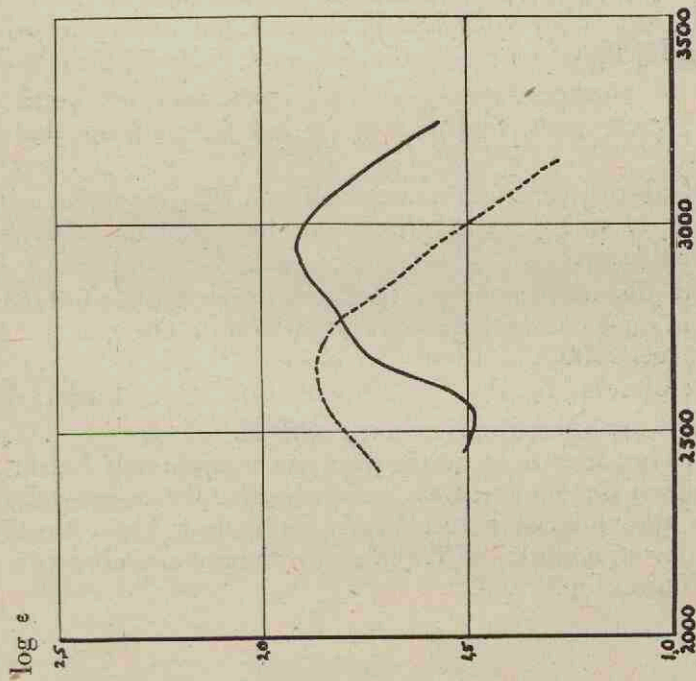


Fig. 14. $P_H = 11.8$, $20^\circ C$.
 — na 72 uur. --- na 72 uur geneutraliseerd.

verandering der absorptie in alkalische oplossingen groter dan die, welke men op grond van een afwijking van genoemde wet kan verwachten.

Voor glycolaldehyde werden de bepalingen uitgevoerd bij $P_H = 11$ en $P_H = 11,8$.

Bij $P_H = 11,8$ werd de omzetting na verschillende tijden, zoowel bij 20°C als bij 40°C nagegaan. Het resultaat is opgenomen in de tabellen II, III, IV, V en VI en in de figuren 12 en 13.

In eenige gevallen werd na de inwerking van de buffer met de berekende hoeveelheid zoutzuur geneutraliseerd tot $P_H = 6-7$, en opnieuw de absorptie bepaald. Na de toevoeging van het zoutzuur werd gewacht tot een evenwichtstoestand was ingetreden. Dit bleek na 20-30 min. het geval te zijn. De mogelijkheid bestond, dat bij de neutralisatie, die niet op een indicator kon geschieden een zwak zure reactie zou optreden. Het na neutralisatie gevonden spectrum zou dan door de inwerking van het zuur op het niet omgezette oxyaldehyde veroorzaakt kunnen zijn. Bij één der onderzochte stoffen (glycerinealdehyde, zie Tabel V. 3) heb ik daarom het absorptiespectrum bij $P_H = 1,4$ na 40 min. bepaald. Zelfs bij deze zure reactie, sterker dan bij het onderzoek kon voorkomen, deed zich geen verandering in het absorptiespectrum voor.

De absorptiecurven na neutralisatie zijn opgenomen in de fig. 14 en 15, gecombineerd met het spectrum vóór de neutralisatie.

Uit alle waarnemingen blijkt, dat zich bij 20°C langzaam, bij 40°C veel sneller, een maximum ontwikkelt bij ongeveer 3000 \AA .

De opname bij $P_H = 11$ heeft hetzelfde resultaat; de sterkte der absorptie is echter geringer.

Dat het hier de vorming van een nieuwe stof betreft, bewijzen de opnamen na neutralisatie. De oorspronkelijke absorptiecurve van het glycolaldehyde keert hierbij niet terug, maar er blijft een stof over met een absorptiemaximum bij 2650 \AA .

Fischer en Landsteiner¹⁾ verkregen uit glycolaldehyde na 15 uur staan met 1 % NaOH bij 0° C een product, dat Fehling's proefvocht in de koude slechts weinig reduceerde en dat met behulp van het osazon als tetrose kon worden geïdentificeerd.

Fenton en Jackson²⁾ vinden na 20 uur met 1 % NaOH bij kamertemp. geen reductie meer in de koude en geen reactie van Schiff. Het door hen bereide osazon heeft de eigenschappen van β -acrosazon, dat door Fischer en Tafel als osazon uit het condensatieproduct van glycerose met NaOH was verkregen.

De door genoemde onderzoekers verkregen resultaten wijzen ongetwijfeld op een aldolcondensatie van het glycolaldehyde, waarbij het voor dit onderzoek van weinig belang is of een tetrose, dan wel een hexose wordt gevormd. Noch bij tetrosen, noch bij hexosen is een absorptieband bij 3000 Å te verwachten, terwijl de na neutralisatie te voorschijn tredende absorptieband bij 2650 Å te sterk is, om deze aan een vrije aldehydegroep van deze suikers toe te kunnen schrijven.

Evenmin is het waarschijnlijk, dat een uit het glycolaldehyde door afsplitsing van één of meer atomen ontstaande stof, dit spectrum zou veroorzaken.

Daar uit het volgende onderzoek blijkt, dat hexosen in veel langzamer tempo tot het ontstaan van deze absorptiespectra aanleiding geven, lijkt het mij aannemelijk, het gevormde maximum bij 3000 Å aan een uit de tetrose ontstaan product toe te schrijven.

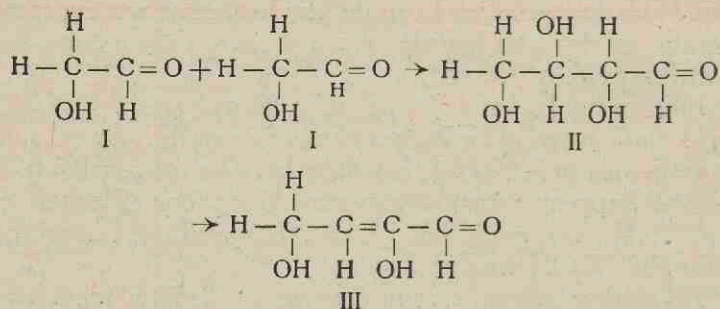
Het is bekend, dat aldolen in sterke mate de neiging vertoonen om een molecule water af te splitsen van het α - en β -C-atoom (synthese van onverzadigde aldehyden). Deze waterafplitsing vindt reeds tijdens de aldolcondensatie plaats en wordt door temperatuursverhoging bevorderd.

In zijn meest eenvoudigen vorm zou de condensatie dus volgens het onderstaande schema kunnen verlopen. Het

1) Fischer en Landsteiner. Ber. 25. 2519 (1892).

2) Fenton en Jackson. Chem. News. 80. 177 (1899).

is echter zeer goed mogelijk en ook waarschijnlijk, dat meer moleculen aan de reactie deelnemen.



Van een verbinding als III is een absorptie als verkregen bij het glycolaldehyde te verwachten, acroleïne heeft een maximum bij 3125 Å, crotonaldehyde bij 3200 Å (in alcohol, zie fig. 11).

Bij neutralisatie zal uit deze verbinding, die als de enolvorm van een keto-aldehyde op te vatten is, de keto-vorm ontstaan, die analoog aan andere stoffen met twee CO-groepen een absorptieband bij 2600—2700 Å zal moeten vertoonen.¹⁾ Ook aan dezen eisch voldoet de uit het glycolaldehyde gevormde stof.

Het is ook mogelijk, het verloop dezer condensatie voor te stellen door aan te nemen, dat een stof van de samenstelling als III ontstaat door de verbinding van twee moleculen glycolaldehyde in den enolvorm onder uittreding van water. Daar bij iedere aldolcondensatie voor één der beide reagerende moleculen de enolvorm wordt aangenomen²⁾, zou bij een hogere concentratie aan enolvorm deze reactie zeer goed mogelijk kunnen zijn. Een voorafgaande vorming van tetrose zou dan niet noodzakelijk zijn, maar beide reacties konden naast elkaar plaats vinden.

Hoe het zij, de vorming van een stof als III, zij het wellicht met meer C-atomen, geeft een verklaring van de bij het spectrografisch onderzoek waargenomen feiten.

¹⁾ Zie bl. 34 (Hoofdstuk III).

²⁾ Tschelinzew. *Ber.* 67. 1341 (1934).
Scheibler. *Ber.* 67. 1341 (1934).

GLYCOLALDEHYDE

TABEL I.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 77/2	fig. 12	pl. 85/5	fig. 12	pl. 80/1	fig. 12	pl. 82/4	fig. 12
	10 min 20° C P _H = 7		40 min 20° C P _H = 7		6 h 20° C P _H = 7		7½ h 40° C P _H = 7	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	1,161	14,5	0,955	9,0	0,983	9,6	0,921	8,3
2300	1,011	10,3	0,906	8,1	0,910	8,1	0,917	8,3
2350	0,912	8,2	0,850	7,1	0,877	7,5	0,852	7,1
2400	0,855	7,2	0,815	6,5	0,833	6,8	0,826	6,7
2450	0,816	6,5	0,797	6,3	0,807	6,4	0,795	6,2
2500	0,802	6,3	0,782	6,1	0,794	6,2	0,770	5,9
2550	0,786	6,1	0,746	5,6	0,736	5,4	0,750	5,6
2600	0,786	6,1	0,741	5,5	0,740	5,5	0,735	5,4
2650	0,781	6,0	0,732	5,4	0,802	6,3	0,720	5,2
2700	0,785	6,1	0,734	5,4	0,763	5,8	0,754	5,7
2750	0,775	6,0	0,788	6,1	0,780	6,0	0,765	5,8
2800	0,750	5,6	0,741	5,5	0,722	5,3	0,732	5,4
2850	0,724	5,3	0,759	5,7	0,720	5,2	0,719	5,2
2900	0,696	5,0	0,712	5,2	0,698	5,0	0,712	5,2
2950	0,659	4,6	0,625	4,2	0,637	4,3	0,625	4,2
3000	0,546	3,5	0,593	3,9	0,588	3,9	0,621	4,2
3050	0,491	3,1	0,563	3,7	0,533	3,4	0,604	4,0
3100	0,443	2,8	0,518	3,3	0,516	3,3	0,548	3,5
3150	0,376	2,4	—	—	—	—	—	—
3200	0,275	1,9	—	—	—	—	—	—
3250	0,204	1,6	—	—	—	—	—	—
3300	0,135	1,4	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

GLYCOLALDEHYDE

TABEL II.

Golf- lengte in Å.	1.		2.		3.		4.	
	pl. 77/4 fig. 12		pl. 81/3 fig. 12		pl. 81/2 fig. 12		pl. 79/5 fig. 12	
	5 min 20° C P _H = 11,8		1 h 20° C P _H = 11,8		2 h 20° C P _H = 11,8		3 1/2 h 20° C P _H = 11,8	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	1,247	17,7	—	—
2350	—	—	—	—	1,064	11,6	—	—
2400	—	—	—	—	1,053	11,3	—	—
2450	—	—	—	—	1,038	10,9	1,158	14,4
2500	—	—	0,888	7,7	1,029	10,7	1,107	12,8
2550	—	—	0,866	7,3	0,972	9,4	—	—
2600	0,785	6,1	0,857	7,2	0,919	8,5	1,045	11,1
2650	0,833	6,8	0,833	6,8	0,996	9,9	1,079	12,0
2700	0,845	7,0	0,845	7,0	1,006	10,1	1,130	13,5
2750	0,862	7,3	0,859	7,2	1,006	10,1	1,198	15,8
2800	0,811	6,5	0,854	7,1	0,994	9,9	1,243	17,5
2850	0,836	6,9	0,884	7,7	0,994	9,9	1,286	19,3
2900	0,800	6,3	0,872	7,4	1,007	10,1	1,335	21,6
2950	0,758	5,7	0,859	7,2	1,016	10,4	1,361	23,0
3000	0,698	5,0	0,847	7,0	1,007	10,1	1,369	23,4
3050	0,688	4,9	0,793	6,2	0,982	9,6	1,331	21,4
3100	0,627	4,2	0,774	5,9	0,929	8,5	1,286	19,3
3150	0,539	3,5	0,725	5,3	0,864	7,3	1,228	16,9
3200	0,489	3,1	0,666	4,6	0,807	6,4	1,142	13,9
3250	—	—	0,633	4,3	0,794	6,2	1,050	10,1
3300	—	—	0,568	3,7	0,767	5,9	0,948	8,9
3350	—	—	—	—	0,697	5,0	0,860	7,3
3400	—	—	—	—	—	—	0,800	6,3
3450	—	—	—	—	—	—	0,670	4,7
3500	—	—	—	—	—	—	0,626	4,2

GLYCOLALDEHYDE

TABEL III.

	1		2		3		4	
	pl. 122/1 fig. 12		pl. 126/4 fig. 12		pl. 122/2 - 3 fig. 14		pl. 126/5 fig. 14	
Golf- lengte in Å	72 h 20° C P _H = 11,8		72 h 20° C P _H = 11,8		72 h 20° C P _H = 11,8 g _{neutr.}		72 h 20° C P _H = 11,8 g _{neutr.}	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	—	—
2350	—	—	—	—	—	—	—	—
2400	—	—	—	—	—	—	1,725	53,1
2450	—	—	1,513	32,6	—	—	1,762	57,8
2500	—	—	1,513	32,6	—	—	1,812	64,9
2550	—	—	1,480	30,2	1,761	57,7	1,851	71,0
2600	—	—	1,561	36,4	1,782	60,5	1,834	68,2
2650	—	—	1,709	51,2	1,814	65,2	1,860	72,5
2700	—	—	1,778	60,0	1,772	59,2	1,849	70,6
2750	1,765	58,2	1,795	62,4	—	—	1,823	66,5
2800	1,782	60,5	1,827	67,1	—	—	1,730	53,7
2850	1,827	67,1	1,879	75,7	—	—	1,677	47,5
2900	1,866	73,5	1,891	77,8	—	—	1,621	41,8
2950	1,866	73,5	1,914	82,0	—	—	1,546	35,2
3000	1,839	69,0	1,893	78,2	—	—	1,466	29,2
3050	1,804	63,7	1,856	71,8	—	—	1,410	25,7
3100	—	—	1,785	61,0	—	—	—	—
3150	—	—	1,715	51,9	—	—	1,284	19,2
3200	—	—	1,645	44,2	—	—	—	—
3250	—	—	—	—	—	—	—	—
3300	—	—	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

GLYCOLALDEHYDE

TABEL IV.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 84/1	fig. 13	pl. 84/2	fig. 13	pl. 84/3	fig. 13	pl. 84/4	fig. 13
	10 min $P_H = 11,8$	40° C	20 min $P_H = 11,8$	40° C	30 min $P_H = 11,8$	40° C	40 min $P_H = 11,8$	40° C
	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	1,321	20,9	1,445	27,9	—	—	—	—
2350	1,265	18,4	1,335	21,6	—	—	—	—
2400	1,196	15,7	1,265	18,3	1,387	24,4	1,502	31,8
2450	1,117	13,1	1,246	17,6	1,364	23,1	1,459	28,8
2500	1,097	12,5	1,204	16,0	1,320	20,9	1,473	29,7
2550	1,057	11,4	1,193	15,6	1,286	19,3	1,508	32,2
2600	1,072	11,8	1,215	16,4	1,340	21,9	1,532	34,0
2650	1,111	12,9	1,332	21,5	1,447	28,0	1,680	47,9
2700	1,140	13,8	1,393	24,7	1,587	38,6	1,785	61,0
2750	1,210	16,2	1,459	28,8	1,638	43,5	1,869	74,0
2800	1,280	19,1	1,519	33,0	1,757	57,2	1,987	97,1
2850	1,294	19,7	1,589	38,8	1,811	64,7	2,072	118
2900	1,308	20,3	1,618	41,5	1,883	76,4	2,157	144
2950	1,321	20,9	1,638	43,5	1,919	83,0	2,196	157
3000	1,372	23,5	1,650	44,7	1,933	85,7	2,229	169
3050	1,372	23,5	1,638	43,5	1,943	87,7	2,215	164
3100	1,294	19,7	1,598	39,6	1,886	76,9	2,169	148
3150	1,195	15,7	1,537	34,4	1,814	65,2	2,143	139
3200	1,115	13,0	1,479	30,1	1,715	51,9	2,051	112
3250	—	—	1,360	22,9	1,618	41,5	1,923	83,8
3300	—	—	1,240	17,4	1,507	32,1	1,763	57,9
3350	—	—	1,044	11,1	1,397	24,9	1,614	41,1
3400	—	—	—	—	1,347	22,2	1,492	31,0

GLYCOLALDEHYDE

TABEL V.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 85/4	fig. 13	pl. 85/1	fig. 13	pl. 127/1 en 2	fig. 13	pl. 98/2	fig. 13
	2 h	40° C	3 h	40° C	7 1/2 h	40° C	120 h	40° C
	P _H = 11,8		P _H = 11,8		P _H = 11,8		P _H = 11,8	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	1,691	49,1	1,819	65,9	—	—	2,189	155
2350	1,683	48,2	1,813	65,0	—	—	2,135	136
2400	1,642	43,8	1,808	64,3	1,854	71,4	2,157	144
2450	1,653	45,0	1,806	64,0	1,829	67,5	2,167	147
2500	1,662	45,9	1,832	67,9	1,890	77,6	2,171	148
2550	1,737	54,6	1,931	85,3	1,963	91,8	2,204	160
2600	1,833	68,0	1,961	91,4	2,034	108	2,235	172
2650	1,957	90,6	2,050	112	2,114	130	2,317	207
2700	2,034	108	2,158	144	2,190	155	2,403	253
2750	2,100	126	2,234	171	2,263	183	2,434	272
2800	2,208	161	2,305	202	2,348	223	2,465	292
2850	2,268	185	2,387	244	2,412	258	2,509	323
2900	2,325	211	2,440	275	2,472	296	2,492	310
2950	2,355	226	2,470	295	2,505	320	2,501	317
3000	2,368	233	2,488	308	2,518	330	2,452	283
3050	2,343	220	2,480	302	2,496	313	2,340	219
3100	2,315	207	2,468	294	2,470	295	2,303	201
3150	2,252	179	2,422	264	2,432	270	2,228	169
3200	2,145	140	2,357	228	2,368	233	2,160	145
3250	2,051	112	2,238	173	2,289	195	2,107	128
3300	1,948	88,7	2,125	133	2,197	157	2,059	115
3350	1,801	63,3	1,984	96,4	2,041	101	2,003	101
3400	1,643	43,9	1,823	66,5	1,910	81,3	—	—
3450	—	—	—	—	1,805	63,8	—	—
3500	1,452	28,3	1,595	39,4	1,673	47,1	—	—
3550	—	—	—	—	1,615	41,2	—	—
3600	1,328	21,3	1,423	26,5	—	—	—	—

GLYCOLALDEHYDE

TABEL VI

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 99/3		pl. 126/2 fig. 15		pl. 126/3 fig. 15		pl. 123/1 fig. 12	
	168 h $P_H = 11,8$	40° C	72 h $P_H = 11,8$	40° C	72 h $P_H = 11,8$ geneutr.	40° C	72 h $P_H = 11,0$	20° C
	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	2,228	169	—	—	—	—	—	—
2350	2,204	160	—	—	—	—	—	—
2400	2,201	159	1,873	74,6	2,029	107	1,361	23,0
2450	2,182	152	1,897	78,9	2,100	126	1,358	22,8
2500	2,201	159	1,912	81,7	2,140	138	1,373	23,6
2550	2,231	171	1,992	98,1	2,152	142	1,381	24,0
2600	2,264	184	2,058	115	2,164	146	1,406	25,5
2650	2,328	213	2,135	136	2,173	149	1,517	32,9
2700	2,389	245	2,146	140	2,134	136	1,591	39,0
2750	2,455	285	2,162	145	2,104	127	1,632	42,9
2800	2,474	298	2,179	151	2,047	111	1,665	46,2
2850	2,482	303	2,206	161	2,002	100	1,693	49,3
2900	2,486	306	2,232	171	1,934	85,9	1,730	53,7
2950	2,465	292	2,200	158	1,845	70,0	1,741	55,1
3000	2,457	286	2,161	145	1,772	59,2	1,729	53,6
3050	2,390	245	2,114	130	1,762	57,8	1,669	46,7
3100	2,303	201	2,067	117	1,698	49,9	1,604	40,2
3150	2,224	167	1,994	98,6	1,624	42,1	1,551	35,6
3200	2,162	145	1,970	93,3	1,557	36,1	1,482	30,3
3250	2,107	128	1,914	82,0	—	—	1,417	26,1
3300	2,059	115	1,859	72,3	—	—	1,351	22,4
3350	1,986	96,8	1,818	65,8	—	—	1,265	18,4
3400	1,950	89,1	1,769	58,7	—	—	1,186	15,3

HOOFDSTUK V.

GLYCERINEALDEHYDE.



Bereiding.

Het voor het onderzoek gebruikte preparaat werd bereid volgens Wohl ¹⁾, rekening houdende met de aanwijzingen van Witzemann en medewerkers. ²⁾

Absolute alcohol wordt bij 0° met zoutzuurgas verzadigd en onder roeren langzaam met acroleïne gemengd. Het gevormde β -chlorpropionaldehyde wordt in vacuo gedestilleerd. Met behulp van zuiver KOH wordt door verhitting op 210° C. het acroleïneacetaal verkregen, dat uit het reactiemengsel direct afdestilleert. Na zuivering door destilleeren wordt het acroleïneacetaal door KMnO₄ geoxydeerd tot glycerinealdehydeacetaal. Deze oxydatie wordt sterk beïnvloed door de temperatuur, de beste opbrengst wordt bij 5° C. verkregen. Het acetaal wordt met K₂CO₃ afgescheiden en gefractionneerd. Het zoo verkregen zuivere glycerinealdehydeacetaal wordt door verdund H₂SO₄ ontleed, een kleine hoeveelheid ijsazijn toegevoegd en met Ba(OH)₂ geneutraliseerd. Het filtraat wordt bij 10 mm. ingedampt en door toevoeging van abs. alcohol tot kristallisatie gebracht.

Eigenschappen.

Het preparaat had een smeltpunt van 140° C. en reduceerde het reagens van Fehling en van Luff in de koude. Het gaf de reacties van Denigès, Dische en Robbins en Eggrive, welke voor glycerinealdehyde, dioxyaceton en methylglyoxaal gemeenschappelijk zijn. Bovendien gaf het de voor glycerinealdehyde specifieke reactie van Wohl en Neuberg. (Zie Schoorl. Org. Analyse II bl. 178—180).

¹⁾ Wohl. Ber. 31. 1799 (1898). Wohl en Neuberg. Ber. 33. 3103 (1900).

²⁾ Witzemann. Org. Syntheses XI. 26.1, 50, 52 (1931).

Het absorptiespectrum in neutraal milieu.

Herold ¹⁾ beschrijft het absorptiespectrum van glycerinaldehyde als continu, evenals Niederhoff blijktens een publicatie van Fischer. ²⁾ Bij geen van beide auteurs zijn gegevens voor een absorptiecurve te vinden. Zelf bepaalde ik de absorptie van een $\frac{1}{20}$ molair oplossing in water. De verkregen waarden voor ϵ waren echter door de geringe concentratie der oplossing niet voldoende nauwkeurig om een curve op te stellen. Wel is, uitgaande van de absorptie der carbonylgroep in aceton, te berekenen, dat geen aldehydevorm in een concentratie van meer dan 1 % van het totale glycerinaldehydegehalte voorkomt. Deze concentratie neemt ook na lang staan bij 20° C niet toe.

Onderstaande cijfers geven het verloop van het moleculairgewicht in water. ³⁾

moleculair gewicht	1 uur na oplossen	164.
24	„ „ „	102.
48	„ „ „	102.
theoretisch: monomere vorm		90.

Door Fischer en Baer ⁴⁾ wordt een uitvoerig bewijs geleverd voor het voorkomen van een dioxaanring in het dimere methylecycloacetaal van glycerinaldehyde. Strikt genomen geldt dit bewijs alleen voor het acetaal; ook andere opvattingen voor het ontstaan van een dimere verbinding zijn mogelijk, en ik acht het daarom beter de structuur dezer verbinding buiten beschouwing te laten. In het hoofdstuk glycolaldehyde is deze zelfde kwestie trouwens reeds behandeld. In water ontstaat uit den dimeren vorm een monomeer glycerinaldehyde, dat waarschijnlijk gehydrateerd is, waardoor het uitblijven van een absorptieverandering verklaard kan worden.

Fischer en Baer ⁵⁾ verkiezen voor het monomere glyce-

¹⁾ Herold. Z. physik. Chem. (B). 16. 215 (1932).

²⁾ Fischer. Z. angew. Chem. 44. 187 (1931).

³⁾ Wohl. Ber. 51. 1799 (1898).

⁴⁾ Fischer en Baer. Ber. 65. 1744 (1930).

⁵⁾ Fischer en Baer. Ber. 60. 479 (1927); zie ook Bergmann en Miekley. Ber. 54. 2150 (1921) en Bergmann en Ludewig. A. 456. 175 (1925).

rinealdehyde een formule met een oxymethyleenring 1,2 op de volgende gronden:

- 1°. de onmogelijkheid een acetonverbinding te maken;
- 2°. de moeilijke additie van HCN.¹⁾
- 3°. het indifferente gedrag van het dimere acetaat tegenover phenylhydrazine.

Wat 1° betreft, Fischer en Baer hebben zelf, zij het na eenige moeite²⁾ de acetonverbinding bereid.

De additie van HCN zal ook bij een gehydrateerde verbinding mogelijk bezwaarlijker verlopen, terwijl het gedrag van het dimere acetaat m.i. niet als bewijs voor de structuur van den monomeren vorm kan gelden.

Het absorptiespectrum in alkalisch milieu.

De oplossing van glycerinealdehyde werd op dezelfde wijze als bij glycolaldehyde gemengd met buffers van verschillende waterstofionenconcentratie. De P_H dezer oplossingen varieerde van 9,2—11,8, terwijl de tijd der inwerking liep van 10 min. tot 7 dagen. Eén serie proeven werd bij 20° C., de tweede bij 40° C. gedaan. De proeven werden overigens geheel analoog aan de bij glycolaldehyde beschrevene uitgevoerd.

In verscheidene gevallen werd het absorptiespectrum tevens na neutralisatie van het reactiemengsel bepaald.

Het hoofdonderzoek vond weer bij $P_H = 11,8$ plaats, tabel I en II bevatten de verkregen uitkomsten bij 20°, welke in fig. 16 tot absorptiecurves zijn vereenigd. Er vormt zich een stof met een maximum bij 2950 Å, welke vorming sneller verloopt dan bij glycolaldehyde. De geheele omzetting is in ongeveer 5 uur voltooid, bij langere inwerking verschuift het maximum langzaam naar 2850 Å.

Bij 40° (tabel IV en V, fig. 17) ontstaat hetzelfde maximum, maar het wordt veel sneller bereikt en ligt hoger (ongeveer 50 % van ϵ). Ook nu heeft langere inwerking een verschuiving van het maximum naar lagere golflengten tengevolge. De top is echter veel minder gepro-
nonceerd.

¹⁾ Wohl en Momber. Ber. 50. 455 (1917).

²⁾ Fischer en Baer. Ber. 65. 1749 (1930).

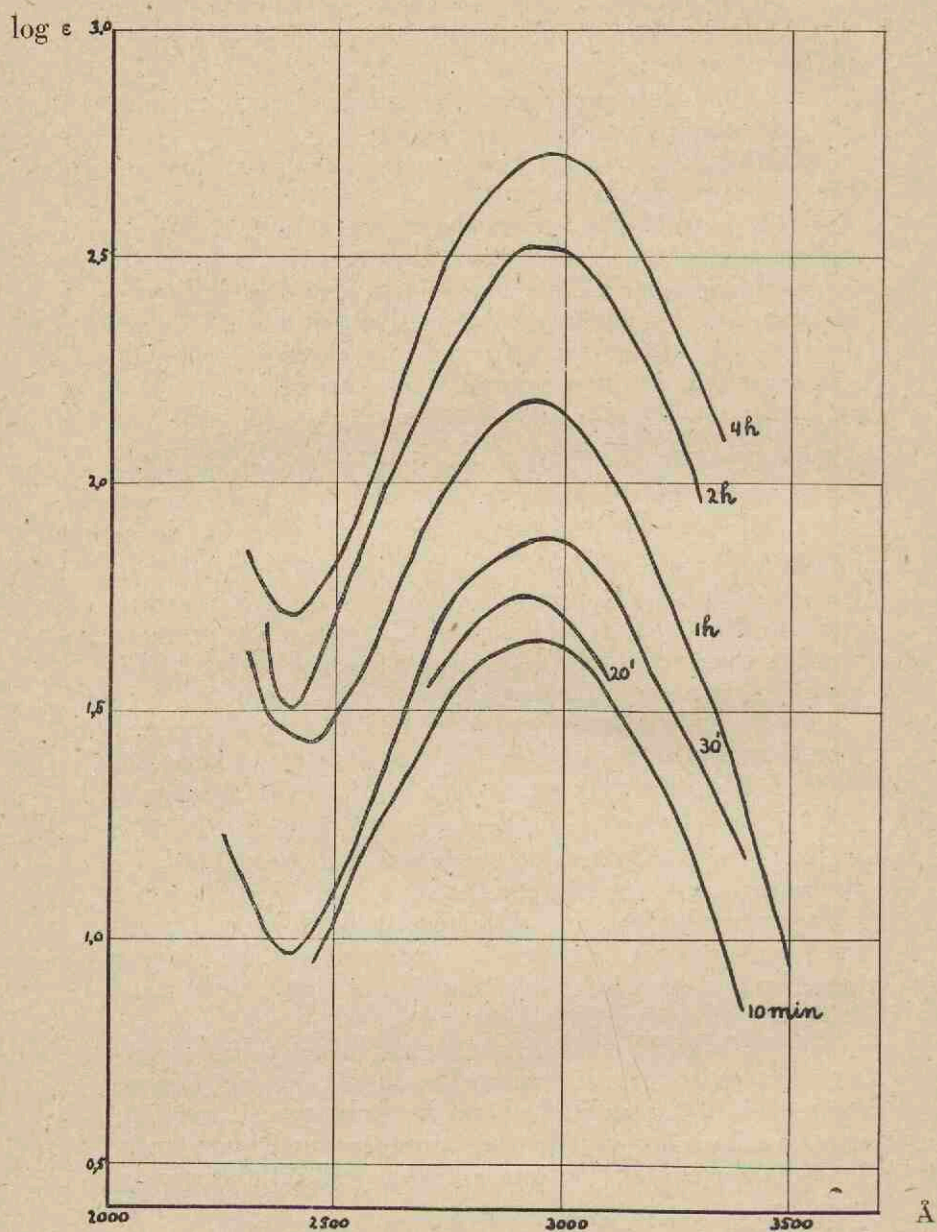


Fig. 16. Glycerinaldehyde na verschillende tijden
 bij $P_H = 11,8$ en $20^\circ C$

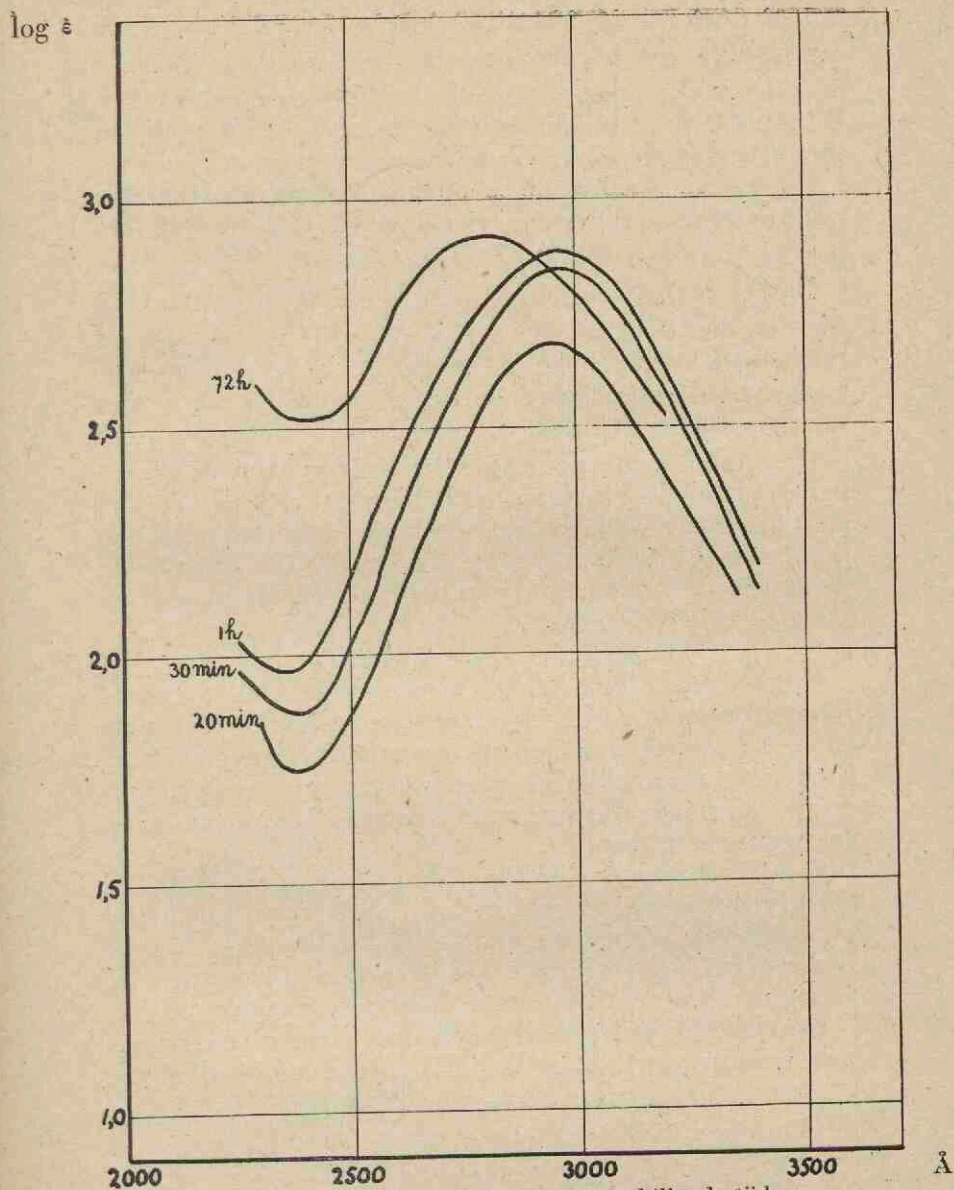


Fig. 17. Glycerinealdehyde na verschillende tijden
 bij $P_H = 11,8$ en $40^\circ C$

Dat deze zelfde omzetting ook bij lagere P_H 's plaats vindt, blijkt uit de proeven uitgevoerd bij $P_H = 9,2$ en $10,2$. Deze zijn opgenomen in tabel V, 4 en tabel VI. Fig. 18 geeft een overzicht van de uitkomsten. Vergelijken met glycolaldehyde is ook nu nog de reactie vrij snel.

Bij glycerinealdehyde is de hoeveelheid van het gevormde reactieproduct na vier dagen bij $P_H = 10,2$ ongeveer $\frac{2}{3}$ van die bij $P_H = 11,8$.

Bij $P_H = 9,2$ werd slechts één bepaling uitgevoerd, en wel met het doel, na te gaan of dezelfde reactie ook nu nog plaats vond. Dit is inderdaad het geval; de concentratie van de absorberende stof is na 24 uur 5,6% van die bij $P_H = 11,8$.

De opnamen na neutralisatie, weergegeven in de tabellen III en V, 2 leveren het bewijs, dat zich een andere stof uit het glycerinealdehyde heeft gevormd met een maximum bij 2650 Å. In de figuren 19 t.m. 23 zijn de absorptiecurves naast die van het reactiemengsel vóór de neutralisatie opgenomen.

Fischer en Tafel¹⁾ hebben reeds vastgesteld, dat acroleïne-dibromide onder inwerking van alkaliën langzaam in een mengsel van suikers overgaat. Deze omzetting vindt zeer waarschijnlijk over glycerinealdehyde plaats, zoodat hiermede dus de eerste condensatie van een triose tot hexose werd bereikt.

Spoedig hierna deelen dezelfde auteurs mede²⁾, dat zij uit glycerose, een door oxydatie van glycerine bereid mengsel van triosen en andere verbindingen, eveneens hexosen hebben verkregen. Via de osazonen werd de aanwezigheid van dl-fructose en dl-sorbose aangetoond.^{2) 3)}

Dezelfde suikers werden ook door Fischer en Baer⁴⁾ met behulp van $\frac{1}{1000}$ n $Ba(OH)_2$ uit glycerinealdehyde

1) Fischer en Tafel. Ber. 20. 1095, 2566 (1887).

2) Fischer en Tafel. Ber. 20. 3584 (1887). 23. 570 (1890).

Fischer en Pashmore. Ber. 21. 989 (1888).

3) Schmitz. Ber. 46. 2527 (1915).

Küster en Schoder. Z. physiol. Chem. 141. 110 (1924).

4) Fischer en Baer. Helv. Chim. Acta 19. 519 (1956).

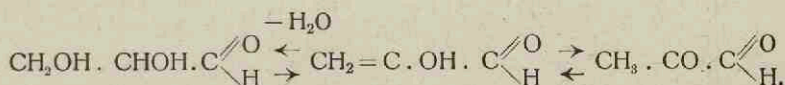
en dioxyaceton verkregen. Door deze schrijvers wordt speciaal de aandacht gevestigd op de versnelling der aldolcondensatie door de invoering van een OH-groep in het aan de condensatie deelnemende aldehyde,¹⁾ indien deze zich aan het α -C-atoom bevindt.

Dat de volgens genoemde schrijvers ontstaande hexosen verantwoordelijk zouden zijn voor het ontstaan der sterke absorptie bij de door mij uitgevoerde proeven, is praktisch uitgesloten. Wel geven hexosen bij 20° C en $P_H = 11,8$ na langen tijd een absorptieband bij 2950 Å, bij $P_H = 9,2$ en 20° C (zie fig. 18) is dit zeker niet het geval.

In lateren tijd is deze kwestie uitvoerig door Evans c.s.⁴⁾ bestudeerd, waarbij de inwerking van KOH bij aanwezigheid van phenylhydrazine werd onderzocht. Ook hierbij bleek de vorming van methylglyoxaal.

Deze stof zou uit glycerinealdehyde kunnen ontstaan door eerst de vorming van methylglyoxaalenol aan te nemen. Van deze stof zijn door Fischer, Baer en Feldmann⁵⁾ derivaten bereid, bovendien is een waterafsplitting aan het α en β -C-atoom, evenals bij aldol (zie ook Hoofdstuk Glycolaldehyde, blz. 43) te verwachten.

Uit het methylglyoxaalenol kan dan gemakkelijk methylglyoxaal ontstaan.



Bernhauer en Görlich⁶⁾ maakten aannemelijk, dat deze reactie omkeerbaar is, daar bij de inwerking van CaCO_3 op methylglyoxaal weer triosen worden gevormd.

Nu doet zich dus de vraag voor, of de sterke absorptie

¹⁾ Fischer en Baer. *Helv. Chim. Acta* 20. 1213 (1937).

²⁾ Wohl. *Biochem. Z.* 5. 56 (1907).

³⁾ Neuberg en Oertel. *Biochem. Z.* 55. 495 (1913).

Neuberg en Rewald. *Id.* 71. 144 (1915).

⁴⁾ Evans en Hass. *J. Am. Chem. Soc.* 48. 2705 (1926).

Evans en Cornwailthe. *Id.* 50. 486 (1928).

⁵⁾ Fischer, Baer en Feldmann. *Ber.* 63. 1752 (1930).

⁶⁾ Bernhauer en Görlich. *Biochem. Z.* 212. 452 (1929).

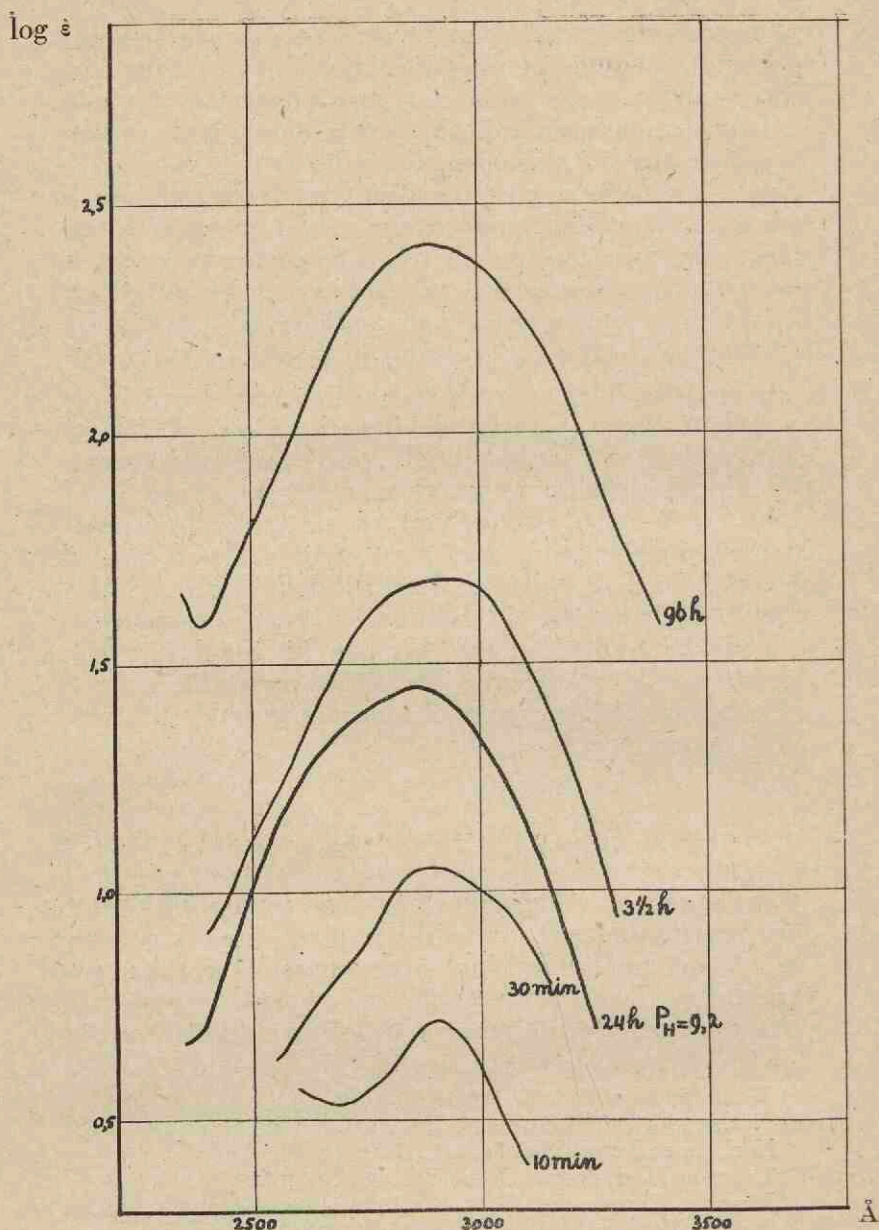


Fig. 18. Glycerinealdehyde na verschillende tijden bij $P_H = 10.2$ en 20°C en na 24 uur bij $P_H = 9.2$ en 20°C

bij 2950 Å op rekening van methylglyoxaal of methylglyoxaalenol gebracht mag worden.

Het absorptiespectrum van methylglyoxaal in zure, zoowel als alkalische oplossing is onderzocht door Neuberger en Schou¹⁾, Marchlewski, Pizlo en Urbanczyk²⁾ en Nodzu en Goto³⁾. Tusschen deze onderzoekers bestaat een verschil van meening betreffende de ligging van het maximum, dat, bij overzien der publicaties, terug te brengen is op een verschil in bereiding van het preparaat.

Maakt men methylglyoxaal door destillatie van alkalische glucose-oplossingen, dan wordt een maximum in de overgedestilleerde oplossing bij 2640—2680 Å gevonden. Wordt het methylglyoxaal bereid door oxydatie van glycerine⁴⁾ of door behandeling van dioxyaceton met P₂O₅⁵⁾, dan ligt het maximum bij 2780 Å. Nodzu en Goto maken aannemelijk, dat het laatste het juiste is, door aan te toonen, dat de stof in het alkalisch destillaat van glucose geen methylglyoxaal, doch acetol is.

Alle onderzoekers komen in zooverre met elkaar overeen, dat ϵ , al is de ligging van het maximum verschillend, kleiner dan 80 is. Wordt de oplossing alkalisch gemaakt, dan verschuift het maximum naar 2870 Å en wordt $\epsilon = 200$. (bij P_H = 11.—, 80 uur).

Vergelijken we nu deze uitkomsten met de resultaten, bij glycerinealdehyde verkregen, dan blijkt, dat de hieruit gevormde stof, *niet* het methylglyoxaal zelf kan zijn. Immers, het maximum bij de inwerking van alkaliën op glycerinealdehyde ligt bij 2950 Å en is veel hoger. Evenmin kan het echter het methylglyoxaalenol zijn, want dit zou bij neutralisatie weer methylglyoxaal moeten leveren, waarvoor de door mij na neutralisatie gevonden ϵ te hoog is (bijv. 424 na 4 u 20° P_H = 11,8).

Er blijft echter een derde mogelijkheid, nl. dat het pri-

1) Neuberger en Schou. Biochem. Z. 191. 469 (1927).

2) Marchlewski, Pizlo en Urbanczyk. Biochem. Z. 264. 437 (1933).

3) Nodzu en Goto. Bull. Chem. Soc. Japan. 11. 381 (1936).

4) Neuberger en Hoffmann. Biochem. Z. 224. 491 (1930).

5) Fischer en Taube. Ber. 57. 1502 (1924).

GLYCERINEALDEHYDE

log ϵ

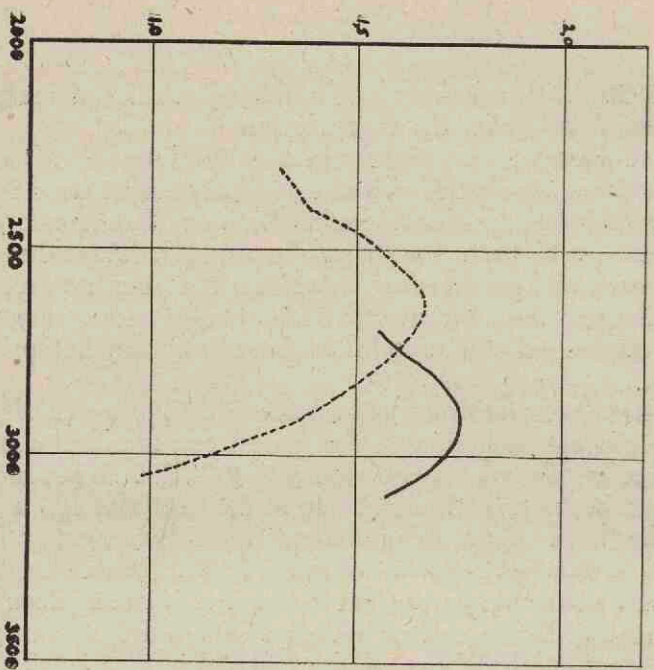


Fig. 19. — 20 min. $P_H = 11.8$. $20^\circ C$
 ---- idem na neutralisatie

log ϵ

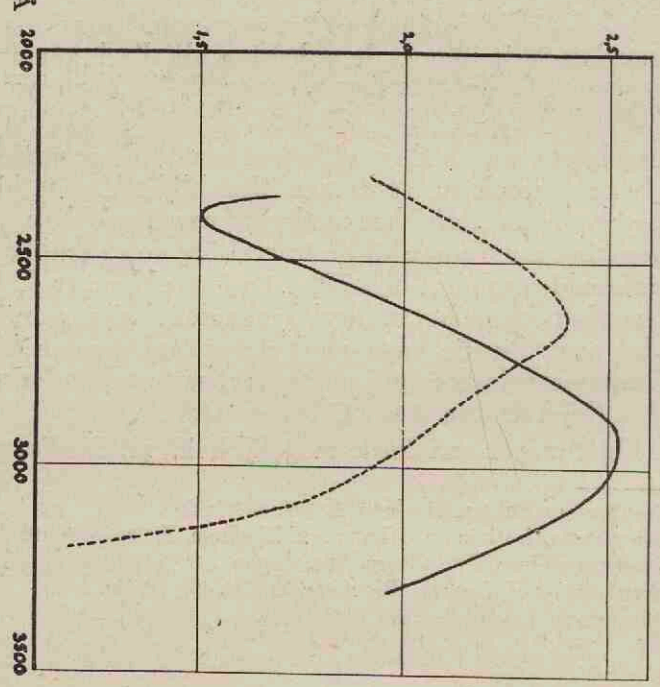


Fig. 20. — 2 uur. $P_H = 11.8$. $20^\circ C$
 ---- idem na neutralisatie

mair gevormde methylglyoxaal met zichzelf, met glycerinealdehyde, dioxyaceton of hun gemeenschappelijk enol condenseert tot een product, dat de gevonden eigenschappen heeft.

Alle proeven, waarbij het ontstaan van methylglyoxaal werd aangetoond, vonden plaats op zoodanige wijze, dat het gevormde methylglyoxaal direct aan het reactiemengsel werd onttrokken. Dit geschiedde door de isolatie als osazon of door destillatie. ^{1) 2)}

Löb ³⁾ vond reeds, dat in mengsels met alleen alkali, waarin dus geen mogelijkheid om zich aan het reactiemengsel te onttrekken bestaat, slechts weinig methylglyoxaal ontstaat.

Het is uit verscheidene publicaties komen vast te staan, dat het methylglyoxaal uit alkalische oplossingen verdwijnt en overgaat in melkzuur ⁴⁾, Aryama ⁵⁾ constateerde echter, dat deze vorming van melkzuur bij een P_H van 9—10,5 ver achterblijft bij een andere reactie, „waarbij het lot van het methylglyoxaal onbekend is”. Eerst boven $P_H = 12,5$ verloopt de omzetting in melkzuur bij benadering quantitatief.

Spoehr en Strain ⁶⁾ hebben zich het onbekende lot van het methylglyoxaal aangetrokken en getracht het reactieproduct te definieeren. Hun zeer uitgebreide proeven hadden slechts dit resultaat, dat ze een toeneming van het reductievermogen t.o.v. alkalische koperoplossingen constateerden met ongeveer 25 % van die van glucose, geen triosen konden aantonen, maar wel de aanwezigheid van een product, dat zeer veel jodoform leverde. Deze stof geeft een niet definieerbaar hydrazon of osazon met een moleculairgewicht van 500. Het feit, dat jo-

¹⁾ Evans, c.s. l.c.

²⁾ Fischler. *Z. physiol. Chem.* 157. (1925), 165. 53 (1927).

³⁾ Löb. *Biochem. Z.* 12. 96, 471 (1908).

⁴⁾ o.a. Denis. *J. Am. Chem. Soc.* 38. 561 (1907).

Bernhauer en Görlich. *Biochem. Z.* 212. 452 (1929).

⁵⁾ Aryama. *J. Biol. Chem.* 77. 395 (1928).

⁶⁾ Spoehr en Strain. *J. Biol. Chem.* 89. 503 (1930).

GLYCERINEALDEHYDE

62

log ϵ

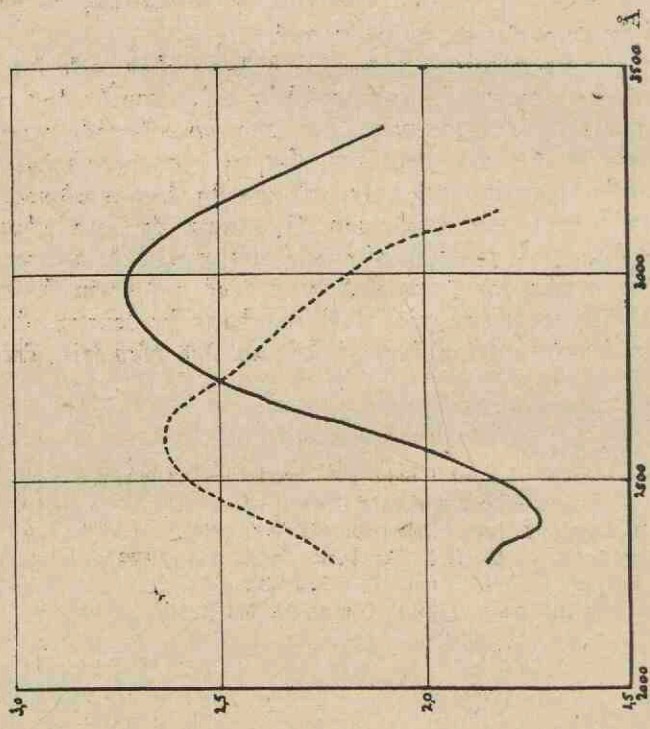


Fig. 21. — 4 uur. P_H = 11,8. 20° C
 idem na neutralisatie

log ϵ

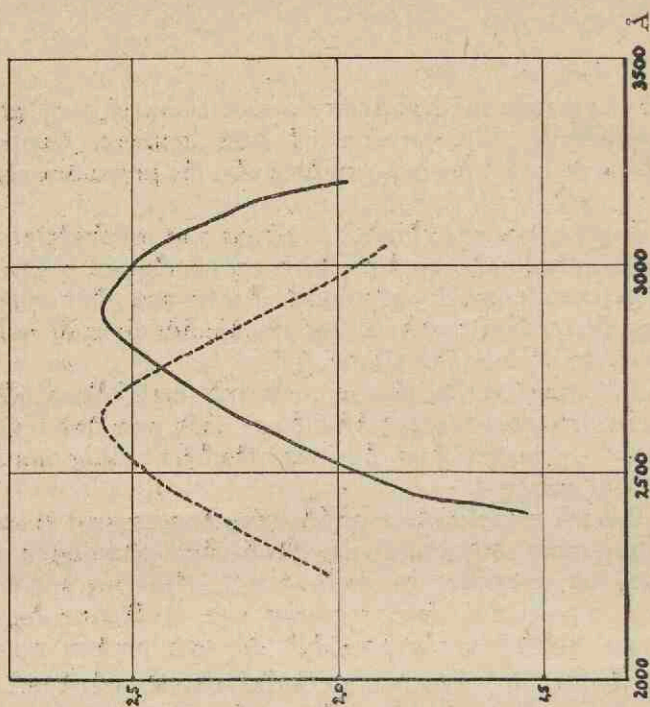
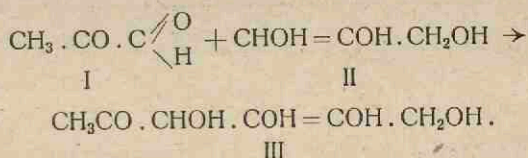


Fig. 22. — 96 uur. P_H = 11,8. 20° C
 idem na neutralisatie

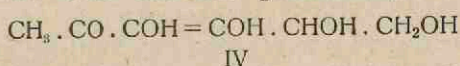
doform gevormd wordt, wijst op de aanwezigheid van een CH_3CO .— of CH_3CHOH .—groepeering. ¹⁾

Het resultaat door genoemde en nog andere onderzoekers verkregen, is niet bevreemdend, indien men bedenkt, dat een stof als methylglyoxaal met twee carbonylgroepen groote neiging tot aldolcondensatie zal hebben.

Zooals reeds werd opgemerkt, kan hierbij een molecule methylglyoxaal (I) zich verbinden met een tweede molecule methylglyoxaal; het is echter even goed mogelijk, dat een molecule glycerinealdehyde, glycerinealdehydediëmol (II) of dioxyaceton als partner zal optreden. Daar aan het tot stand komen van een aldolcondensatie gewoonlijk een enolvorming van één der reageerende moleculen voorafgaat, en in alkalische oplossing zeer waarschijnlijk het glycerinealdehydediëmol aanwezig is (het gemeenschappelijke enol van glycerinealdehyde en dioxyaceton), lijkt het volgende reactieschema aannemelijk:



III kan via een diketon gemakkelijk overgaan in



Stoffen als III en IV bezitten alle noodzakelijke eigenschappen om het gevonden absorptiespectrum en bovendien een krachtige jodoformreactie te geven. Bij neutralisatie kan een β -diketon gevormd worden, dat in het absorptiespectrum veel overeenkomst met acetylaceton zal vertoonen. Dat dit bij het reactieproduct uit glycerinealdehyde inderdaad het geval is, blijkt uit de in fig. 11 opgenomen absorptiecurve van acetylaceton. Ook in alkalische oplossing moet groote overeenstemming in spectrografisch opzicht tusschen het gedrag van III en acetyl-

¹⁾ Schoorl. Org. Anal. II bl. 80.

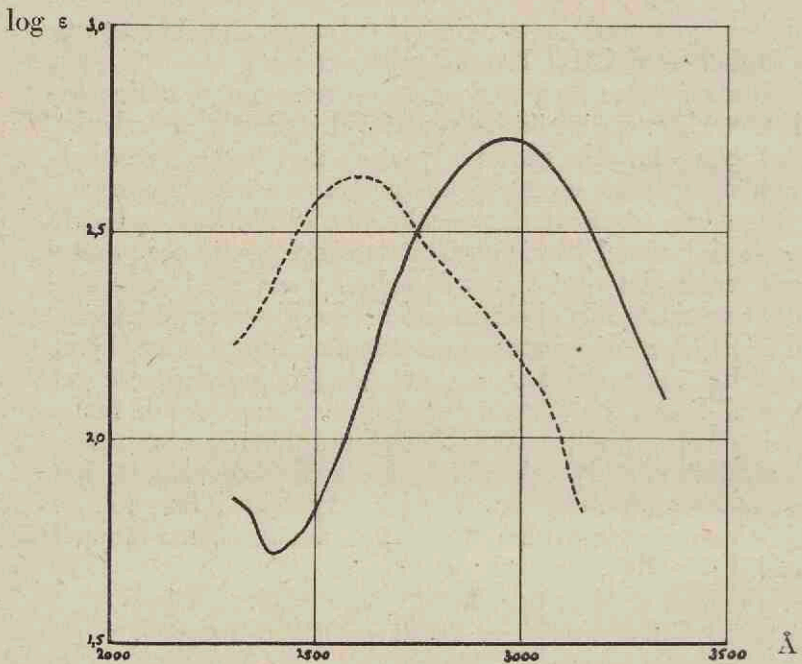


Fig. 23 Glycerinaldehyde
 — 20 min. $P_H = 11.8$. $20^\circ C$
 ---- idem na neutralisatie

aceton bestaan. Zoals reeds op blz. 33 is besproken, gaat het acetylaceton dan in een enolvorm over, die door de combinatie der carbonylgroep en een dubbele binding een maximum bij 2920 \AA vertoont.

Laat men een aldolcondensatie tusschen twee moleculen methylglyoxaal verlopen, dan vindt een soortgelijke reactie plaats. Nemen meer moleculen aan de reactie deel, dan behoeft de combinatie van CO-groepen en dubbele bindingen niet te veranderen.

Op grond van de voorafgaande beschouwing en de gevonden absorptiespectra, die in overeenstemming zijn met het ontwikkelde reactieschema, meen ik dus tot een omzetting van glycerinaldehyde tot methylglyoxaal en de vorming van condensatieproducten, waarbij laatstgenoemde stof intermediair optreedt, te mogen besluiten.

GLYCERINEALDEHYDE

TABEL I.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 128/1 fig. 16		pl. 137/3 fig. 16		pl. 71/1 fig. 16		pl. 74/3 fig. 16	
	10 min 20° C P _H = 11,8		20 min 20° C P _H = 11,8		30 min 20° C P _H = 11,8		1 h 20° C P _H = 11,8	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	1,229	17,0	—	—
2300	—	—	—	—	1,127	13,4	1,635	43,2
2350	—	—	—	—	1,014	10,3	1,485	30,5
2400	1,071	11,8	—	—	0,961	9,1	1,467	29,3
2450	0,949	8,9	—	—	1,014	10,3	1,430	26,9
2500	1,071	11,8	—	—	1,064	11,6	1,508	32,2
2550	1,166	14,7	—	—	1,222	16,7	1,545	35,1
2600	1,267	18,5	—	—	1,339	21,8	1,686	48,5
2650	1,325	22,5	—	—	1,495	31,3	1,817	65,6
2700	1,434	27,2	1,551	35,6	1,632	42,8	1,931	85,4
2750	1,548	35,3	1,617	41,4	1,747	55,8	2,005	101
2800	1,599	39,7	1,690	49,0	1,791	61,7	2,081	120
2850	1,620	41,7	1,725	53,1	1,819	65,9	2,141	138
2900	1,653	45,0	1,755	56,9	1,872	74,5	2,174	149
2950	1,642	43,8	1,749	56,1	1,874	74,8	2,181	152
3000	1,653	45,0	1,719	52,4	1,874	74,8	2,158	144
3050	1,585	38,5	1,653	45,0	1,831	67,8	2,099	126
3100	1,542	34,8	1,570	37,2	1,780	60,3	2,022	105
3150	1,449	28,1	—	—	1,648	44,4	1,941	87,3
3200	1,359	22,9	—	—	1,574	37,5	1,823	66,6
3250	1,264	18,4	—	—	1,485	30,5	1,681	48,0
3300	1,143	13,9	—	—	1,388	24,4	1,570	37,1
3350	1,003	10,1	—	—	1,291	19,5	1,495	31,3
3400	0,849	7,1	—	—	1,183	15,2	1,302	20,0
3450	—	—	—	—	—	—	1,088	12,3
3500	—	—	—	—	—	—	0,945	8,8

GLYCERINEALDEHYDE

TABEL II.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 137/1 fig. 16		pl. 138/1 fig. 16		pl. 132/2 en 3		pl. 129/3 en 130/2 fig. 22	
	2 h P _H = 11,8	20° C	4 h P _H = 11,8	20° C	5 h P _H = 11,8	20° C	96 h P _H = 11,8	20° C
	log ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	1,850	70,8	—	—	—	—
2350	1,696	49,6	1,810	64,6	—	—	1,937	86,5
2400	1,507	32,1	1,707	50,9	1,799	62,9	1,982	95,9
2450	1,594	39,3	1,766	58,3	1,833	68,1	2,063	116
2500	1,707	50,9	1,823	66,5	1,891	77,8	2,151	142
2550	1,850	70,8	1,948	88,6	2,026	106	2,253	179
2600	1,971	93,5	2,088	122	2,190	155	2,346	222
2650	2,095	102	2,262	183	2,297	198	2,423	265
2700	2,209	162	2,389	245	2,386	243	2,469	294
2750	2,299	199	2,507	321	2,503	318	2,489	308
2800	2,387	244	2,600	398	2,582	382	2,525	335
2850	2,468	294	2,657	454	2,637	433	2,544	350
2900	2,510	324	2,706	508	2,684	483	2,531	340
2950	2,518	330	2,723	528	2,701	502	2,519	330
3000	2,511	324	2,712	515	2,695	495	2,506	321
3050	2,473	297	2,710	513	2,665	462	2,451	282
3100	2,403	253	2,627	424	2,605	403	2,401	252
3150	2,314	206	2,528	337	2,509	323	2,338	218
3200	2,222	167	2,432	270	2,426	267	2,261	182
3250	2,098	125	2,318	208	2,319	208	2,156	143
3300	1,960	91,2	2,218	165	2,183	152	2,023	105
3350	—	—	2,098	125	2,060	101	1,908	80,9
3400	—	—	—	—	1,928	84,7	1,791	61,8

GLYCERINEALDEHYDE

na neutralisatie

TABEL III.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 137/4 fig. 9		pl. 137/2 fig. 20		pl. 138/2 fig. 21		pl. 129/4 en 5 fig. 22	
	20 min 20° C P _H = 11,8 geneutr.		2 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.		4 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.		96 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	2,023	105
2300	1,308	20,3	1,912	81,7	2,225	168	2,120	132
2350	1,369	23,4	2,017	104	2,290	195	2,223	167
2400	1,379	23,9	2,099	126	2,383	242	2,287	194
2450	1,487	30,7	2,196	157	2,498	315	2,393	247
2500	1,552	35,6	2,273	187	2,578	378	2,466	292
2550	1,606	40,4	2,328	213	2,616	413	2,515	327
2600	1,654	45,1	2,377	238	2,620	417	2,562	365
2650	1,669	46,7	2,407	255	2,627	424	2,578	378
2700	1,632	42,9	2,345	221	2,573	374	2,529	338
2750	1,595	39,4	2,261	182	2,488	308	2,436	273
2800	1,524	33,4	2,187	154	2,402	252	2,367	233
2850	1,458	28,7	2,124	133	2,360	229	2,289	195
2900	1,379	23,9	2,070	117	2,317	207	2,256	180
2950	1,260	18,2	2,003	101	2,239	173	2,145	140
3000	1,135	13,6	1,919	83,0	2,184	153	2,059	115
3050	0,981	9,6	1,828	67,3	2,116	131	2,012	103
3100	—	—	1,687	48,6	1,980	95,5	1,913	81,9
3150	—	—	1,500	31,6	1,818	65,8	1,809	64,4
3200	—	—	1,181	15,2	—	—	1,694	49,4
3250	—	—	—	—	—	—	—	—
3300	—	—	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

GLYCERINEALDEHYDE

TABEL IV.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 138/3 fig. 17		pl. 74/2 fig. 17		pl. 74.4 fig. 17		pl. 98.3 en 4 fig. 17	
	20 min P _H = 11,8	40° C	30 min P _H = 11,8	40° C	1 h P _H = 11,8	40° C	120 h P _H = 11,8	40° C
	log. ε	ε	log. ε	ε	log ε	ε	log ε	ε
2250	—	—	1,963	91,8	1,991	97,9	—	—
2300	1,851	71,0	1,919	83,0	1,996	99,1	2,593	392
2350	1,756	57,0	1,904	80,2	1,963	92,3	2,532	340
2400	1,756	57,0	1,872	74,5	2,005	101	2,520	331
2450	1,776	59,7	1,934	85,9	2,032	108	2,526	336
2500	1,868	73,8	2,032	108	2,175	150	2,550	355
2550	1,964	92,0	2,110	129	2,254	179	2,638	434
2600	2,090	123	2,285	192	2,411	258	2,734	542
2650	2,208	161	2,387	244	2,527	337	2,828	673
2700	2,320	209	2,518	330	2,607	405	2,868	738
2750	2,441	276	2,627	424	2,693	493	2,895	785
2800	2,546	352	2,691	491	2,779	601	2,917	826
2850	2,626	423	2,764	581	2,814	652	2,892	780
2900	2,660	457	2,821	662	2,876	752	2,868	738
2950	2,666	463	2,835	684	2,860	724	2,831	678
3000	2,651	448	2,799	629	2,873	746	2,788	614
3050	2,606	404	2,798	658	2,824	667	2,739	548
3100	2,552	356	2,745	556	2,748	560	2,656	452
3150	2,468	294	2,668	466	2,688	488	2,566	368
3200	2,375	237	2,603	401	5,593	392	2,532	340
3250	2,291	195	2,493	311	2,476	299	2,502	318
3300	2,208	161	2,375	237	2,364	231	2,472	296
3350	2,113	130	5,257	181	2,249	177	—	—
3400	—	—	2,157	144	2,122	132	—	—

GLYCERINEALDEHYDE

TABEL V.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 49/4 fig. 17		pl. 138/4 fig. 17		pl. 128/3		pl. 139/5 fig. 18	
	168 h 40° C P _H = 11,8		20 min 40 C P _H = 11,8 geneutr.		40 min 20° C P _H = 1,4		24 h 20° O P _H = 9,2	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	2,578	378	2,096	125	—	—	—	—
2350	2,520	331	2,203	160	—	—	0,672	4,7
2400	2,492	310	2,285	193	—	—	0,701	5,0
2450	2,463	290	2,357	228	—	—	0,892	7,8
2500	2,564	366	2,443	277	—	—	1,036	10,9
2550	2,674	472	2,516	328	—	—	1,144	13,9
2600	2,749	561	2,537	344	—	—	1,232	17,1
2650	2,817	656	2,564	366	—	—	1,304	20,1
2700	2,836	685	2,531	340	± 0,2	± 1,6	1,353	22,5
2750	2,865	733	2,495	313	—	—	1,394	24,8
2800	2,889	774	2,436	273	—	—	1,431	27,0
2850	2,854	714	2,406	255	—	—	1,450	28,2
2900	2,836	685	2,365	232	—	—	1,431	27,0
2950	2,812	649	2,294	197	± 0,1	± 1,3	1,401	25,2
3000	2,776	597	2,227	169	—	—	1,316	20,7
3050	2,734	542	2,145	140	—	—	1,237	17,3
3100	2,662	459	2,030	107	—	—	1,144	13,9
3150	2,554	358	1,912	81,7	—	—	1,021	10,5
3200	2,482	303	1,813	65,0	—	—	0,871	7,4
3250	—	—	1,700	50,2	—	—	0,701	5,0
3300	—	—	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

GLYCERINEALDEHYDE

TABEL VI

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 129/1	fig. 18	pl. 129/2	fig. 18	pl. 130/1	fig. 18	pl. 131/1	fig. 18
	10 min	20° C	30 min	20° C	3 1/2 h	20° C	96 h	20° C
	P _H = 10,2		P _H = 10,2		P _H = 10,2		P _H = 10,2	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	—	—
2350	—	—	—	—	—	—	1,654	45,1
2400	—	—	—	—	0,914	8,2	1,586	38,5
2450	—	—	—	—	0,999	10,0	1,690	49,0
2500	—	—	—	—	1,119	13,2	1,794	62,2
2550	—	—	0,638	4,3	1,205	16,0	1,904	80,2
2600	0,572	3,7	0,726	5,3	1,304	20,1	2,027	106
2650	0,543	3,5	0,778	6,0	1,426	26,7	2,142	139
2700	0,535	3,4	0,826	6,7	1,528	33,7	2,248	177
2750	0,565	3,7	0,897	7,9	1,606	40,4	2,304	201
2800	0,593	3,9	0,985	9,7	1,653	45,0	2,372	235
2850	0,671	4,7	1,045	11,1	1,675	47,3	2,396	249
2900	0,726	5,3	1,052	11,3	1,682	48,1	2,412	258
2950	0,696	5,0	1,035	10,8	1,682	48,1	2,398	250
3000	0,607	4,0	1,002	10,1	1,671	46,9	2,376	238
3050	0,493	3,1	0,969	9,3	1,606	40,5	2,325	211
3100	0,400	2,5	0,891	7,8	1,524	33,4	2,250	178
3150	—	—	0,800	6,3	1,407	25,5	2,169	148
3200	—	—	—	—	1,285	19,3	2,078	120
3250	—	—	—	—	1,119	13,1	1,939	86,9
3300	—	—	—	—	0,942	8,8	1,789	61,5
3350	—	—	—	—	—	—	1,688	48,8
3400	—	—	—	—	—	—	1,584	38,4

HOOFDSTUK VI.

DIOXYACETON.

Preparaat.

Het voor het onderzoek gebruikte preparaat werd niet zelf bereid, doch was afkomstig uit de verzameling van Prof. Schoorl. Het was kristallijn, en smolt onscherp bij ongeveer 75° C. Het reduceerde het reagens van Fehling en van Luff in de koude, gaf de bij glycerinealdehyde vermelde reacties en bovendien de reactie van Piloty, waardoor het van glycerinealdehyde is te onderscheiden (Schoorl. Org. Analyse II. blz. 178—181).

Het absorptiespectrum in neutraal milieu.

Fischer en Baer deelen in één hunner publicaties ¹⁾ op gezag van Niederhoff mede, dat dioxyaceton in water blijkens de absorptiecurve als gewoon keton voorkomt.

Herold ²⁾ uit zich in dezelfde geest in een publicatie over de absorptie van acetol.

Het kristallijne product is dimeer, doch kan door hoog vacuumdest. in den monomeren vorm worden overgevoerd, welke in zuiveren toestand onveranderd kan blijven. ³⁾

Bij oplossen in water gaat het dimere product eerst snel, daarna langzamer in het monomere over. ⁴⁾

¹⁾ Fischer en Baer. Z. angew. Chem. 44. 187 (1951).

²⁾ Herold. Z. physik. Chem. B 16. 215 (1952).

³⁾ Fischer en Mildbrand. Ber. 57. 707 (1924).

⁴⁾ Bertrand. Compt. rend. 129. 341 (1899).

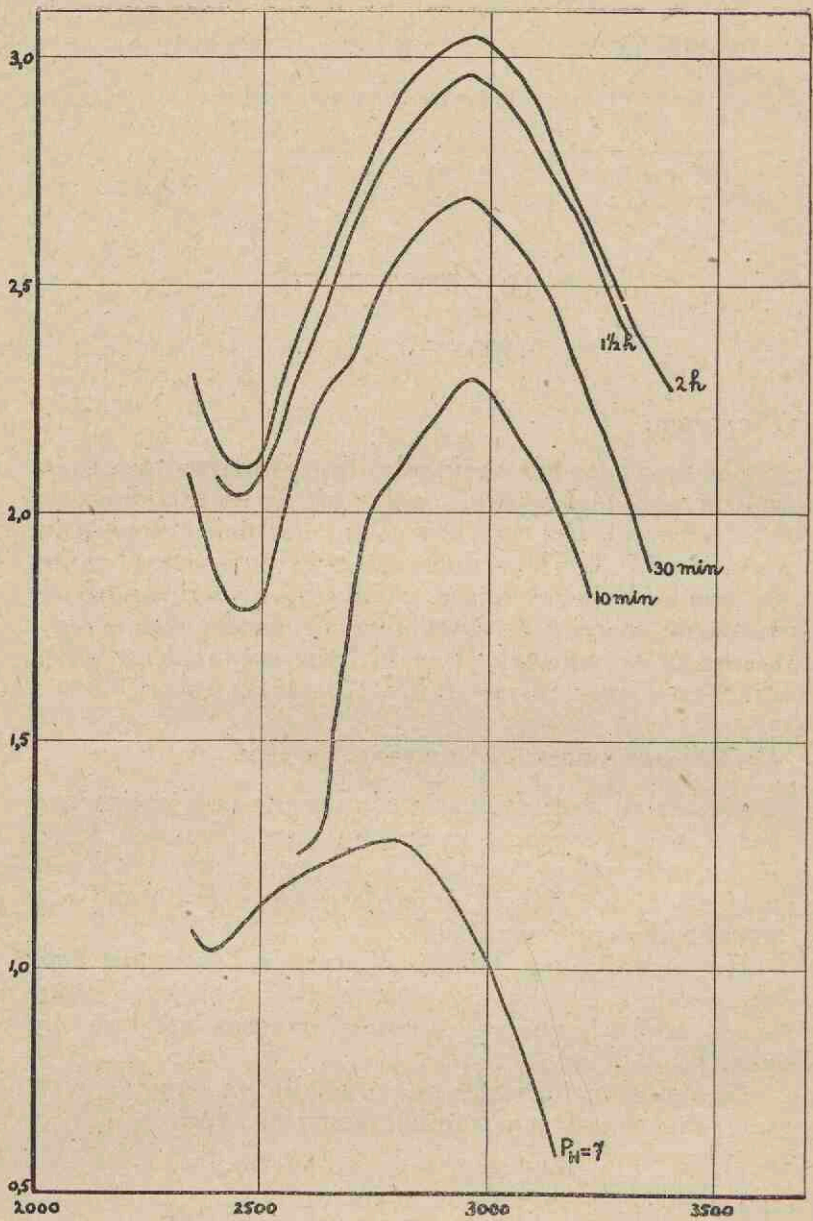


Fig. 24. Dioxyaceton neutraal en na verschillende tijden
 bij $P_H = 11,8$ en $20^\circ C$

De volgende proeven werden bij 5° C. uitgevoerd.

tijd	vriesp.daling	mol.gew.
30 min.	0.618	155.0
45 min.	0.636	150.6
1 uur	0.686	139.7
3 uur 40 min.	1.006	93.3
6 uur 25 min.	1,026	93.3

De absorptiecurves, bepaald na 40 min, 85 min en 110 min, gaven zoo weinig verschil te zien, dat ik heb gemeend ze in één tabel te moeten vereenigen. (Tabel I, 1, fig. 24, neutr.). Wel nam de absorptie na geruimen tijd bewaren der oplossing toe; of dit een gevolg van de dissociatie is, meen ik echter te moeten betwijfelen. De dioxyaceton-oplossing is zoo gevoelig voor alkaliën, dat een spoor alkali, van het glas afkomstig, deze geringe verhooging reeds tengevolge kan hebben. (De toeneming ten opzichte van de oorspronkelijke ϵ van het dioxyaceton is 25 %, ten opzichte van de ϵ van het onder alkalische invloeden gevormde reactieproduct 0,4 %).

De absorptie is in dioxyaceton wel lager dan bij de gewone ketonen, doch is toch veel sterker dan bij de α -oxyaldehyden. Voor zoover de absorptie een lagere waarde heeft dan verwacht zou kunnen worden, meen ik dit aan dezelfde oorzaken als bij de vorige stoffen te moeten toeschrijven. In waterige oplossing zal dus een gedeelte der dioxyacetonmoleculen gehydrateerd zijn.

Het absorptiespectrum in alkalisch milieu.

De absorptiespectra werden weer bepaald na inwerking van fosfaatbuffers gedurende verschillende tijden. Het hoofdonderzoek betrof ook nu de omzettingen bij $P_H = 11,8$ en bij een temp. van 20° C. De resultaten zijn opgenomen in de tabellen II en III en in fig. 24. Om na te gaan of bij 40° C hetzelfde eindresultaat werd bereikt, heb ik één opname bij deze temperatuur gemaakt. (Tabel III,

DIOXYACETON

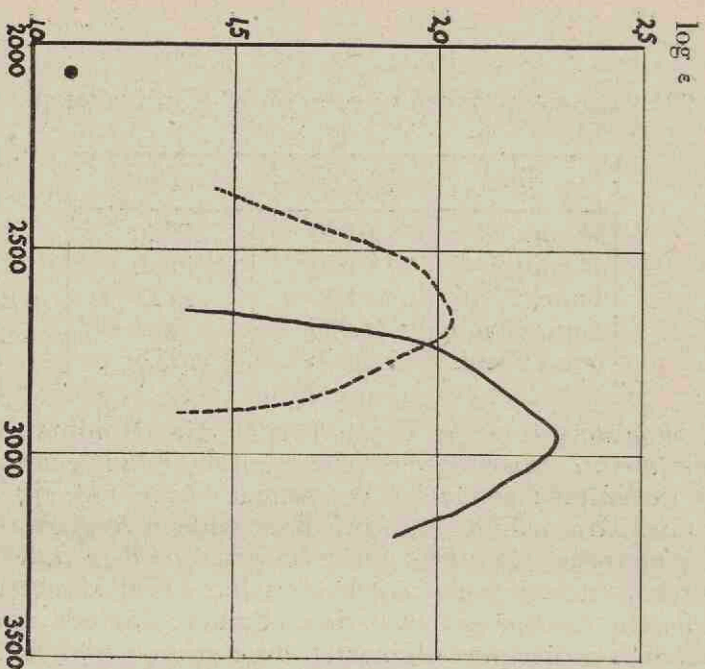


Fig. 25. — 10 min. $P_H = 11.8$, 20°C
 ---- idem na neutralisatie

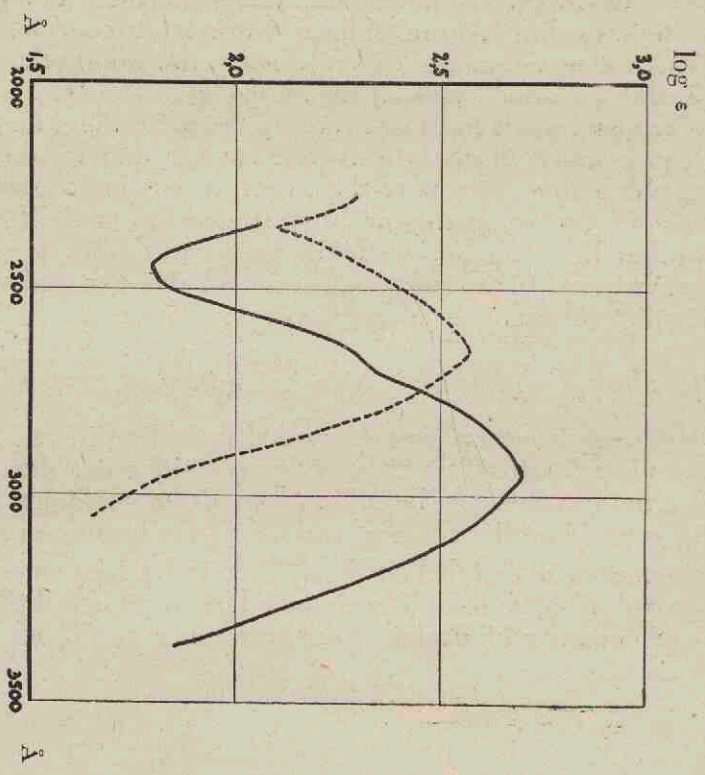


Fig. 26. — 50 min. $P_H = 11.8$, 20°C
 ---- idem na neutralisatie

4). Bovendien maakte ik weer eenige opnamen na neutralisatie van het reactiemengsel.

Om dezelfde reden als bij glycerinealdehyde, nl. om de vraag te beantwoorden, of bij geringe alkaliteit nog dezelfde reactie plaats vond, werd één proef bij $P_H = 9,2$ gedaan. Hier werd de tijd van inwerking echter nog korter genomen.

De cijfers en grafieken doen zien, dat zich hier blijkbaar dezelfde, of althans een soortgelijke reactie, als bij glycerinealdehyde, afspeelt. Het reactieverloop is echter nog sneller, ook ligt het bereikte maximum wat hoger. De ϵ (glycerinealdehyde) is bij 2950 \AA bij de hoogst bereikte absorptie ± 500 , bij dioxyaceton ± 1000 . Bij dioxyaceton wordt bij 20° C blijkbaar reeds een maximale concentratie aan eindproduct bereikt, want de proeven bij 40° C geven geen grootere extinctie. Bij glycerinealdehyde daarentegen was de extinctiecoëfficiënt bij 40° C in het maximum tot ± 800 gestegen.

Na een inwerking gedurende eenigedagen na het bereiken van de hoogste absorptie, vindt een verschuiving van het maximum naar kortere golflengten plaats, terwijl ϵ afneemt. Het maakt den indruk, of de stof, welke zich bij neutralisatie vormt, nu reeds begint te ontstaan. (fig. 28). Ook bij glycerinealdehyde deed zich dit verschijnsel voor.

Uit de opname bij $P_H = 9,2$ blijkt, dat zelfs na 6 u. bij 20° C het reactieproduct met de top bij 2950 \AA zich heeft gevormd. (Tabel I, fig. 29).

De opnamen na neutralisatie geven hetzelfde beeld als bij glycerinealdehyde. Opvallend is de overeenstemming bij beide stoffen tusschen de verhouding der extinctiecoëfficiënten van den alkalischen en neutralen vorm van het reactieproduct na 30 min. en $1\frac{1}{2}$ uur (fig. 26 en 27). Hieruit valt wel af te leiden, dat de gevormde stoffen bij glycerinealdehyde en dioxyaceton òf gelijk, òf zeer na verwant moeten zijn. Alleen de opname, gemaakt na neutralisatie van de bij $P_H = 9,2$ behandelde oplossing, mist het duidelijke maximum bij 2650 \AA . Het zeker nog aan-

DIOXYACETON

76

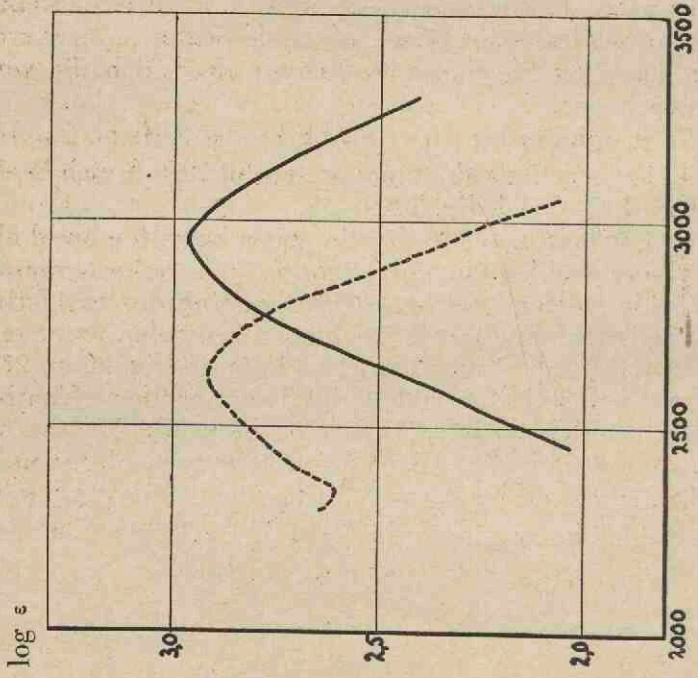


Fig. 27. — 1 1/2 uur. P_H = 11.8. 20° C
 idem na neutralisatie
 - - - - idem na neutralisatie

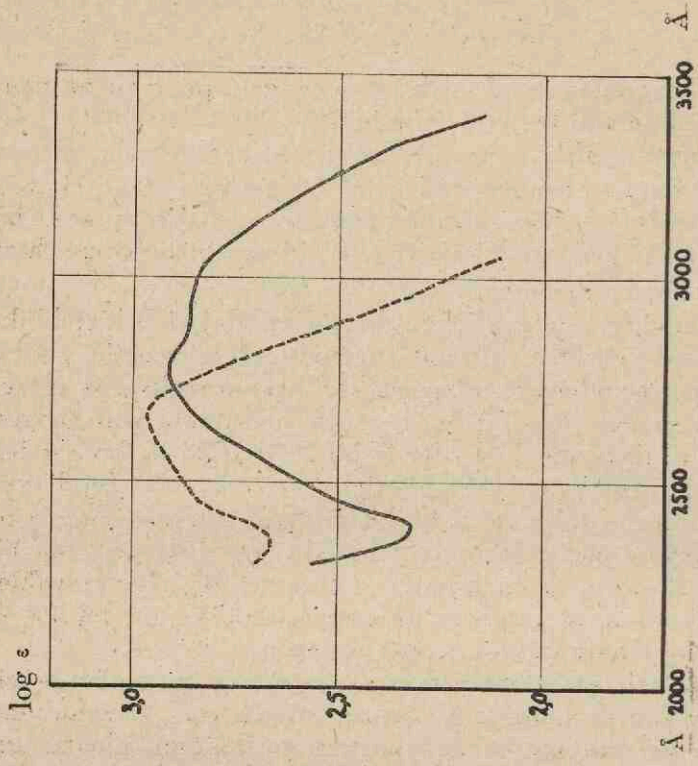


Fig. 28. — 72 uur. P_H = 11.8. 20° C
 idem na neutralisatie
 - - - - idem na neutralisatie

wezige onveranderde dioxyaceton zal hier zijn invloed op de absorptie doen gelden.

Verwarmt men glycerinealdehyde met pyridine, dan vormt zich bij kooktemperatuur een evenwichtsmengsel, dat voor 50 % uit dioxyaceton bestaat.¹⁾ Ook in water wordt onder invloed van alkaliën glycerinealdehyde gedeeltelijk omgezet in dioxyaceton en omgekeerd. Om deze verschijnselen te verklaren wordt gewoonlijk aangenomen, dat een gedeelte van deze verbindingen zich in water in den gemeenschappelijken enolvorm bevindt.

Door dit feit wordt het analoge gedrag van glycerinealdehyde en dioxyaceton verklaarbaar. Het ontstane product kan zoowel van het glycerinealdehyde als van dioxyaceton afkomstig zijn. Van beide stoffen is verder bekend, dat ze methylglyoxaal kunnen leveren; op de reactie van dioxyaceton met P_2O_5 berust zelfs een bereidingswijze van methylglyoxaal.²⁾

Door Spoehr en Strain³⁾ werd de vorming van methylglyoxaal uit beide stoffen, onder invloed van aniline, onderzocht, en werd wél verschillend gedrag gevonden. Dit zijn echter kwantitatieve verschillen, die veroorzaakt kunnen worden door de traagheid van de instelling van het evenwicht tusschen glycerinealdehyde en dioxyaceton.

Ook in het gedrag t.o.v. jodium en alkalische koperoplossing bestaan kwantitatieve verschillen. We moeten echter bedenken, dat zoowel bij glycerinealdehyde als dioxyaceton de aldolcondensatie tot hexosen naast de vorming van methylglyoxaal verloopt; en dat bovendien deze twee stoffen, zoolang de reactie niet beëindigd is, naast de reactieproducten aanwezig zullen zijn. Hierdoor zal het verloop der titraties met alk. koperoplossing en jodium gecompliceerd worden, terwijl de toename der absorptie, door het niet of wel zeer gering absorbeeren van de gevormde hexosen, het glycerinealdehyde, het dioxy-

1) Fischer, Taube en Baer. Ber. 60. 479 (1927).

2) Fischer en Taube l.c.

3) Spoehr en Strain. J. Biol. Chem. 89. 503 (1950).

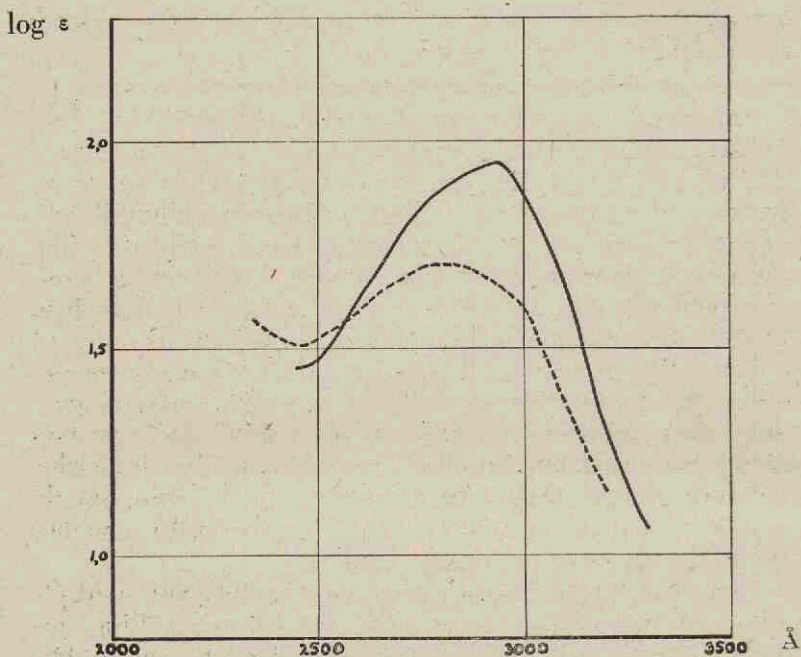


Fig. 29. Dioxyaceton
 — 6 uur. $P_H = 9.2$. $20^\circ C$
 - - - idem na neutralisatie

aceton en hun gemeenschappelijk enol, voor beide stoffen veel meer overeenkomst zal vertoonen.

In ieder geval meen ik de beschouwingen, bij glycerinealdehyde gegeven, op grond van het evenwicht van deze stoffen in alkalische oplossingen, ook op dioxyaceton te mogen toepassen.

DIOXYACETON

TABEL I.

	1.		2.		3.		4.	
Golf- lengte in Å	pl. 131/2, 3 en 4 fig. 24		pl. 131/4 fig. 24		pl. 134/4 fig. 29		pl. 134/5 fig. 29	
	$P_H = 7$		$P_H = 7$		6 h 20° C $P_H = 9,2$		6 h 20° C $P_H = 9,2$ geneutr.	
	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	—	—
2350	1,087	12,2	1,204	16,0	1,531	34,0	1,564	36,6
2400	1,033	10,8	1,142	13,9	1,482	30,3	1,418	33,7
2450	1,087	12,2	1,184	15,3	1,458	28,7	1,513	32,6
2500	1,165	14,6	1,237	17,3	1,506	32,1	1,520	33,1
2550	1,189	15,5	1,296	18,6	1,579	37,9	1,564	36,6
2600	1,212	16,3	1,275	18,8	1,642	43,8	1,588	38,7
2650	1,237	17,3	1,331	21,4	1,699	50,0	1,648	44,5
2700	1,252	17,9	1,360	22,9	1,777	59,8	1,663	46,0
2750	1,276	18,9	1,379	23,9	1,835	68,4	1,703	50,5
2800	1,301	20,0	1,402	25,2	1,884	76,6	1,681	48,0
2850	1,245	17,6	1,331	21,4	1,914	82,0	1,703	50,5
2900	1,203	16,0	1,301	20,0	1,923	83,8	1,676	47,4
2950	1,115	13,0	1,208	16,1	1,953	89,7	1,640	43,6
3000	1,021	10,5	1,087	12,2	1,850	70,8	1,600	39,8
3050	0,872	7,4	0,984	9,6	1,768	58,6	1,491	31,0
3100	0,747	5,6	0,873	7,5	1,642	43,8	1,358	22,8
3150	0,581	3,8	0,691	4,9	1,477	30,0	1,245	17,5
3200	—	—	—	—	1,280	19,0	1,143	13,9
3250	—	—	—	—	1,165	14,6	—	—
3300	—	—	—	—	1,067	11,7	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

DIOXYACETON

TABEL II.

Golflengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 136/4	fig. 24	pl. 135/2	fig. 24	pl. 133/2	fig. 24	pl. 132/1	fig. 24
	10 min $P_H = 11,8$	20° C.	30 min $P_H = 11,8$	20° C	1½ h $P_H = 11,8$	20° C	2 h $P_H = 11,8$	20° C
	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	—	—
2350	—	—	2,044	111	—	—	2,309	204
2400	—	—	1,865	73,2	—	—	2,151	142
2450	—	—	1,786	61,1	2,039	109	2,105	127
2500	—	—	1,807	64,1	2,194	156	2,131	135
2550	—	—	1,993	98,4	2,222	167	2,309	204
2600	—	—	2,162	145	2,369	239	2,446	279
2650	1,404	25,4	2,297	198	2,485	305	2,573	374
2700	1,800	63,1	2,340	219	2,651	447	2,689	499
2750	2,035	108	2,473	277	2,740	550	2,807	641
2800	2,090	123	2,569	371	2,827	671	2,926	842
2850	2,181	152	2,629	426	2,885	766	2,977	948
2900	2,239	173	2,676	474	2,935	860	3,020	1046
2950	2,295	197	2,697	497	2,969	931	3,045	1110
3000	2,268	185	2,649	445	2,930	850	3,032	1083
3050	2,181	152	2,604	402	2,892	780	2,970	932
3100	2,111	129	2,536	343	2,800	631	2,906	806
3150	2,013	103	2,435	272	2,723	528	2,767	585
3200	1,888	77,2	2,285	193	2,617	414	2,631	427
3250	—	—	2,185	153	2,485	305	2,544	350
3300	—	—	2,044	111	2,418	262	2,445	279
3350	—	—	1,883	76,4	—	—	2,351	224
3400	—	—	—	—	—	—	2,286	193

DIOXYACETON

TABEL III.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 134/1 fig. 28		pl. 133/4		pl. 132/4		pl. 101/2 en 4	
	72 h $P_H = 11,8$	20° C	96 h $P_H = 11,8$	20° C	96 h $P_H = 11,8$	20° C	168 h $P_H = 11,8$	40° C
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	2,783	607
2300	2,564	366	—	—	—	—	2,629	426
2350	2,342	220	2,634	431	—	—	2,734	542
2400	2,319	208	2,369	234	—	—	2,669	467
2450	2,485	305	2,488	308	2,478	301	2,743	553
2500	2,579	380	2,582	382	2,569	371	2,783	607
2550	2,673	471	2,683	482	2,683	482	2,873	746
2600	2,772	591	2,775	596	—	—	2,927	845
2650	2,835	684	2,882	762	—	—	2,984	964
2700	2,882	762	2,922	836	—	—	3,031	1074
2750	2,917	826	2,882	762	—	—	3,060	1148
2800	2,912	817	2,845	700	—	—	3,067	1164
2850	2,861	726	2,840	692	—	—	3,048	1117
2900	2,861	726	2,837	687	—	—	3,031	1074
2950	2,859	722	2,832	679	2,833	681	3,019	1045
3000	2,845	700	—	—	2,811	647	2,970	933
3050	2,813	650	—	—	2,762	578	2,890	776
3100	2,743	553	—	—	2,691	491	2,783	607
3150	2,667	465	—	—	2,626	423	2,686	485
3200	2,600	398	—	—	2,504	319	2,610	408
3250	2,506	320	—	—	2,414	259	—	—
3300	2,418	262	—	—	2,318	208	—	—
3350	2,286	193	—	—	2,219	165	—	—
3400	2,148	141	—	—	2,128	134	—	—

DIOXYACETON

TABEL IV.

Golf- lengte in Å	1		2		3		4	
	pl. 136/5 fig. 25		pl. 135/3 fig. 26		pl. 133/3 fig. 27		pl. 134/2 fig. 28	
	10 min 20° C P _H = 11,8 geneutr.		30 min 20° C P _H = 11,8 geneutr.		1½ h 20° C P _H = 11,8 geneutr.		72 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	2,257	181	2,642	438	2,701	502
2350	1,458	28,7	2,101	126	2,607	405	2,667	464
2400	1,595	39,4	2,232	171	2,712	515	2,708	510
2450	1,703	50,5	2,321	209	2,776	597	2,842	695
2500	1,873	74,6	2,401	252	2,829	674	2,880	759
2550	1,959	91,0	2,495	313	2,882	762	2,914	820
2600	1,992	98,2	2,528	337	2,903	800	2,948	887
2650	2,023	105	2,572	373	2,911	815	2,962	916
2700	2,023	105	2,516	328	2,858	721	2,948	887
2750	1,926	84,3	2,437	273	2,820	661	2,842	695
2800	1,835	68,4	2,338	173	2,712	515	2,733	541
2850	1,728	53,5	2,189	155	2,582	382	2,608	405
2900	1,372	23,5	1,998	99,5	2,461	289	2,466	292
2950	—	—	1,841	69,3	2,347	222	2,333	215
3000	—	—	1,733	54,1	2,220	166	2,235	172
3050	—	—	1,658	45,5	2,076	119	2,108	128
3100	—	—	—	—	—	—	—	—
3150	—	—	—	—	—	—	—	—
3200	—	—	—	—	—	—	—	—
3250	—	—	—	—	—	—	—	—
3300	—	—	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

HOOFDSTUK VII. MELKZUURALDEHYDE.



Bereiding.

Het melkzuuraldehyde werd bereid volgens de voorschriften, gegeven in de publicaties van Dworzak en Pfifferling ¹⁾ en Dworzak en Prodinger ²⁾. Deze methode heeft eenige voordeelen boven de klassieke methode van Wohl ³⁾.

Het uitgangproduct bij deze methode is n-propylalcohol. Deze wordt volgens een voor de omzetting van isobutylalcohol in isobutylaldehyde gegeven voorschrift, gedehydreerd tot propylaldehyde ⁴⁾. Deze dehydrering vindt met goede opbrengst plaats door de damp van zorgvuldig gedroogde propylalcohol in een langzame CO₂ stroom over tot 525° C verhitte koperkrullen te leiden. Na drogen van het reactieproduct kan een flinke opbrengst aan 47,9° C—48,5° C kokende fractie worden verkregen. Het propylaldehyde wordt onder afkoeling in ijs met gec. H₂SO₄ in parapropylaldehyde omgezet. Dit wordt bij —10° C gebromeerd en met absolute alcohol gemengd, waarna door gefractioneerde destillatie in vacuo het bij 69° C./9 mm. kokende monobroompropylaldehydeacetaal wordt verkregen. Het acetaal wordt door koken met water verzeept en het gevormde zuur met KOH op pht. nauwkeurig genutraliseerd. De vloeistof wordt met Na₂SO₄.10H₂O verzadigd en gedurende eenige dagen met aether geëxtraheerd. De aether wordt afgedestilleerd en de rest in vacuo gefractioneerd. Uit de bij 97—100° C./7 mm. destilleerende hoofdfractie vormde zich na eenig staan een ± 4 gr. wegende kristal-korst.

¹⁾ Dworzak en Pfifferling. *Monatsh.* 48. 252 (1927).

²⁾ Dworzak en Prodinger. *id.* 50. 459 (1928).

³⁾ Wohl. *Ber.* 41. 3602, 3608 (1908).

⁴⁾ Franke en Gröger. *Monatsh.* 43. 55 (1922).

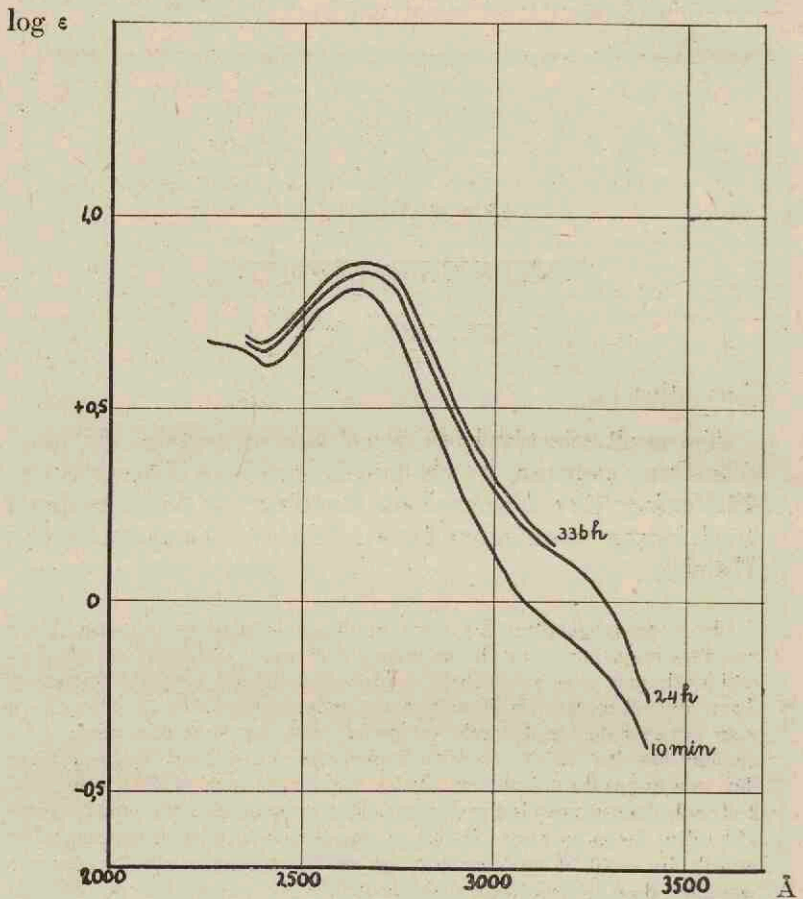


Fig. 50. Melkzuuraldehyde in water. Neutraal.

Eigenschappen.

Het preparaat had een smeltpunt van 105° en gaf de reactie van Baudish en Deuel, die ook door acetal wordt gegeven. Het reduceerde het reagens van Fehling en van Luff in de koude (Schoorl. Org. Analyse II. 178). Bij titratie op phenolphthaleïne bleek 0.2 % van een zuur, berekend als melkzuur, aanwezig.

Het absorptiespectrum in neutraal milieu.

Over het absorptiespectrum van melkzuuraldehyde zijn geen gegevens te vinden. Het vaste aldehyde is dimeer en gaat in water in den monomeren vorm over. Wohl (l.c.) en Dworzak en Prodingen (l.c.) gaven voor deze dissociatie de volgende cijfers (kryoskopisch bepaald).

Tijd na oplossen.	Mol.gew. Wohl.	Mol.gew. D. en P.
direct na oplossen	125.6	146.1
„	132.2	—
„	130.4	—
12 uur	92.7	—
24 uur	—	69.6
41 uur	89.6	—
1 uur 50° C	82.1	—

Om na te gaan, of deze dissociatie ook in het absorptiespectrum tot uitdrukking zou komen, werden 10 min., 24 uur en 14 dagen na het maken der oplossing opnamen gemaakt. De absorptie nam slechts weinig toe (Tabel I, fig. 30). Indien bij de dissociatie een monomeer melkzuuraldehyde met een normale $C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ -groep zou ontstaan, zou het resultaat een veel grootere toeneming der absorptie moeten zijn. De waargenomen verhooging van ϵ is nu bij 2700 Å 0,7 inplaats van ongeveer 10.

Het ligt voor de hand voor het melkzuuraldehyde dezelfde veronderstelling als voor glycolaldehyde te maken; alleen blijft dan onverklaard, waarom het dimere product, zoowel als het monomere een maximum bij 2650 Å vertoont. Het feit, dat de reactie van Baudish en Deuel¹⁾ op acetol ook door melkzuuraldehyde wordt gegeven, doet reeds vermoeden, dat, althans in alkalisch milieu, tusschen deze beide stoffen een overgang mogelijk is. Wohl (l.c.) was in staat door verhitting van het melkzuuraldehyde dit in acetol te doen overgaan. Een

¹⁾ Baudish en Deuel. J. Am. Chem. Soc. 44. 1585 (1922).

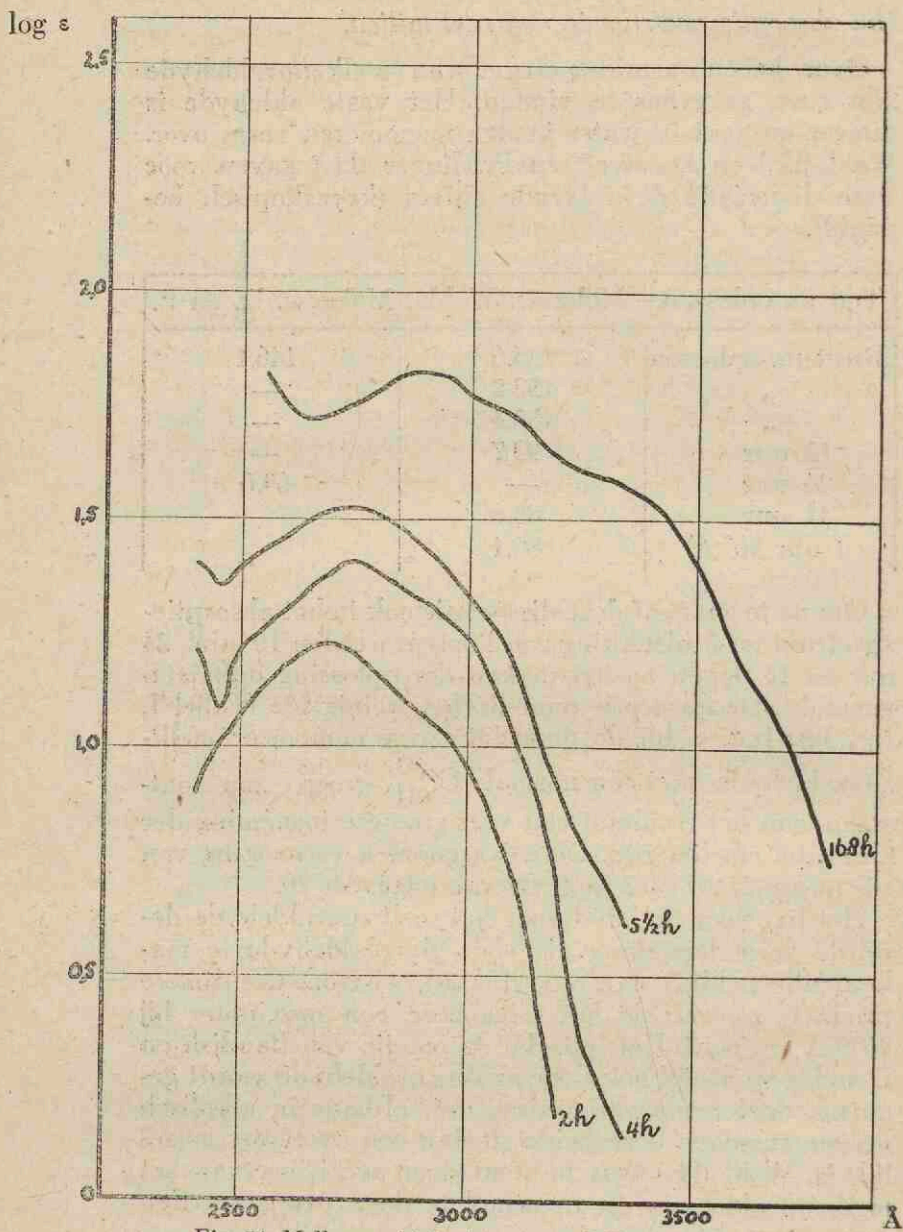


Fig. 31. Melkzuuraldehyde na verschillende tijden.
 bij $P_H = 11,8$ en $20^\circ C$

analoog resultaat bereikt Nef¹⁾ bij verhitting van het melkzuuraldehydeacetaat bij 190° C met water. Volgens Nef vindt de geheele omzetting van het melkzuuraldehyde in acetol boven 100° C plaats

Acetol heeft een vrij sterke absorptieband met een maximum bij $\pm 2700 \text{ \AA}$ (zie het volgende hoofdstuk). Dit, gevoegd bij de mededeelingen van Nef en Wohl, deed mij, óók op grond van het spectrografisch onderzoek, tot de overtuiging komen, dat in water melkzuuraldehyde en acetol naast elkaar voorkomen. De gevolgde bereidingswijze, waarbij het aldehyde uit de waterige oplossing wordt geïsoleerd, zou gemakkelijk een geringe hoeveelheid acetol in het preparaat kunnen geven. Bovendien zou het acetol bij het oplossen gevormd worden. Hiermede is het gevonden gedrag bij de absorptieproeven in overeenstemming.

Het is verrassend, dat Goto²⁾ volgens een methode, waarbij hij in staat is zeer nauwkeurig acetol naast melkzuuraldehyde te bepalen, eveneens tot de conclusie komt, dat zich een evenwicht tusschen beiden instelt.

Het evenwicht blijkt aan de zijde van acetol te liggen, maar stelt zich bij kamertemperatuur zeer langzaam in. Een berekening van de hoeveelheid acetol uit de door mij bepaalde absorptiespectra, is door de onbekendheid van de werkelijke absorptie van het melkzuuraldehyde niet mogelijk.

Het absorptiespectrum in alkalisch milieu.

Voor de bepaling van het absorptiespectrum in alkalisch milieu werd weer dezelfde methode toegepast als bij de voorgaande stoffen is beschreven.

De spectra werden bepaald na behandeling van het melkzuuraldehyde bij $P_{\text{H}} = 11,8$. Het onderzoek geschiedde zoowel bij 20° C. als bij 40° C.

Ook nu werden weer eenige spectra na neutralisatie van het reactiemengsel opgenomen.

¹⁾ Nef. Ann. 335. 267 (1904).

²⁾ Goto. Bull. Chem. Soc. Japan 15. 103 (1940).

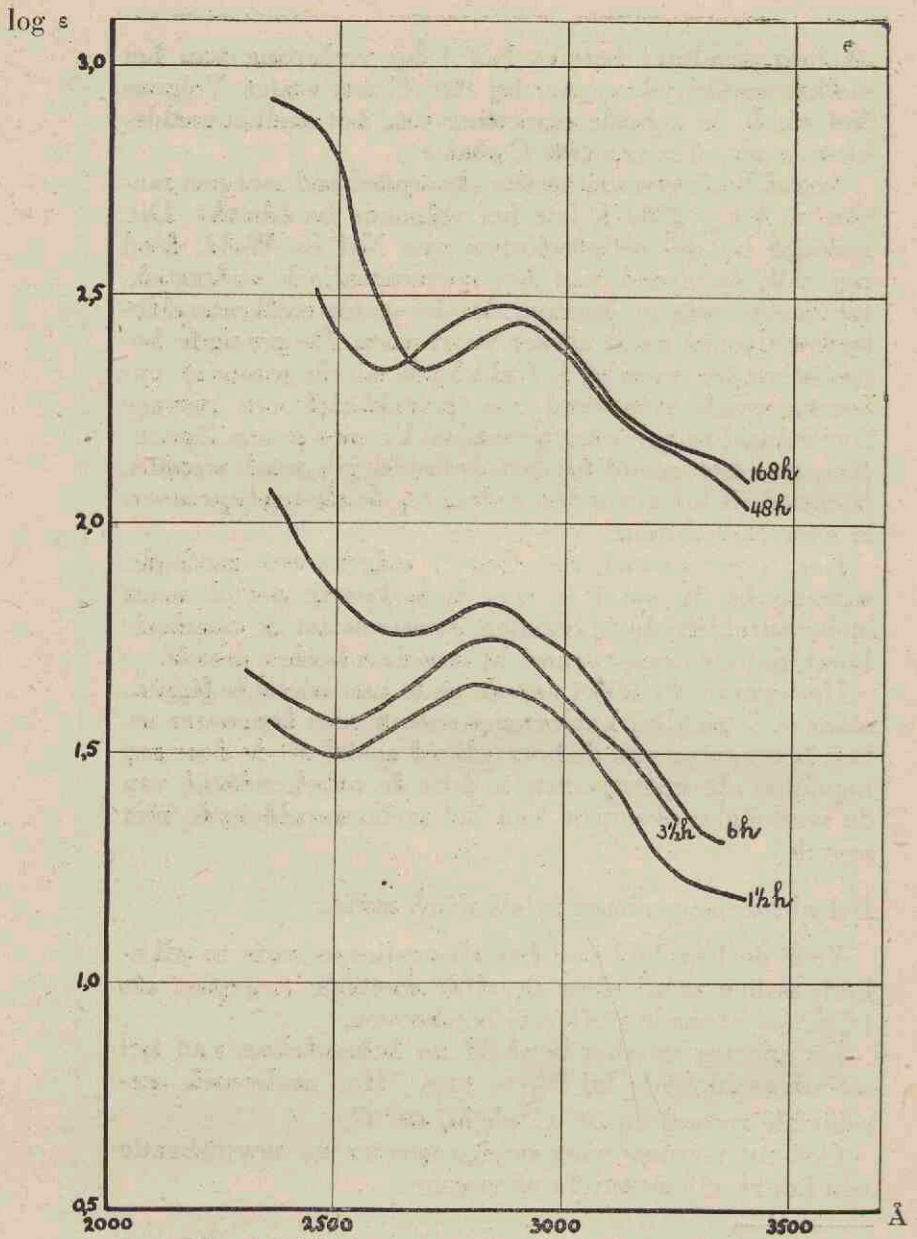


Fig. 52. Melkzuuraldehyde na verschillende tijden
 bij $P_H = 11.8$ en $40^\circ C$

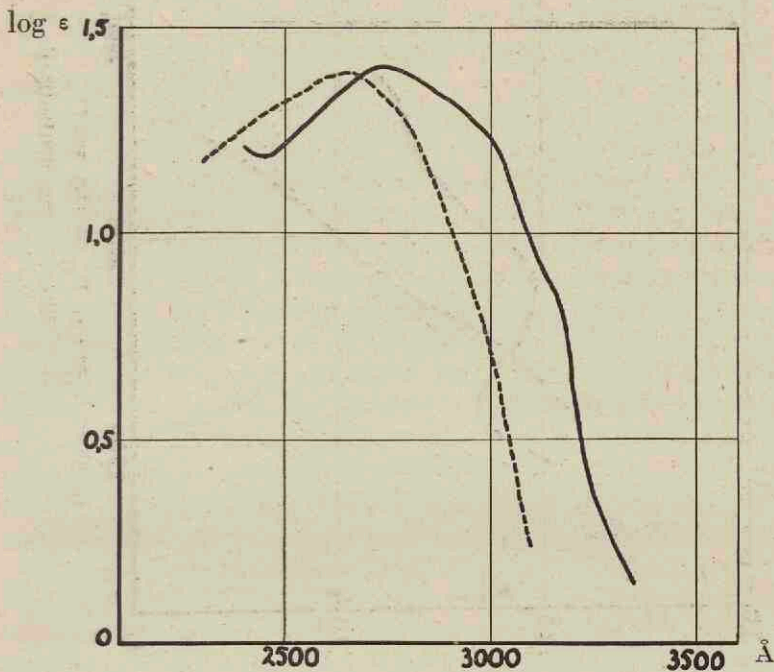


Fig. 33. Melkzuuraldehyde
 — 4 uur. $P_H = 11,8$. $20^\circ C$
 ---- idem na neutralisatie

De uitkomsten werden vereenigd in tabel I, 4 en in de tabellen II, III en IV. De figuren 31 en 32 geven de absorptiecurves na inwerking bij $20^\circ C$. en $40^\circ C$., terwijl in de figuren 33, 34 en 35 de absorptiecurves na neutralisatie naast de curve van het bijbehorende alkalische mengsel zijn opgenomen.

Beschouwen we eerst het resultaat der inwerking bij $P_H = 11,8$ en $20^\circ C$ dan blijkt hier een afwijking van het gedrag van de in de voorgaande hoofdstukken behandelde stoffen op te treden. Er ontstaat zelfs na inwerking gedurende $5\frac{1}{2}$ uur geen absorptie bij 2950 \AA . Eerst na zeer langen tijd, 168 uur, vormt zich een, weinig geprononceerd, maximum bij ongeveer 2900 \AA . Wel ontstaat een maximum bij 2700 \AA à 2740 \AA . Blijkbaar is de vorming

MELKZUURALDEHYDE

90

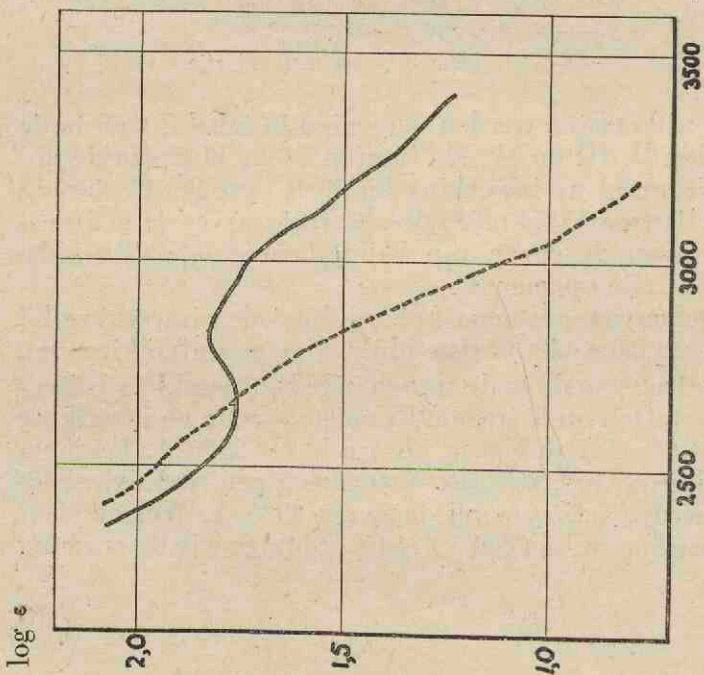


Fig. 34. — 6 uur. P_H = 11,8. 40° C
---- idem na neutralisatie

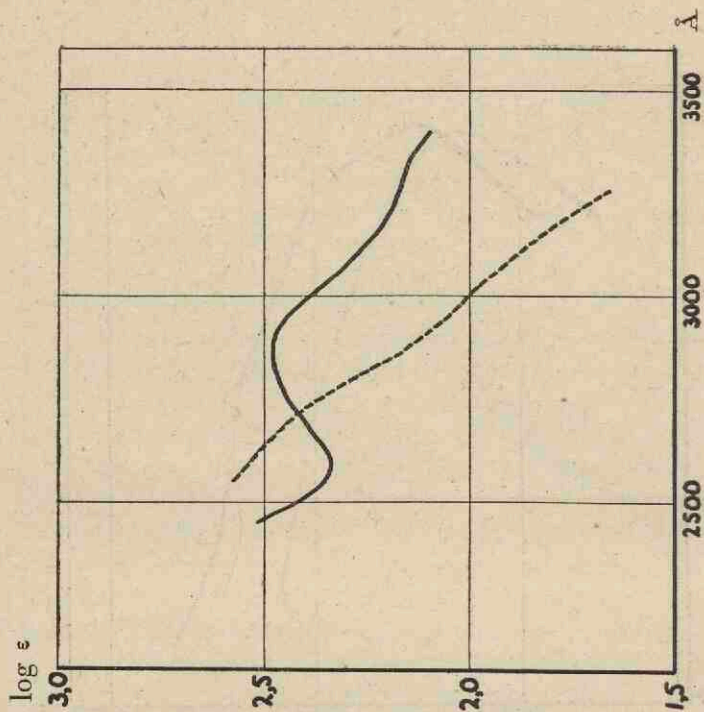


Fig. 35. — 48 uur. P_H = 11,8. 40° C
---- idem na neutralisatie

van de stof, die in vorige gevallen de absorptie bij 2950 Å veroorzaakte, bij melkzuuraldehyde het gevolg van een eerst later intredende reactie.

De proeven bij 40° C geven een resultaat, dat het meeste overeenkomst vertoont met de uitkomst, verkregen na 168 uur bij 20° C. Reeds bij de eerste bepalingen, d.i. na 1½ en 3½ uur, is een maximum bij 2850 Å gevormd. Aanvankelijk stijgt dit niet veel meer, en er begint zich een steeds sterker wordende absorptie met een maximum, dat naar schatting bij ongeveer 2200 Å ligt, te ontwikkelen. De sterk absorberende stof, die hiervan de oorzaak is, doet het minimum bij ± 2500 Å, dat bij de andere onderzochte stoffen steeds aanwezig was, geheel verdwijnen en veroorzaakt waarschijnlijk ook de latere stijging van het maximum bij 2850—2900 Å.

Neutralisatie in het eerste stadium der inwerking doet nog een stof met een maximum bij 2650 Å ontstaan; vindt neutralisatie na inwerking bij 40° C plaats, dan blijft praktisch alleen de stof met de sterke absorptie bij lagere golflengten over; een slechts geringe verhooging der curve in het gebied rond 2700 Å wijst op de aanwezigheid van een stof, die daar absorptie vertoont.

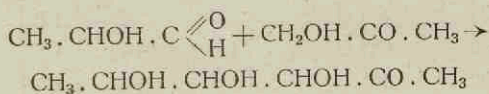
Op grond van reductieproeven kwamen Dworzak en Prodinger¹⁾ tot de slotsom, dat melkzuuraldehyde in alkalisch milieu een aldolcondensatie ondergaat. De door hen gevonden afname van de reductie van alkalisch koperproefvocht in de koude tot ongeveer 10 % der oorspronkelijke waarde in 5 dagen bij een P_H van ± 13 wijst op een nagenoeg geheel verdwijnen van bi- en triosen. Daarentegen was de reductie bij kooktemperatuur nog 81 % van de beginwaarde. Het door hen geïsoleerde reactieproduct gaf geen osazon en had een mol.gew. van ± 200. Zij geven voor het reactieverloop der aldolcondensatie het volgende schema:

¹⁾ Dworzak en Prodinger. Monatsh. 59 463 (1928).

geval. Dat op deze wijze stoffen met verscheidene dubbele bindingen kunnen ontstaan, is zeer plausibel. Hierdoor is dan het optreden der krachtige absorptie bij $\pm 2200 \text{ \AA}$ verklaard en tevens het feit, dat hier niet, zooals bij voorafgaande stoffen, na neutralisatie een verschuiving van het maximum naar 2650 \AA optreedt. Het aan de dubbele bindingen toegeschreven maximum wordt door deze neutralisatie niet veranderd.

Bij het voorgaande is de oorzaak der in het begin der behandeling bij 20° C zich vormende absorptieband bij 2750 \AA geheel buiten beschouwing gelaten. Gelet op het reeds medegedeelde feit, dat in oplossingen van melkzuuraldehyde gemakkelijk acetol gevormd kan worden, zou men zich kunnen voorstellen, dat deze omzetting door alkaliën wordt bevorderd. Dit schijnt echter niet zoo gemakkelijk te gaan ¹⁾ als bij de omzetting glycerinealdehyde—dioxyaceton ²⁾, welke door pyridine wordt bewerkstelligd. Wordt melkzuuraldehyde gedurende 30 min met pyridine gekookt, dan blijkt minstens 95% nog onveranderd te zijn.

De eerst voor de hand liggende verklaring, dat de aanvankelijk optredende absorptie bij 2750 \AA een gevolg van een versnelde omzetting via het diënoel in acetol zou zijn, kan dus niet geheel bevredigen. Het is echter zeer goed mogelijk, dat door een aldolcondensatie tusschen het melkzuuraldehyde en het daarnaast aanwezige acetol volgens onderstaand schema een oxyketon ontstaat, dat de absorptie bij 2700 \AA veroorzaakt.



Het komt mij om deze redenen het waarschijnlijkst voor, als eerste omzetting van het melkzuuraldehyde een aldolcondensatie aan te nemen, die gevolgd wordt door een overgang in oxyketonen. Hierna en gedeeltelijk reeds gelijktijdig begint een afsplitsing van water, waarbij dubbele bindingen worden gevormd.

¹⁾ Fischer, Taube en Baer. Ber. 60, 480 (1927).

MELKZUURALDEHYDE

TABEL I.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 62/1 en 2 fig. 30		pl. 63/2 fig. 30		pl. 68/4 fig. 30		pl. 124/4 fig. 31	
	10 min	20° C	24 h	20° C	336 h	20° C	2 h	20° C
	$P_H = 7$		$P_H = 7$		$P_H = 7$		$P_H = 11,8$	
	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ
2250	0,677	4,8	—	—	—	—	—	—
2300	0,667	4,6	—	—	—	—	—	—
2350	0,660	4,6	0,643	4,4	0,657	4,5	—	—
2400	0,605	4,0	0,643	4,4	0,647	4,4	0,895	7,85
2450	0,630	4,3	0,686	4,9	0,687	4,9	1,018	10,4
2500	0,714	5,2	0,696	5,0	0,720	5,2	1,072	11,8
2550	0,763	5,8	0,795	6,2	0,826	6,7	1,140	13,8
2600	0,785	6,1	0,827	6,7	0,867	7,4	1,181	15,2
2650	0,815	6,5	0,859	7,2	0,874	7,5	1,188	15,4
2700	0,768	5,9	0,842	7,0	0,864	7,3	1,233	17,1
2750	0,685	4,8	0,791	6,2	0,829	6,7	1,203	16,0
2800	0,547	3,5	0,672	4,7	0,717	5,2	1,162	14,5
2850	0,423	2,6	0,569	3,7	0,613	4,1	1,108	12,8
2900	0,291	2,0	0,458	2,9	0,497	3,1	1,067	11,7
2950	0,219	1,7	0,386	2,4	0,402	2,5	1,023	10,5
3000	0,123	1,3	0,280	1,9	0,301	2,0	0,956	9,0
3050	0,031	1,1	0,225	1,7	0,249	1,8	0,834	6,8
3100	0,990 - 1	0,98	0,172	1,5	0,182	1,5	0,727	5,3
3150	0,923 - 1	0,84	0,132	1,4	0,122	1,3	0,494	3,1
3200	0,901 - 1	0,80	0,106	1,3	0,013	1,0	0,184	1,5
3250	0,851 - 1	0,71	0,050	1,1	—	—	—	—
3300	0,791 - 1	0,62	0,979 - 1	0,95	—	—	—	—
3350	0,723 - 1	0,53	0,861 - 1	0,73	—	—	—	—
3400	0,613 - 1	0,41	0,733 - 1	0,54	—	—	—	—

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 143/3 fig. 31		pl. 125/3 fig. 31		pl. 103/1 en 2 fig. 31		pl. 143/4 fig. 33	
	4 h 20° C P _H = 11,8		5½ h 20° C P _H = 11,8		168 h 20° C P _H = 11,8		4 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	1,172	14,9
2350	—	—	—	—	—	—	1,217	16,5
2400	1,213	16,3	1,403	25,3	—	—	1,256	18,0
2450	1,184	15,3	1,351	22,4	—	—	1,292	19,6
2500	1,226	16,8	1,403	25,3	—	—	1,321	20,9
2550	1,251	17,8	1,433	27,1	1,822	66,4	1,347	22,2
2600	1,302	20,0	1,459	28,8	1,750	56,2	1,380	24,0
2650	1,344	22,1	1,505	32,0	1,724	53,0	1,393	24,7
2700	1,383	24,2	1,518	33,0	1,750	56,2	1,75	23,7
2750	1,410	25,7	1,528	33,7	1,752	56,5	1,321	20,9
2800	1,383	24,2	1,484	30,5	1,783	60,7	1,260	18,2
2850	1,358	22,8	1,479	30,1	1,819	65,9	1,150	14,1
2900	1,327	21,2	1,444	27,8	1,825	66,8	1,016	10,4
2950	1,285	19,3	1,390	24,5	1,813	65,0	0,871	7,4
3000	1,240	17,4	1,306	20,2	1,773	59,3	0,697	5,0
3050	1,080	12,0	1,293	19,6	1,754	56,8	0,464	2,9
3100	0,954	9,0	1,167	14,7	1,730	53,7	0,245	1,8
3150	0,930	8,5	1,030	10,7	1,671	46,9	—	—
3200	0,663	4,6	0,905	8,0	1,625	42,2	—	—
3250	0,362	2,3	0,794	6,2	1,606	40,4	—	—
3300	0,251	1,8	0,721	5,3	1,594	39,3	—	—
3350	0,142	1,4	0,618	4,2	1,568	37,0	—	—
3400	—	—	0,519	3,3	1,538	34,5	—	—
3450	—	—	—	—	1,480	30,2	—	—
3500	—	—	—	—	1,403	25,3	—	—
3550	—	—	—	—	1,306	20,2	—	—
3600	—	—	—	—	1,183	15,2	—	—
3700	—	—	—	—	1,031	10,7	—	—
3900	—	—	—	—	0,744	5,6	—	—

MELKZUURALDEHYDE

TABEL III.

Golf- lengte in Å.	1.		2.		3.		4.	
	pl. 76/3 fig. 32		pl. 76/4 fig. 32		pl. 125/1		pl. 143/1 fig. 32	
	1½ h 40° C P _H = 11,8		3½ h 40° C P _H = 11,8		5 h 40° C P _H = 11,8		6 h 40° C P _H = 11,8	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	1,684	48,3	—	—	—	—
2350	1,572	37,3	1,643	43,9	—	—	2,073	118
2400	1,535	34,3	1,635	43,1	—	—	1,979	95,3
2450	1,515	32,7	1,595	39,4	1,880	75,9	1,903	80,0
2500	1,488	30,8	1,495	31,3	1,832	67,9	1,842	69,5
2550	1,515	32,7	1,576	37,7	1,795	62,4	1,793	62,1
2600	1,530	33,9	1,616	41,3	1,742	55,2	1,769	58,7
2650	1,572	37,3	1,643	43,9	1,730	53,7	1,764	58,1
2700	1,583	38,3	1,676	47,4	1,704	50,6	1,769	58,7
2750	1,662	41,9	1,704	50,6	1,718	52,2	1,793	62,1
2800	1,654	45,1	1,749	56,1	1,718	52,2	1,824	66,7
2850	1,643	43,9	1,752	56,5	1,719	52,4	1,825	66,8
2900	1,632	42,9	1,746	55,7	1,704	50,6	1,773	59,3
2950	1,622	41,9	1,689	48,9	1,701	50,2	1,757	57,1
3000	1,570	37,2	1,622	41,9	1,658	45,5	1,735	54,3
3050	1,528	33,7	1,573	37,4	1,608	40,5	1,672	47,0
3100	1,444	27,8	1,530	33,9	1,570	37,2	1,587	38,6
3150	1,366	23,2	1,481	30,3	1,505	32,0	1,532	34,0
3200	1,309	20,4	1,402	25,2	1,449	28,1	1,463	29,0
3250	1,243	17,5	1,355	22,6	1,377	23,8	1,388	24,4
3300	1,211	16,3	—	—	1,296	19,8	1,322	21,0
3350	1,202	15,9	—	—	1,285	19,3	1,306	20,2
3400	1,188	15,4	—	—	1,278	19,0	1,231	17,0

MELKZUURALDEHYDE

TABEL IV.

Golflengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 144/3 fig. 32		pl. 103/3,4 en 5 fig. 32		pl. 143/2 fig. 34		pl. 144/4 fig. 35	
	48 h 40° C P _H = 11,8		168 h 40° C P _H = 11,8		6 h 40° C P _H = 11,8 geneutr.		48 h 40° C P _H = 11,8 geneutr.	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	—	—
2350	—	—	2,929	849	—	—	—	—
2400	—	—	2,907	807	2,084	121	—	—
2450	2,513	326	2,881	760	1,998	99,5	—	—
2500	2,418	262	2,794	622	1,939	86,9	—	—
2550	2,350	224	2,582	382	1,907	80,7	2,577	378
2600	2,336	172	2,471	296	1,832	67,9	2,531	340
2650	2,362	230	2,351	224	1,766	58,3	2,478	301
2700	2,399	251	2,342	220	1,706	50,8	2,443	277
2750	2,443	277	2,359	229	1,645	44,2	2,372	235
2800	2,460	288	2,395	248	1,560	36,3	2,278	190
2850	2,465	292	2,423	265	1,464	29,1	2,198	158
2900	2,475	299	2,448	281	1,343	22,0	2,118	131
2950	2,450	282	2,418	262	1,249	17,7	2,055	114
3000	2,386	243	2,386	243	1,133	13,6	2,002	100,5
3050	2,333	215	2,341	219	1,001	10,0	1,947	88,5
3100	2,268	185	2,302	200	0,922	8,36	1,885	76,7
3150	2,231	170	2,232	171	0,842	6,95	1,817	65,6
3200	2,193	156	2,191	155	0,778	6,0	1,746	55,7
3250	2,178	151	2,153	142	—	—	1,669	46,7
3300	2,162	145	2,124	133	—	—	—	—
3350	2,134	136	2,072	118	—	—	—	—
3400	2,097	125	2,042	110	—	—	—	—

HOOFDSTUK VIII.

ACETOL.

Het preparaat.

Het voor het onderzoek gebruikte preparaat was afkomstig uit de verzameling van Prof. Schoorl. Het had een brekingsindex $N_D^{20} = 1,419$, reduceerde het reagens van Fehling en dat van Luff in de koude en gaf de reactie van Baudish en Deuel. (Schoorl. Org. Anal. II, bl. 178).

Het absorptiespectrum in neutraal milieu.

Herold ¹⁾ bepaalde het absorptiespectrum van acetol in hexaan, methylalcohol en water. In verband met mijn onderzoek geef ik slechts zijn uitkomsten voor de oplossing in water (curve in fig. 36). Na een aanvankelijk oplopen der extinctie-coëfficiënt, waarvoor hij geen cijfers geeft, vindt hij ϵ (max. 2700 Å) = 1,68. Deze waarde is na 35 dagen gedaald tot ϵ (max. 2610 Å) = 1,41. De eerste toeneming der absorptie verklaart H. door een dissociatie van een polymere vorm aan te nemen. Met behulp van de uitkomst in de oplossing in hexaan berekent hij, dat 16 % van het acetol gehydrateerd voorkomt.

De door mij na 10 min, 20 min, 40 min en 7 dagen bepaalde absorptiespectra gaven geen meetbare verandering te zien. Ik vond ϵ (max. 2750 Å) = 1,84, welke waarde nauwelijks veranderde (zie Tabel I, fig. 36). Een verklaring van het feit, dat door mij de absorptie rond 30 % hooger wordt gevonden, kan ik niet geven. Het is opvallend, dat het door H. gevonden minimum bij 2400 Å met

¹⁾ Herold. Z. physik. Chem. B. 16. 215 (1932).

log ϵ

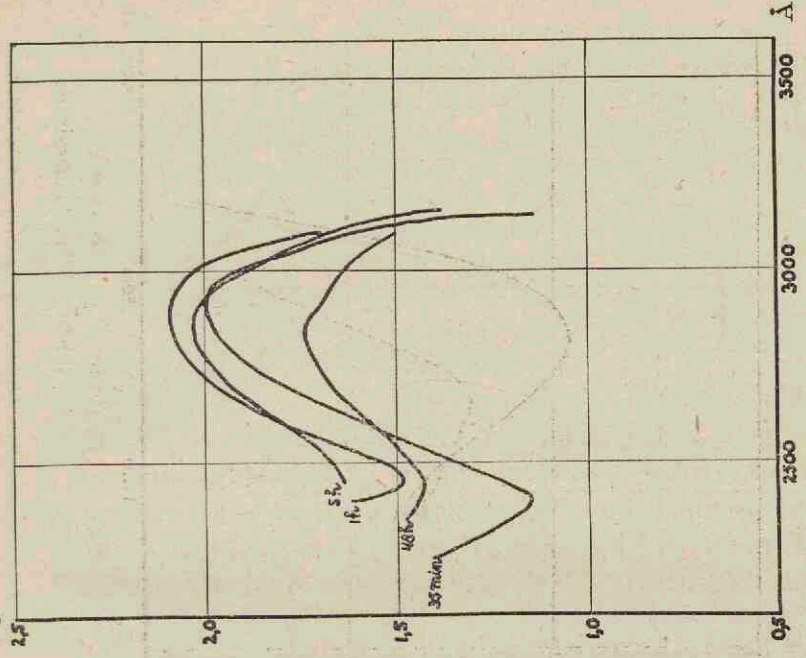


Fig. 57. Acetol P $H = 11,8$ 20° C
na verschillende tijden

log ϵ

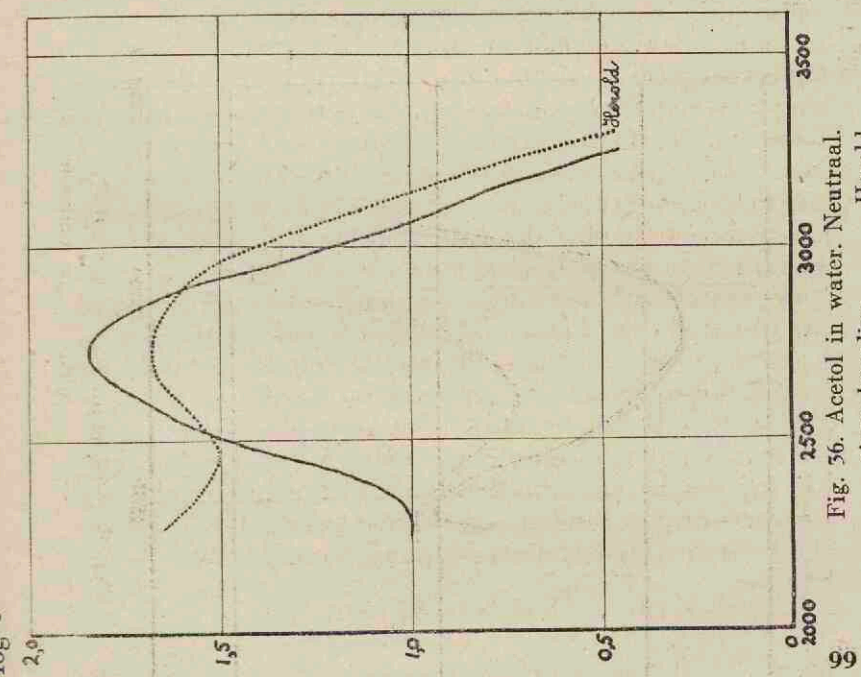


Fig. 56. Acetol in water. Neutraal.
— eigen bepaling. Herold

ACETOL

100

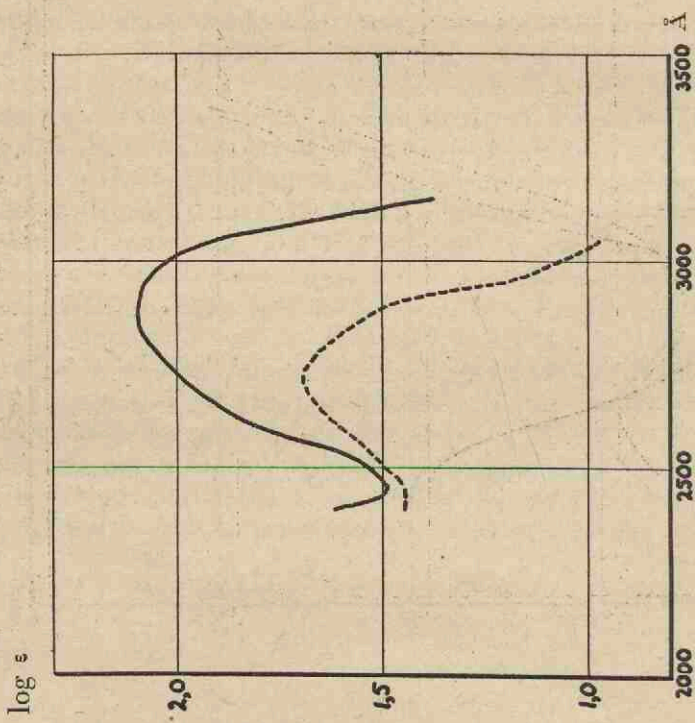


Fig. 58. — 1 ur. $P_H = 11.8, 20^\circ C$
 idem ---- na neutralisatie

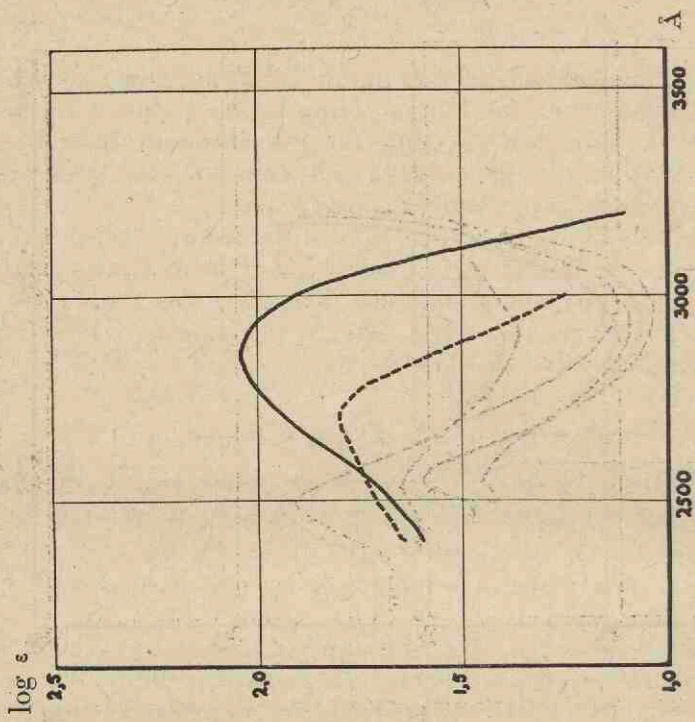


Fig. 59. — 5 ur. $P_H = 11.8, 20^\circ C$
 idem ---- na neutralisatie

$\epsilon = 1,5$ zooveel hooger ligt, dan het door mij gevondene bij ± 2300 met $\epsilon = 1,0$. Dit zou er op kunnen wijzen, dat de door H. gevonden verschuiving der absorptie naar kortere golflengten, gepaard gaande met een verlaging van ϵ , reeds bij zijn metingen is opgetreden.

Ondubbelzinnig wijzen deze uitkomsten op het voorkomen van acetol in normalen ketonvorm. Hiermede is ook in overeenstemming het door Bergmann en Ludewig¹⁾ waargenomen feit, dat de monomere vorm geen neiging tot polymerisatie vertoont.

Het absorptiespectrum in alkalisch milieu.

De absorptiespectra in alkalisch milieu zijn op dezelfde wijze als bij de in de voorafgaande hoofdstukken besproken stoffen bepaald. Er is slechts bij $P_H = 11,8$ gewerkt, terwijl alle bepalingen op één enkele na, bij $20^\circ C$ zijn uitgevoerd.

Het resultaat is, dat zich een maximum bij $\pm 2900 \text{ \AA}$ vormt, dat slechts weinig hooger gelegen is dan het maximum bij acetol zelf. (Tabel II. 1, 2, 3. Fig. 37). Na eenigen tijd begint de absorptie terug te loopen tot na 2 dagen log $\epsilon = 1,75$ is geworden. Het maximum ligt dan bij 2850 \AA . (Tabel II. 4).

De opnamen na neutralisatie stemmen bij een inwerking van 1 tot 5 uur overeen in karakter. Er ontstaat na de neutralisatie een curve, die in groote trekken met die van acetol overeenkomt. (Tabel III. 2 en 3. Fig. 38 en 39). Na 2 dagen den invloed der OH-ionen ondergaan te hebben, heeft het acetol een stof opgeleverd, die eenige overeenkomst met het reactieproduct bij melkzuuraldehyde vertoont. (Tabel III. 4. Fig. 40).

Het eigenaardige gedrag van acetol bij de bepaling dezer absorptiespectra wordt natuurlijk voor een groot deel veroorzaakt door de eigen absorptie van deze stof. Duidelijk blijkt, dat zich een stof vormt, welke een absorptiemaximum bij $\pm 2900 \text{ \AA}$ vertoont. Deze absorptie zal de reeds aanwezige absorptie bij 2750 \AA versterken,

¹⁾ Bergmann en Ludewig. Ann. 436. 176 (1923).

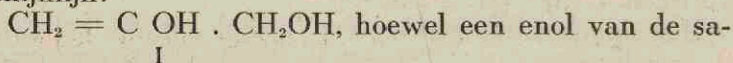
welke laatste echter door de omzetting van acetol zal afnemen. Speelt zich tegelijkertijd nog een andere reactie af, waardoor acetol verdwijnt, zonder dat een nieuwe absorberende stof gevormd wordt, dan is een mogelijkheid van daling der absorptie gegeven.

De verschuiving van het maximum naar kortere golflengten bij langdurige inwerking der buffers, is een verschijnsel, dat bij alle tot nu onderzochte stoffen voorkwam.

Uit de eenige bij 40° C uitgevoerde bepaling blijkt, dat de reactie bij die temperatuur een analoog verloop heeft. Op grond van het feit, dat hier twee reacties in tegengestelden zin de hoogte der absorptie kunnen beïnvloeden, kan uit de verkregen uitkomst geen conclusie over een mogelijke versnelling der reactie getrokken worden.

Over de zich onder den invloed van alkaliën afspelende reacties in acetoloplossingen is weinig bekend. Kling¹⁾ deelt mede, dat zich zouten van de samenstelling $4 (C_3H_6O_2) \cdot CaO$ en $4 (C_3H_6O_2) \cdot BaO$ kunnen vormen. Bij verwarming kleurt zich de oplossing van deze zouten bruin. Verder vindt hij²⁾, dat het geleidingsvermogen van een zwak alkalische acetoloplossing langzaam afneemt, waaruit hij besluit, dat acetol een „pseudozuur” is.

Door Fischer, Baer en Feldmann³⁾ is de acetonverbinding van het geëmoliseerde acetol bereid, welke door verdund azijnzuur wordt verzeept tot acetol. De door hem gevolgde bereidingsmethode, nl. door afsplitsing van HCl uit de acetonverbinding van het α -chlorhydrine, maakt de volgende constitutie van het enol waarschijnlijk:



menstelling $CH_3 \cdot \underset{\text{II}}{\text{C OH}} = \text{C H OH}$ ook niet uitgeslo-

¹⁾ Kling. Compt. rend. 139. 740 (1904).

²⁾ Kling. Compt. rend. 140. 1256 (1905).

³⁾ Fischer, Baer en Feldmann. Ber. 63. 1732 (1930).

ten is. De laatste enolvorm zou een verklaring kunnen geven van het tusschen acetol en melkzuuraldehyde bestaande evenwicht, waarvan in het vorige hoofdstuk sprake was. De aldolcondensatie van acetol met formaldehyde¹⁾, welke aan het C-atoom, dat de OH.-groep draagt, plaats vindt, maakt het enol II ook het meest waarschijnlijk.

Emmerling²⁾ ³⁾ beschrijft de vorming van acetol uit glucose door inwerking van vast KOH, Löb⁴⁾ constateert vorming van acetol uit glucose door verwarming met Zn CO₃.

Fischler en Lindner⁵⁾ achten het ontstaan van acetol in het destillaat van zwak alkalische glucose-oplossingen niet uitgesloten. De oorspronkelijke veronderstelling, dat zich hierbij alleen methylglyoxaal vormt⁶⁾, kan niet gehandhaafd worden, daar acetol en methylglyoxaal hetzelfde osazon geven.

Baudish en Deuel⁷⁾ en Baudish⁸⁾ toonden met behulp van een specifieke reactie op acetol reeds aan, dat in ieder geval acetol in het destillaat aanwezig is.

Nodzu en Goto⁹⁾ vinden in het destillaat bij behandeling met HCl-semi-carbazide nagenoeg uitsluitend acetolsemicarbazon.

Het spectrografisch onderzoek van Marchlewski, Pizlo en Urbanczyk¹⁰⁾ leverde reeds een verschil op tusschen de absorptiecurves van oplossingen van methylglyoxaal, bereid door oxydatie van glycerine en wateronttrekking aan dioxyaceton eenerzijds en door destillatie van glucose anderzijds. De door hen bepaalde absorptiecurves van het destillaat zouden volgens het voorgaande dus be-

1) Fischer en Baer. *Helv. Chim. Acta* 20. 1215 (1937).

2) Emmerling. *Chem. - Ztg.* 1880. 807.

3) Emmerling en Luges. *Ber.* 14. 1005 (1881).

Ber. 16. 837 (1883).

4) Löb. *Biochem. Z.* 12. 78 (1908).

5) Fischler en Lindner. *Z. physiol. Chem.* 175. 236 (1928).

6) Nef. *Ann.* 335. 247 (1904).

7) Baudish en Deuel. *J. Am. Chem. Soc.* 44. 1585 (1922).

8) Baudish. *Biochem. Z.* 89. 279 (1918).

9) Nodzu en Goto. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 11. 381 (1936).

10) Marchlewski, Pizlo en Urbanczyk. *Biochem. Z.* 264. 437 (1935).

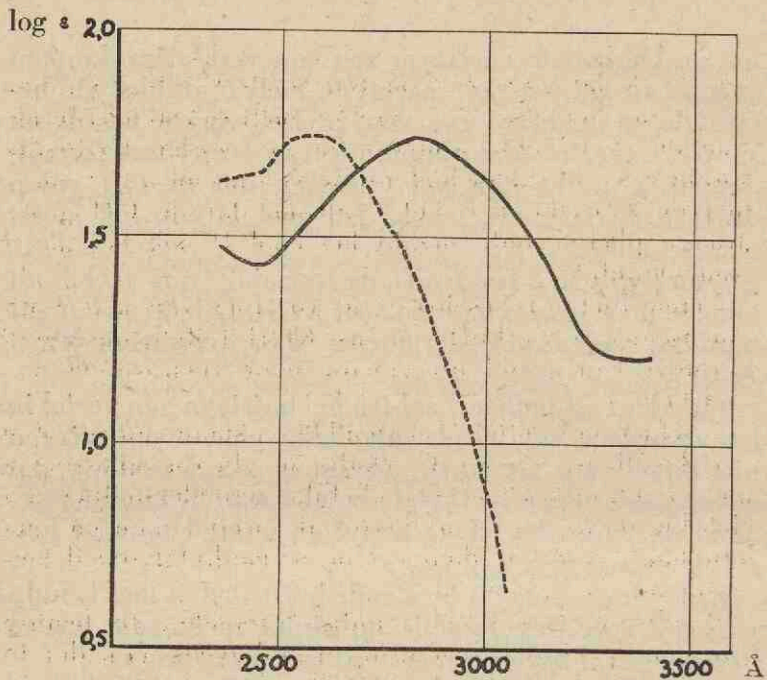


Fig. 40. Acetol.
 — 48 uur. $P_H = 11.8$. $20^\circ C$

trekking hebben op acetol. Zij bepalen één absorptiecurve bij $P_H = 11.68$, echter zonder den tijd te vermelden, gedurende welke het acetol zich bij deze P_H bevond. Hierbij vinden zij slechts geringe verandering der absorptie, welke vnl. bestaat in een verschuiving van het maximum naar langere golven. Dit vertoont overeenkomst met mijn eigen metingen aan acetol, zoodat ook hierdoor de aanwezigheid van acetol in het destillaat van alkalische glucoseoplossingen waarschijnlijker gemaakt wordt.

Deze beschouwingen doen aan de waarneming van Nef (l.c.), dat zich onder invloed van alkaliën uit glucose methylglyoxaal vormt, geen afbreuk, doch stellen duidelijk in het licht, dat acetol bestendiger is tegen alkaliën en zoodoende aan het alkalisch milieu door destil-

latie onttrokken kan worden. Het methylglyoxaal kan slechts als osazon worden verkregen, als het phenylhydrazine bij de vorming aanwezig is.

Deze grootere resistentie van acetol tegen alkaliën wordt door het spectrografisch onderzoek bevestigd. Uit dit onderzoek blijkt ook, dat het acetol langzaam uit de oplossing verdwijnt. Over het zich vormende reactieproduct zijn in de litteratuur geen duidelijke gegevens te vinden; een poging om hiervoor alleen uit het spectrografisch gevondene een schema op te stellen is te onzeker. Wel blijkt duidelijk, bij vergelijking van de resultaten met die bij glucose verkregen, dat het acetol niet de aanleiding tot de bij glucose ontstaande absorptie is.

ACETOL

TABEL I.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 66/1 fig. 36		pl. 66/2 fig. 36		pl. 67/4 en 5 fig. 36		pl. 68/2 fig. 36	
	10 min. 20° C P _H = 7		20 min. 20° C P _H = 7		40 min. 20° C P _H = 7		168 h 20° C P _H = 7	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	1,006	10,1
2300	—	—	—	—	—	—	1,006	10,1
2350	—	—	—	—	1,047	11,1	1,075	10,2
2400	—	—	—	—	1,142	13,9	1,182	10,4
2450	—	—	—	—	1,314	20,6	1,340	21,9
2500	1,485	30,5	1,474	29,8	1,469	29,4	1,494	31,2
2550	1,613	41,0	1,602	40,0	1,611	40,8	1,624	42,1
2600	1,685	48,4	1,693	49,3	1,714	51,8	1,743	55,3
2650	1,786	61,1	1,802	63,4	1,796	62,5	1,793	62,1
2700	1,832	67,9	1,832	67,9	1,840	69,2	1,828	67,3
2750	1,841	69,4	1,842	69,5	1,842	69,5	1,841	69,3
2800	1,779	60,1	1,803	63,5	1,807	64,1	1,824	66,7
2850	1,722	52,7	1,722	52,7	1,722	52,7	1,736	54,4
2900	—	—	—	—	1,576	37,7	1,586	38,5
2950	—	—	—	—	1,377	23,8	1,384	24,2
3000	—	—	—	—	1,201	15,9	1,231	17,0
3050	—	—	—	—	1,022	10,5	1,080	12,0
3100	—	—	—	—	—	—	0,939	8,7
3150	—	—	—	—	—	—	0,795	6,2
3200	—	—	—	—	—	—	0,640	4,4
3250	—	—	—	—	—	—	0,454	2,8
3300	—	—	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

ACETOL

TABEL II.

Golf- lengte in Å.	1.		2.		3.		4.	
	pl. 71/3	fig. 37	pl. 139/1	fig. 37	pl. 159/3	fig. 37	pl. 140/1	fig. 37
	35 min	20° C	1 h	20° C	5 h	20° C	48 h	20° C
	$P_H = 11,8$		$P_H = 11,8$		$P_H = 11,8$		$P_H = 11,8$	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	1,406	25,5	—	—	—	—	—	—
2300	1,274	18,8	—	—	—	—	—	—
2350	1,303	20,1	—	—	—	—	1,478	30,1
2400	1,136	13,7	1,615	41,2	1,596	39,4	1,464	29,1
2450	1,210	16,2	1,487	30,7	1,633	42,9	1,428	26,8
2500	1,382	24,1	1,533	34,1	1,668	46,6	1,464	29,1
2550	1,429	26,9	1,653	45,0	1,712	51,5	1,508	32,2
2600	1,588	38,7	1,814	65,2	1,833	68,4	1,570	37,2
2650	1,686	48,5	1,897	78,9	1,875	75,0	1,625	42,2
2700	1,815	65,3	1,965	92,3	1,925	84,1	1,678	47,6
2750	1,870	74,1	2,021	105	1,961	91,4	1,702	50,3
2800	1,952	89,5	2,068	117	1,997	99,3	1,714	51,8
2850	1,952	89,5	2,091	123	2,038	109	1,746	55,7
2900	2,008	102	2,091	123	2,020	105	1,702	50,3
2950	1,984	96,4	2,079	120	1,985	96,6	1,677	47,5
3000	1,910	81,3	2,030	107	1,913	81,8	1,640	43,6
3050	1,788	61,4	1,902	79,8	1,764	58,1	1,578	37,8
3100	1,671	46,9	1,671	46,9	1,575	37,6	1,508	32,2
3150	1,136	13,7	1,380	24,0	1,330	21,4	1,428	26,8
3200	—	—	—	—	1,107	12,8	1,343	22,0
3250	—	—	—	—	—	—	1,241	17,4
3300	—	—	—	—	—	—	1,220	16,6
3350	—	—	—	—	—	—	1,218	16,5
3400	—	—	—	—	—	—	1,212	16,3

ACETOL

TABEL III.

Golf- lengte in Å	1		2		3		4	
	pl. 71/4		pl. 139/2 fig. 38		pl. 139/4 fig. 39		pl. 140/2 fig. 40	
	40 min 40° C P _H = 11,8		1 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.		5 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.		48 h 20° C P _H = 11,8 geneutr.	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	1,942	87,5	—	—	—	—	—	—
2350	1,910	81,3	—	—	—	—	1,638	43,4
2400	1,870	74,1	1,448	28,1	1,645	44,2	1,645	44,2
2450	1,905	80,3	1,443	27,7	1,683	48,2	1,651	44,8
2500	1,935	86,1	1,522	33,3	1,716	52,0	1,742	55,2
2550	1,948	88,7	1,578	37,8	1,732	53,9	1,742	55,2
2600	1,962	91,6	1,613	41,0	1,738	54,7	1,742	55,2
2650	1,955	90,2	1,651	44,8	1,751	56,4	1,713	51,6
2700	2,032	108	1,694	49,4	1,802	63,4	1,633	42,9
2750	2,042	110	1,675	47,3	1,774	59,4	1,529	33,8
2800	2,052	113	1,624	42,1	1,698	49,9	1,460	28,8
2850	2,052	113	1,601	39,9	1,596	39,4	1,332	21,5
2900	2,064	116	1,466	29,2	1,473	29,7	1,188	15,4
2950	2,059	115	1,200	15,8	1,358	22,8	1,061	11,5
3000	2,027	106	1,079	12,0	1,246	17,6	0,895	7,9
3050	1,955	90,2	0,980	9,6	—	—	0,644	4,4
3100	1,870	74,1	—	—	—	—	—	—
3150	1,788	61,4	—	—	—	—	—	—
3200	—	—	—	—	—	—	—	—
3250	—	—	—	—	—	—	—	—
3300	—	—	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

HOOFDSTUK IX

GLUCOSE.



Bereiding.

Voor het onderzoek werd gebruik gemaakt van glucose, die volgens Hudson en Dale¹⁾ gezuiverd was.

Zuivere handelsglucose wordt opgelost en met norit op $\pm 97^\circ \text{C}$ verwarmd. Na aanzuren met H_3PO_4 wordt gefiltreerd door asbest en in vacuo ingedampt tot een gehalte van 70–75%. De verkregen vloeistof wordt met een gelijk volume ijszijn gemengd en geroerd tot de temperatuur ongeveer 15°C bedraagt. De uitgekristalliseerde glucose wordt afgefiltreerd en achtereenvolgens uitgewassen met ijszijn, 95% alcohol en absolute alcohol. Het drogen geschiedt in vacuo bij een begintemperatuur van 50°C . Deze mag onder het drogen tot 70°C oplopen.

Eigenschappen.

Het aldus bereide preparaat (I) bevatte nog 0,1% azijnzuur, doch was verder geheel zuiver. Een tweede hoeveelheid glucose (II), volgens hetzelfde voorschrift bereid, bevatte geen azijnzuur en was geheel zuiver.²⁾

Van beide preparaten is de rotatie bepaald bij een concentratie van 1 molair op verschillende tijdstippen na het oplossen. Tegelijkertijd werd de rotatie van een monster zuivere glucose bepaald, bereid door omkristallisee-

¹⁾ Hudson en Dale. J. Am. Chem. Soc. 39. 522 (1917).

²⁾ Gaarne breng ik hier dank aan den heer Westerterp voor het bereiden van deze tweede portie glucose.

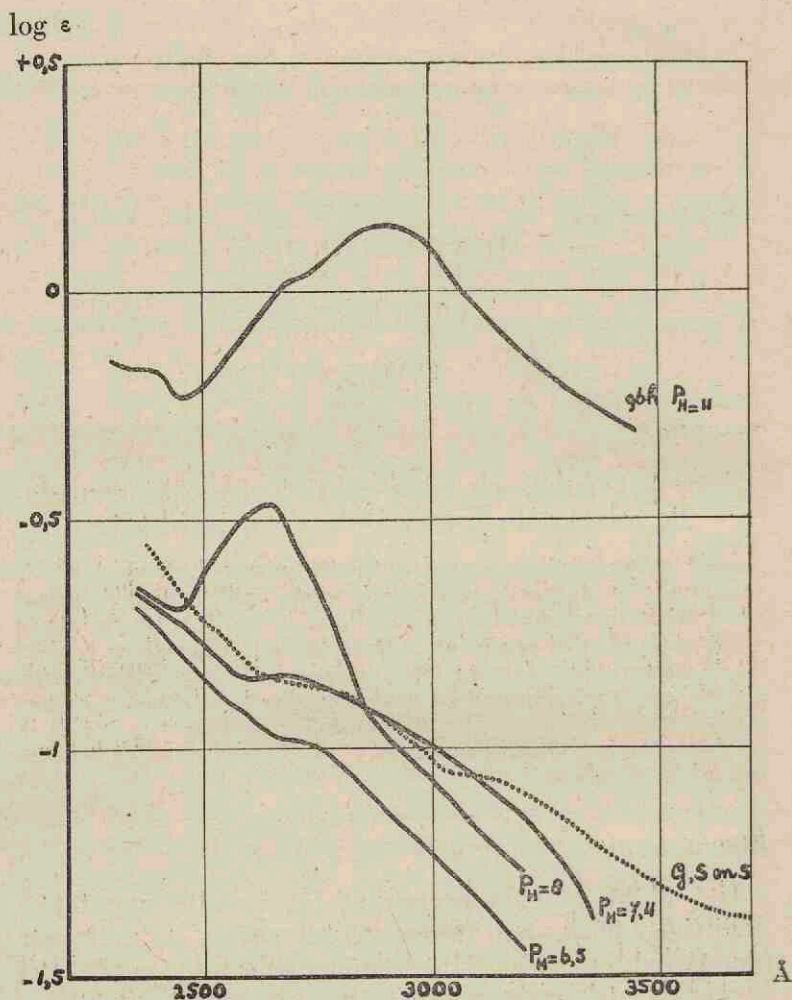


Fig. 41. Glucose neutraal, na 3 uur $P_H = 7.4$, 40°C ,
na 96 uur $P_H = 8.0$, 40°C , na 96 uur $P_H = 11.0$, 37°C .
..... Goos, Schlubach en Schröter.

ren uit methylalcohol (III). De preparaten gaven een klein verschil in eindwaarde voor de rotatie, vermoedelijk ten gevolge van de aanwezigheid van azijnzuur en een spoor water. Om een vergelijking tusschen het ver-

loop der rotatie bij de verschillende preparaten mogelijk te maken, werd de eindwaarde van één der preparaten als juist aangenomen en de uitkomsten bij de andere vermenigvuldigd met een factor $\frac{\text{juiste eindwaarde}}{\text{gevonden eindwaarde}}$.

Tijd in min.	$[\alpha]_D$ I	$[\alpha]_D$ II	$[\alpha]_D$ III
9	77,0°	—	65,7°
10	—	105,2°	—
11	76,7°	—	64,7°
20	—	97,8°	—
25	72,5°	—	62,0°
51	66,4°	—	—
56	65,1°	—	57,0°
60	—	78,0°	—
108	58,8°	—	—
120	—	64,2°	54,0°
180	—	57,6°	—
185	54,6°	—	53,5°
240	—	54,1°	—
267	53,2°	—	52,7°
300	—	53,19°	—
360	—	52,73°	—
412	52,73°	—	52,73°

Geëxtrapoleerd op tijd 0 min vinden we voor de beginrotaties der drie preparaten de volgende waarden:

I 82° II 111° III 69°.

De reactie van Schiff was bij alle drie de preparaten zeer zwak positief.

Het absorptiespectrum in neutraal milieu.

Tengevolge van de aanwezigheid van een aldehyde- of ketongroep bij de suikers verwacht Purvis¹⁾ een specifieke absorptie bij ongeveer 2700 Å. Zijn onderzoekingen bevestigden deze veronderstelling. Tot eenzelfde resul-

¹⁾ Purvis. J. Chem. Soc. 123. 2519 (1925).

taat komt Niederhoff ¹⁾). Laatstgenoemde vindt deze absorptieband zelfs nog na herhaalde omkristallisatie.

De klassieke onderzoeken van Hartley ²⁾ in deze richting gaven slechts een continue absorptie te zien. Ook Bielecki en Wurmser ³⁾ vonden bij hun proeven met zetmeel algeheele afwezigheid van een specifieke absorptie. Een resultaat als dat van Hartley en van Bielecki en Wurmser kon verwacht worden als gevolg van de vorming van cyclische halfacetalen bij pentosen en hexosen.

Niederhoff schrijft den door hem gevonden absorptieband toe aan het feit, dat zich tusschen den lactolvorm der suikers en den aldehyde-vorm een evenwicht instelt en stelt de laatstgenoemde, de al-glucose, dan verantwoordelijk voor den door hem gevonden absorptieband.

Daarentegen vinden Gabryelski en Marchlewski ⁴⁾ een continue absorptie bij glucose, galactose, maltose, raffinose, arabinose en rhamnose. Henri en Schou ⁵⁾ bevestigen hun resultaten voor glucose. Tot dezelfde uitkomsten komen Goos, Schlubach en Schröter ⁶⁾. Bij pentamethylglucose vinden laatstgenoemde schrijvers een sterk verhoogde absorptie in de buurt van den gewonen CO-band. Uit de laatste drie publicaties blijkt wel, dat, indien de mogelijkheid tot vorming van een half-acetaal aanwezig is, de absorptie bij 2700 Å uitblijft.

De resultaten van het onderzoek van Purvis en Niederhoff blijven echter onverklaard. Dat zich in oplossingen van glucose in water een evenwicht instelt tusschen al-glucose en verschillende cyclische isomeren, wordt ook door andere onderzoekers dan Niederhoff aangenomen ⁷⁾.

¹⁾ Niederhoff. *Z. physiol. Chem.* 165. 150 (1927).

id. 167. 310 (1927).

²⁾ Hartley. In *Kayser. Handb. Spektroch.* III.

³⁾ Bielecki en Wurmser. *Biochem. Z.* 43. 159 (1912).

⁴⁾ Gabryelski en Marchlewski. *Biochem. Z.* 250. 585 (1932).

⁵⁾ Henri en Schou. *Z. physiol. Chem.* 174. 295 (1928).

⁶⁾ Goos, Schlubach en Schröter. *Z. physiol. Chem.* 186. 148 (1930).

⁷⁾ Lowry. *Union Intern. de Chimie.* 1929.

Micheel. *Chemie der Zucker.* Leipzig 1939. bl. 218.

Bevindt de α -glucose zich echter in denzelfden vorm als bij de in de vorige hoofdstukken behandelde α -oxyaldehyden, dan is geen absorptie te verwachten. Het is geenszins uitgesloten, dat de α -glucose gehydrateerd is; dit wordt door Lowry zelfs aangenomen om de muta-rotatie te verklaren. De omzetting van α - en β -glucose, zooals deze bij de muta-rotatie plaats vindt, schijnt echter niet via den gehydrateerden toestand te verlopen.¹⁾

Om na te gaan of glucose direct na het oplossen en dus gedurende het verloop der muta-rotatie zich anders gedraagt dan na beëindiging van deze reactie, heb ik op verschillende tijdstippen, zeer kort na het bereiden der oplossing, de absorptiecurve bepaald. Hierin lag, voor zoover ik kon nagaan, nog de eenige mogelijkheid om een verklaring te geven van het verschil in uitkomsten tusschen de genoemde schrijvers, zonder het gebruik van verontreinigde preparaten aan te nemen. De door mij gebruikte apparatuur maakte het mogelijk om het tijdstip, waarop de absorptie werd bepaald, zeer dicht na het oplossen te kiezen. Een eigenaardige moeilijkheid deed zich voor, doordat, onmiddellijk na het oplossen, zich zeer fijne luchtbelletjes in de oplossing vormden. De invloed hiervan was bij de eerste proeven een daling der absorptiecurve met den tijd. Ik ondervind deze moeilijkheid door de glucose in vacuo op te lossen. Hiervoor werd een maatkolfje van een zijbuis voorzien en met een doorboorde gummistop, waarin een scheitrechter was geplaatst, gesloten. De glucose werd in het kolfje gebracht, het geheel luchtleedig gemaakt en door de scheitrechter tot de streep aangevuld. Na 6 min kon de eerste absorptiecurve worden gemaakt. Tegelijkertijd werden de, in het begin van dit hoofdstuk opgenomen, rotatie-waarden bepaald.

De uitkomsten der absorptieproeven zijn opgenomen in tabel I. Voor de bepalingen werd preparaat I in een 1-molair oplossing in koolzuurvrij water gebruikt. De P_H der oplossing was 6,5, tengevolge van een spoor azijnzuur. Bij proeven met preparaat II, dat vrij van azijn-

¹⁾ Baker, Ingold, Thorpe. J. Chem. Soc. 125. 268 (1924).

zuur was, werden geen andere uitkomsten verkregen. Het resultaat is, dat geen specifieke absorptie in de oplossingen aantoonbaar is. De geheele absorptiecurve (zie fig. 41) ligt onder die van Goos, Schlubach en Schröter en van Gabryelski en Marchlewski en komt ongeveer overeen met die van Henri en Schou. Aan de kleine verhooging rond 2750 Å meen ik geen groote waarde te mogen toekennen.

Preparaat II (tabel II, 1) vertoont een iets sterkere absorptie, maar evenmin een maximum. Preparaat III, dat niet uit een zure oplossing tot kristallisatie was gebracht, doch wel zeer zuiver was, geleek in zijn gedrag meer op de preparaten van Niederhoff en Purvis. Ik meen dan ook de uitkomsten van deze laatste onderzoekers te moeten toeschrijven aan de aanwezigheid van een verbinding, die bij een P_H boven 7 uit glucose wordt gevormd. De bespreking van deze veronderstelling behoort echter in de volgende paragraaf.

Het absorptiespectrum in alkalisch milieu.

In drie publicaties geven Marchlewski en zijn medewerkers ¹⁾ de resultaten van hun spectrografisch onderzoek van suikers in alkalisch milieu. Ondanks den breedten opzet van hun onderzoek, is het niet mogelijk om uit hun publicaties een inzicht te verkrijgen in de reacties, die zich afspelen. De oorzaak hiervan is, naar mijn meening, gelegen in een niet volledig uitsluiten van oxydatie bij de uitvoering van hun proeven en in een te korte inwerkingsduur in sommige gevallen. Hun resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

1^o in sterk alkalisch milieu ontstaan snel absorptiebanden bij 2670 Å en 3100 Å, die bij neutralisatie verdwijnen.

2^o in zwak alkalisch milieu ontstaat na langeren tijd een band bij 2650 Å of bij 2900 Å. Soms ontstaat geen absorptie.

¹⁾ Gabryelski en Marchlewski. Biochem. Z. 250. 385 (1932).

id. 261. 393 (1933).

Marchlewski en Urbanczyk. Biochem. Z. 262. 248 (1933).

Schou en Wurmser ¹⁾ zoeken verband tusschen de reductiepotentiaal van alkalische suikeroplossingen en hun absorptiespectrum. Zij bepalen de absorptie bij $P_H = 8,04$ na een inwerking gedurende 24—120 uur bij $40^\circ C$. Zeer langzaam blijkt zich een stof te vormen, die een absorptieband bij ongeveer 2650 \AA heeft. Deze absorptie heeft na 72 uur haar hoogtepunt bereikt; daarna begint een nog langzamer verminderen der extinctie-coëfficiënt. De ligging van het maximum wordt hierbij niet gewijzigd. De reductiepotentiaal vertoont een soortgelijk verloop.

Fischler, Hauss en Täufel ²⁾ verwarmen een 3% glucose-oplossing in $\frac{1}{100}$ n. NaOH gedurende 18 uur op $40^\circ C$ en vinden één band bij 2850 \AA . Na neutralisatie verdwijnt deze absorptieband langzaam zonder van plaats te veranderen.

Om mijn werk zoo goed mogelijk met dat der genoemde onderzoekers te kunnen vergelijken, heb ik meestal bij overeenkomstige waterstofionenconcentraties gewerkt. Eén groep metingen voerde ik uit in zwak alkalische oplossing ($P_H = 7,4$ — $P_H = 8$), eenige bepalingen bij $P_H = 11$ en een groot aantal bij $P_H = 11,8$. Tenslotte werden eenige spectra in sterk alkalisch milieu ($P_H = 13,6$) bepaald. Het grootste deel van het onderzoek vond zowel bij $20^\circ C$ als bij $40^\circ C$ plaats. In meerdere gevallen werd ook het absorptiespectrum na neutralisatie der oplossing bepaald. De behandeling met de bufferoplossingen geschiedde, zooals bij glycolaldehyde is beschreven. De uitkomsten zijn opgenomen in de tabellen II t/m VIII en in de fig. 41 t/m 49.

Het resultaat van de metingen bij $P_H = 7,4$ is, dat na 3 uur bij $40^\circ C$ een zeer geringe verhooging der absorptie is opgetreden (tabel II. 2). Mijn vermoeden, dat deze absorptie bij langeren duur der proeven zou toenemen, hetgeen in overeenstemming met het onderzoek van Schou en Wurmser zou zijn, werd niet bevestigd. Be-

¹⁾ Schou en Wurmser. Comptes rend. 186. 367 (1928).

²⁾ Fischler, Hauss en Täufel. Biochem. Z. 227. 156 (1930).

palingen, uitgevoerd na 2 dagen bij 20° C, 6 dagen bij 20° C, 6 dagen bij 37° C en 4 dagen bij 40° C, gaven practisch gelijke uitkomsten. Bij $P_H = 8$ vormde zich na 4 dagen wel een maximum bij 2700 Å, dat echter veel lager lag [$\log \epsilon$ (2700 Å) = 0,53—1] dan het door Schou en Wurmser waargenomene [$\log \epsilon$ (2650 Å) = 0,54]. Door de uitvoering der proeven in een stikstofatmosfeer is oxydatie bij mijn bepalingen uitgesloten. Kleine hoeveelheden zuurstof doen ook absorptie bij 2650 Å ontstaan; of dit bij de proeven van S. en W., welke „à l'abri de l'air" zijn gedaan, toch een rol gespeeld heeft, kan ik niet beoordeelen. Door Marchlewski en zijn medewerkers werd nooit selectieve absorptie beneden $P_H = 10,8$ gevonden.

Bij $P_H = 11$ ontstaat na geruimen tijd (96 uur) bij 37° C (door toevallige omstandigheden niet 40° C) een maximum bij ± 2900 Å (tabel II, 4). Kortere inwerkingsduur geeft wel dezelfde verhooging als bij $P_H = 8$, echter slechts geringe absorptie bij 2900 Å.

Hierna volgt het uitvoerige onderzoek bij $P_H = 11,8$. Bij deze P_H wordt na eenige uren voor het eerst, naast de gewone verhooging der absorptie bij 2700 Å, een absorptie boven 3000 Å bemerkbaar. Dit maximum bij ruim 3000 Å neemt niet toe met den tijd, maar gaat langzaam over in een maximum bij 2800—2900 Å. Hiervoor is een inwerking van eenige dagen noodig. Na 23 dagen heeft het karakter der absorptie zich niet gewijzigd, maar is ϵ tot 17 gestegen (tabel III 1—4 en fig. 42).

Duidelijk blijkt het verschil tusschen de stoffen, die deze banden veroorzaken, uit hun gedrag bij neutralisatie. Is er een maximum bij 2900 Å gevormd, dan gaat dit bij neutralisatie over in een absorptieband met een uitgesproken maximum bij 2650 Å, die het meeste overeenkomst vertoont met de op analoge wijze bij glycerinealdehyde verkregen absorptiespectra (glucose, tabel IV, 1, 2 en 3 en fig. 45, 46 en 47). De absorptieband bij ± 3050 Å komt bij grootere alkaliteit veel duidelijker te

log ϵ

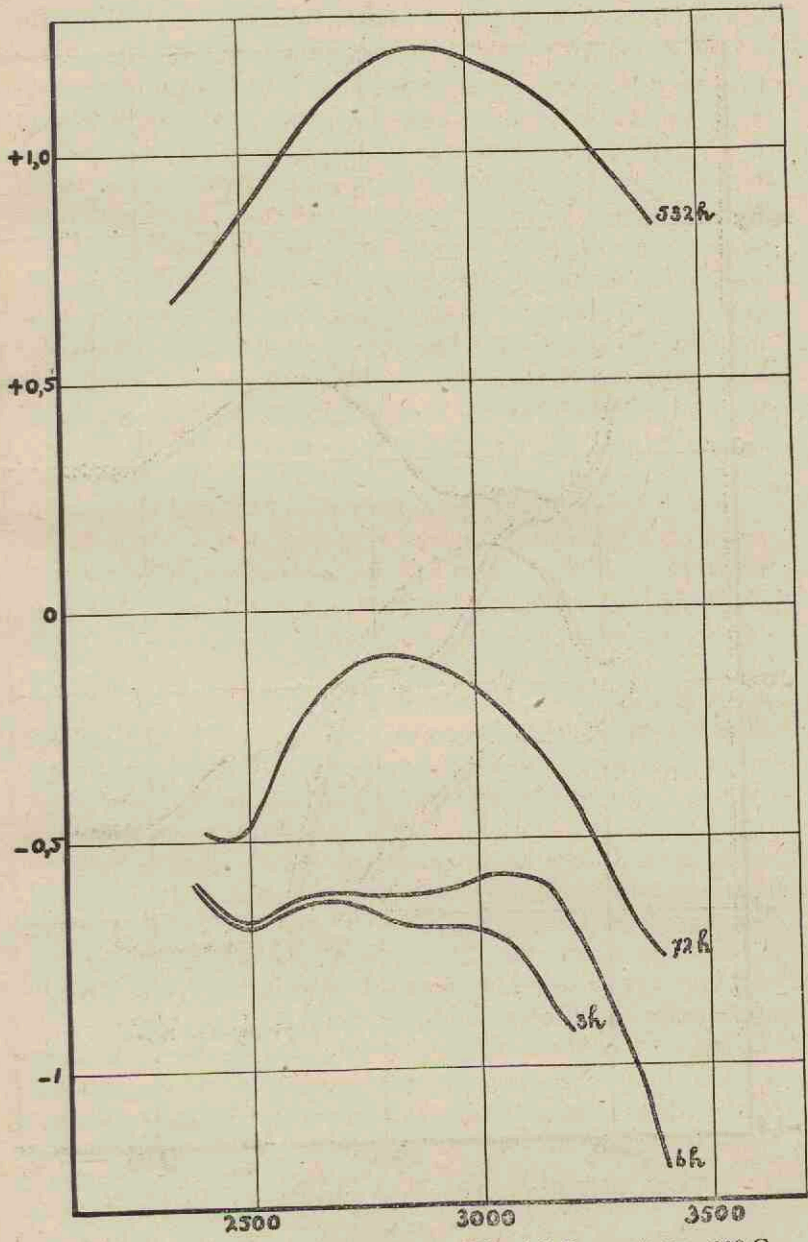


Fig. 42. Glucose na verschillende tijden bij $P_H = 11.8$ en $20^\circ C$ Å

log ϵ

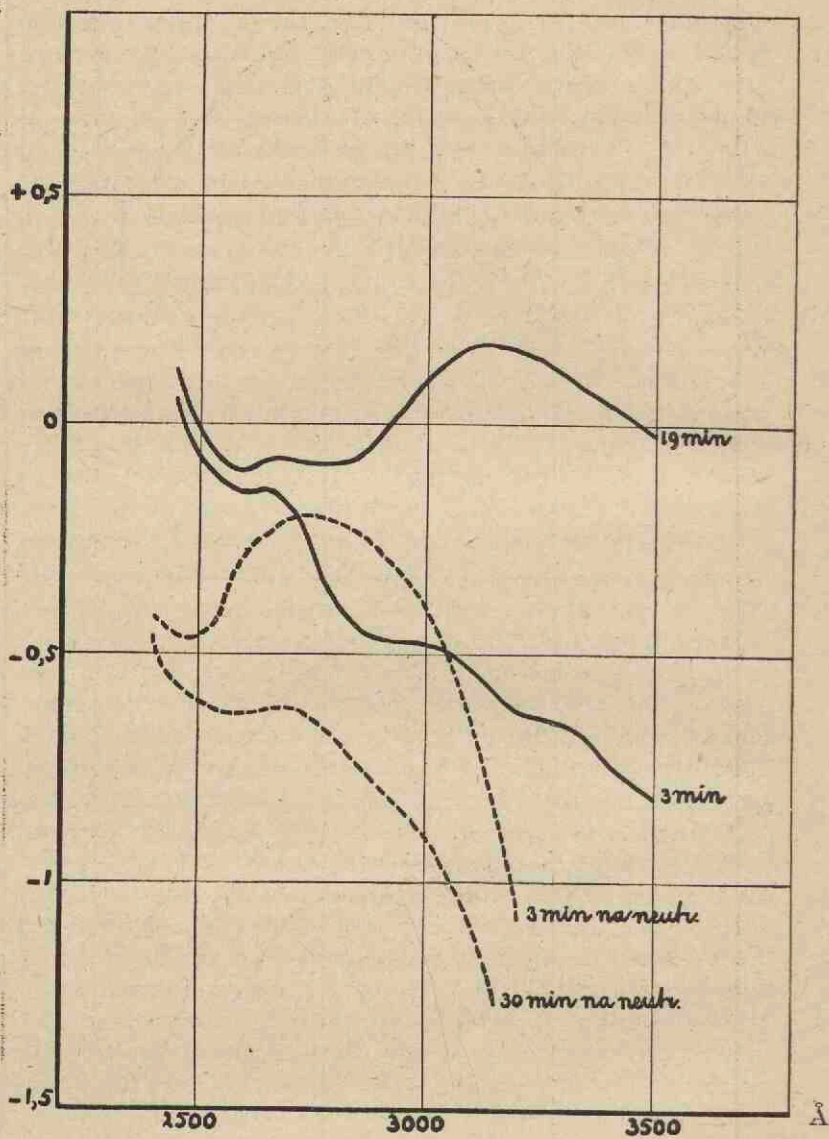


Fig. 45. Glucose na 3 min. en 19 min. $P_H = 13,6$. $20^\circ C$
---- na neutralisatie

voorschijn. In N NaOH met een $P_H = 13,6$ is na 19 min een maximum gevormd, dat bij 3120 Å blijkt te liggen (tabel V, fig. 43). Bij de opnamen, na 3 min. en 19 min. gemaakt, springt direct in het oog, dat zich eerst het maximum bij 2650 Å vormt en daarna dat bij 3100 Å. Een zelfde verschijnsel, doch veel minder duidelijk, had zich reeds bij $P_H = 11,8$ voorgedaan. Bij neutralisatie verdwijnt de band bij 3120 Å snel, langzamer volgt ook die bij 2650 Å. Mooier dan bij $P_H = 11,8$ demonstreert zich hier het feit, dat de reactie, die de band bij 3120 Å veroorzaakt, omkeerbaar is. Dat hier nog geen andere stoffen gevormd zijn, blijkt ook uit de reductie van het reagens van Luff, die zelfs na 1 uur nog praktisch onveranderd is. Heeft zich daarentegen de absorptieband bij 2900 Å gevormd, dan is ook steeds het reducerend vermogen t.o.v. het reagens van Luff afgenomen.

Tot slot de proeven bij 40° C en $P_H = 11,8$. Het geheele complex der verschijnselen, die de absorptie bij 20° C veroorzaken, speelt zich nu veel sneller af. Na den eersten band bij 2700 Å ontwikkelt zich een band bij rond 2900 Å, waarbij $\log \epsilon$ de waarde 3 bereikt. Een maximum bij 3100 Å wordt praktisch niet waargenomen. Het is mogelijk, dat de waargenomen verschuiving naar 3000 Å in de opname na 4 uur er door veroorzaakt wordt, maar zeker is dit niet.

Neutralisatie levert absorptiecurves op, die een scherp maximum bij 2650 Å hebben. Na een inwerking gedurende ongeveer 3 uur wordt dus het geheele beeld der absorptie beheerscht door een stof, die een maximum bij 2900 Å bezit en bij neutralisatie overgaat in een stof met een maximum bij 2650 Å. De ligging dezer maxima en de grootte der bijbehorende extinctiecoëfficiënten vertoonen groote overeenkomst met die van glycerinealdehyde en dioxyaceton, wanneer deze stoffen op dezelfde wijze behandeld zijn.

Na deze beschrijving der waargenomen feiten, moet ik nog wijzen op een verschijnsel, dat zich voordoet, wan-

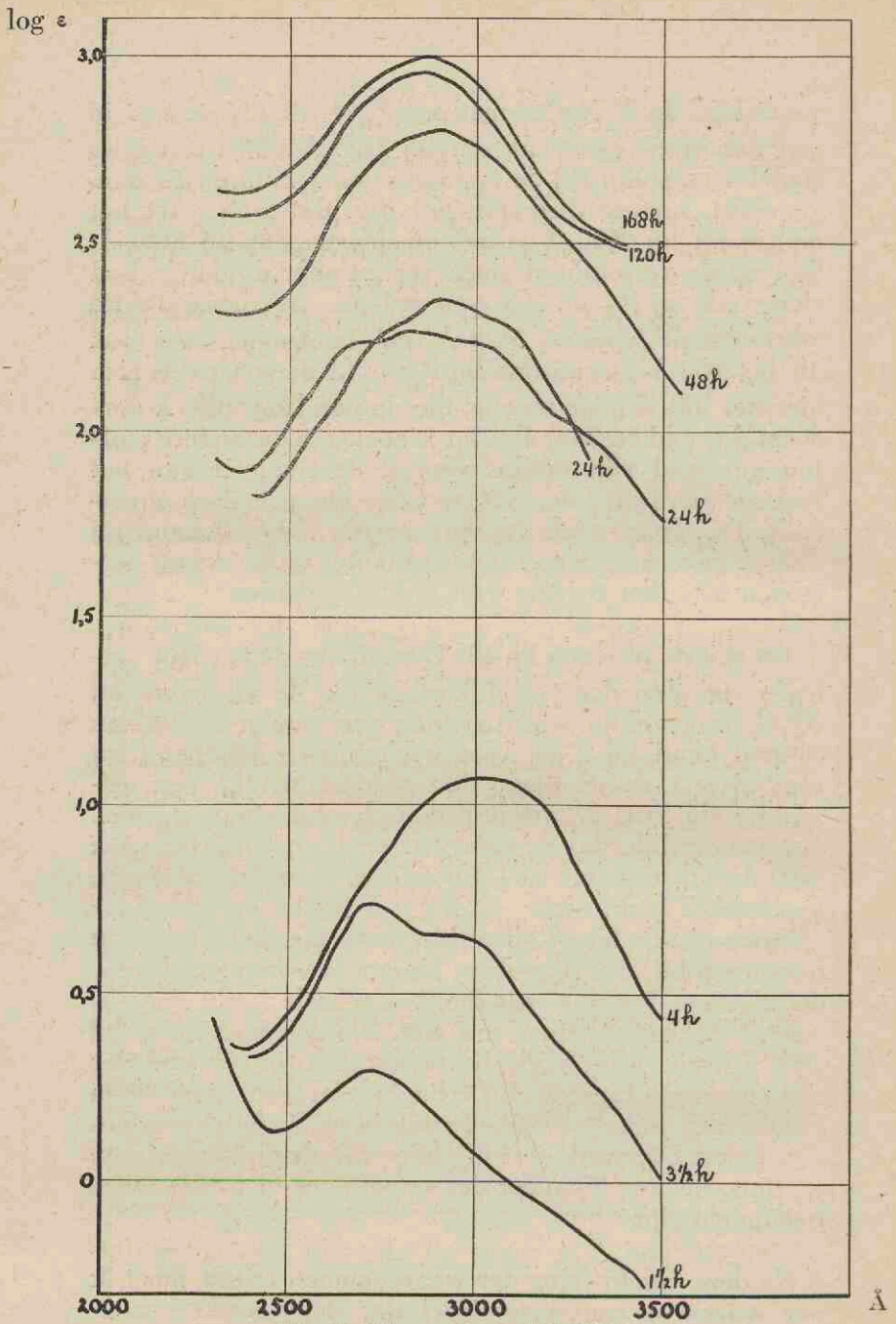


Fig. 44. Glucose $P_H = 11,8$ $40^\circ C$

neer deze proeven niet onder volstreekte buitensluiting van zuurstof worden uitgevoerd. De in tabel VI, 4 opgenomen bepaling werd uitgevoerd in een dichtgesmolten buis met zeer weinig lucht boven de vloeistof. De absorptie verschuift naar kortere golflengten en is veel geringer dan ze in vergelijking met de vorige opnamen zou moeten zijn. Hetzelfde doet zich voor bij de opname van tabel VII, 1. Hier is door den langeren duur der inwerking het verschijnsel veel duidelijker. In figuur 44 is deze absorptiecurve ter demonstratie opgenomen. Juist bij glucose, waar het ontstaan der absorptiebanden meer tijd vergt dan bij de triosen, treedt deze invloed van de zuurstof op den voorgrond. Daar ik aanvankelijk alle bepalingen in dichtgesmolten buizen met weinig lucht erboven uitvoerde, zou ik de gegeven voorbeelden met vele kunnen vermeerderen.

Als we de resultaten kort samenvatten, kunnen we dus zeggen, dat er onderscheid gemaakt moet worden tusschen de banden bij $\pm 2700 \text{ \AA}$ en 3100 \AA eenerzijds, die met een omkeerbare reactie samenhangen en den band bij 2900 \AA anderzijds, welke het gevolg is van een niet-omkeerbare reactie. Bovendien is vooral het ontstaan van den band bij 3100 \AA afhankelijk van de P_H (bij een P_H onder 11,8 is hij nooit waargenomen), terwijl de band bij 2900 \AA ook bij geringere alkaliteit ontstaat, mits de tijden lang genoeg gekozen worden.

Bij de behandeling der absorptie van glucose in neutraal milieu wees ik er reeds op, dat ter verklaring van het verschijnsel der mutarotatie, een geringe hoeveelheid der glucose in aldehydevorm, de al-glucose, wordt aangenomen. Vele auteurs nemen nu als eerste gevolg van een verhoogde concentratie aan OH^- -ionen in de oplossing, een verhooging van de snelheid der reactie ring-glucose \rightarrow al-glucose aan. De OH^- -ionen zouden dan als katalysator bij de genoemde reactie moeten optreden. De invloed, die H^+ -ionen en OH^- -ionen op deze reactiesnel-

GLUCOSE

log ϵ

log ϵ

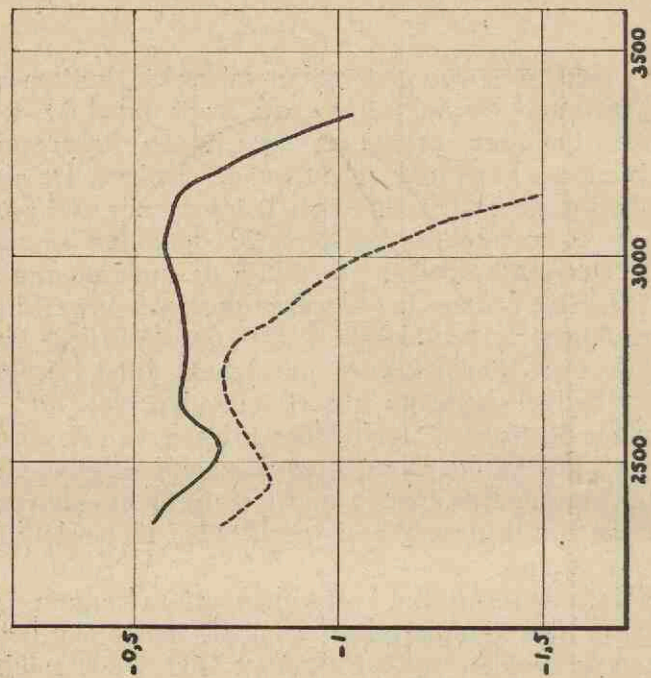


Fig. 46. — na 6 uur bij $P_H = 11,8$ en $20^\circ C$
 ---- idem na neutralisatie

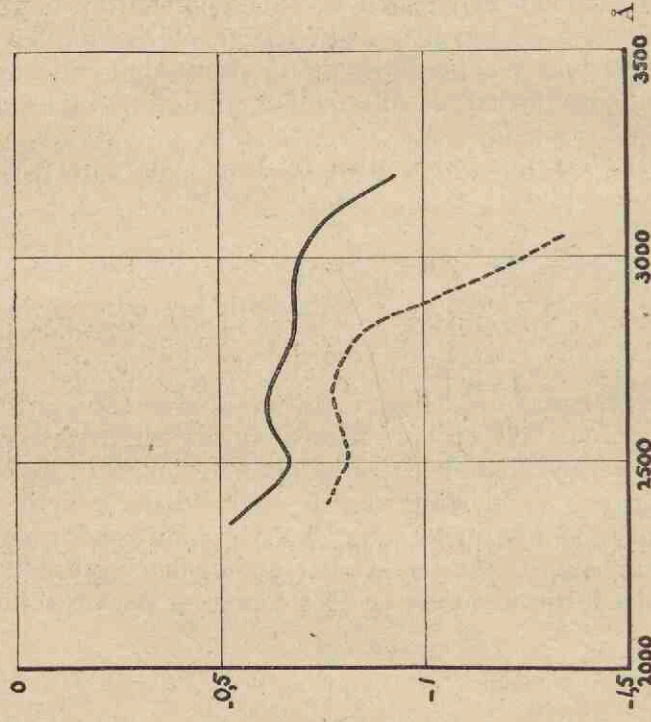


Fig. 45. — na 5 uur bij $P_H = 11,8$ en $20^\circ C$
 ---- idem na neutralisatie

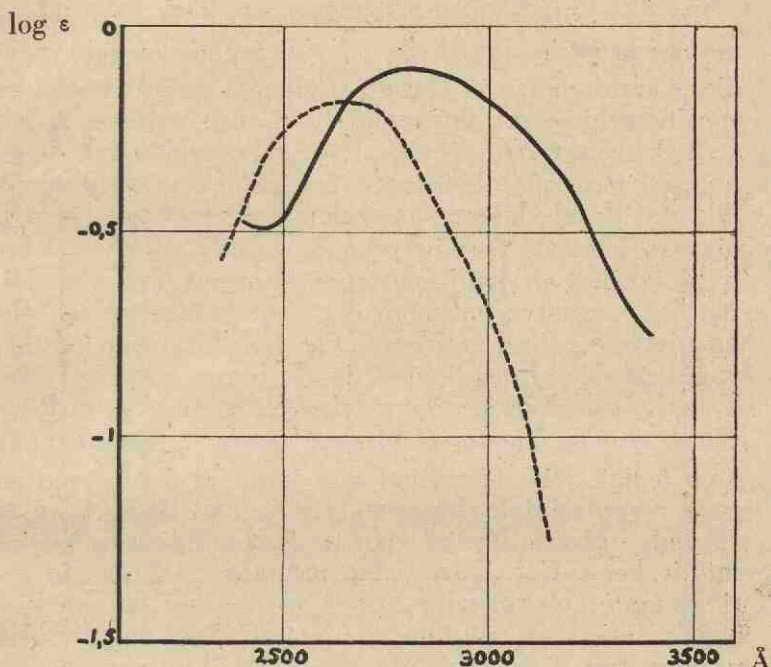


Fig. 47. Glucose

— na 72 uur. $P_H = 11,8$. $20^\circ C$
 ---- idem na neutralisatie

heid uitoefenen, werd door Hudson¹⁾ als volgt weergegeven:

$$k = k_0 + k_{H^+} \times C_{H^+} + k_{OH^-} \times C_{OH^-}$$

In deze vergelijking stelt k de snelheidsconstante der mutarotatie voor, k_0 de waarde voor deze grootte tusschen $P_H = 4$ en $P_H = 6$, k_{H^+} en k_{OH^-} respectievelijk constanten voor den invloed der H^+ ionen en OH^- ionen. Hudson vond voor deze constanten de volgende waarden: $k_0 = 0,0096$, $k_{H^+} = 0,258$, en $k_{OH^-} = 9750$.

¹⁾ Hudson. J. Am. Chem. Soc. 29. 1571 (1907), 39. 320 (1917).

ook Kuhn en Jacob. Z. physik. Chem. 113. 389 (1924).

Brönsted en Guggenheim. J. Am. Chem. Soc. 49. 2554 (1927).

Uit deze cijfers blijkt de sterke invloed der OH-ionen, die zoo groot is, dat bij $P_H = 9$ de reactiesnelheid reeds niet meer te meten is. Dat de al-glucose zich dan eerst na een inwerking van dagen bij $40^\circ C$ zou vormen, zooals door Schou en Wurmser (l.c.) verondersteld wordt, komt mij niet waarschijnlijk voor. Wel is het zeer goed mogelijk, dat de al-glucose in zwak alkalisch milieu aanleiding geeft tot de vorming van de door S. en W. met behulp van het absorptiespectrum waargenomen stof. Dit zou het langzame optreden der door hen gevonden absorptieband geheel verklaren. Op dezelfde wijze kan het optreden der absorptieband in de preparaten van Niederhoff en Purvis waarschijnlijk gemaakt worden. Wordt glucose omgekristalliseerd bij een P_H , die tusschen 4 en 6 ligt, (zie Bereiding) dan komt in het preparaat geen verontreiniging door stoffen met de door N. en P. gevonden absorptieband voor en is bovendien de beginrotatie hoog. Het onderzochte preparaat III, dat in geringe mate absorptie bij 2650 \AA te zien gaf en een lage beginrotatie had, zou dan met de overigens zuivere preparaten van N. en P. op één lijn gesteld kunnen worden. Omkristallisatie heeft dan geen effect, omdat de absorbeerende stof hierbij steeds weer gevormd wordt.

Marchlewski en zijn medewerkers, l.c., willen de bij sterk alkalische reactie snel ontstaanden band bij 2650 \AA eveneens aan de al-glucose toeschrijven. Hiervoor is inderdaad veel te zeggen; het bezwaar van de zeer langzame vorming is hier vervallen en bovendien is deze reactie duidelijk omkeerbaar en wordt zij gevolgd door een tweede, die de absorptie bij 3120 \AA met zich brengt. Met dezen laatsten absorptieband weten deze onderzoekers geen raad. „Ware het niet, dat alkalische suikeroplossingen met uitsluitend absorptie bij 2650 \AA voorkwamen, wij zouden geneigd zijn ook dezen band aan de al-glucose toe te schrijven”; zoo luidt in één hunner publicaties hun eindoordeel. Dat deze band inderdaad aan de al-glucose zou toebehooren, komt mij onwaarschijnlijk voor. Het zou dan de naar langere golflengten verschoven CO-band moeten zijn, maar de absorptie bij 2650 \AA

GLUCOSE

log ϵ

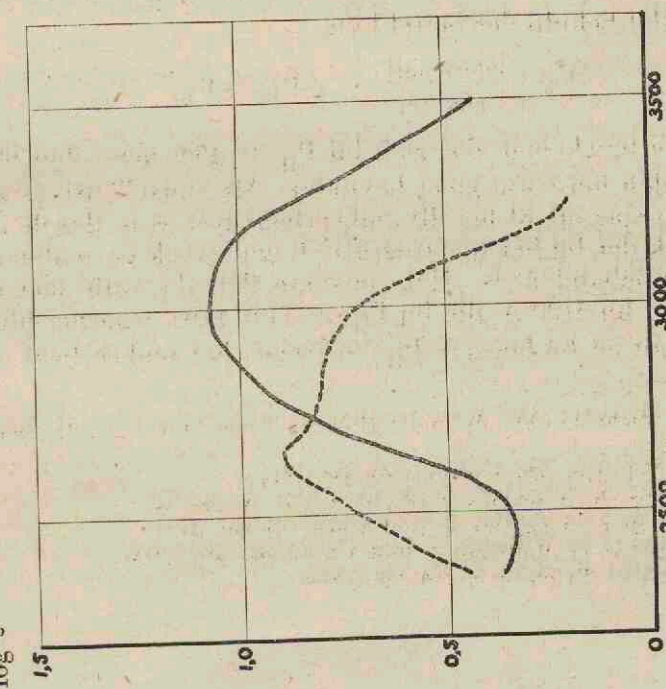


Fig. 48. — na 4 uur. P_H = 11.8. 40° C
 ---- idem na neutralisatie

log ϵ

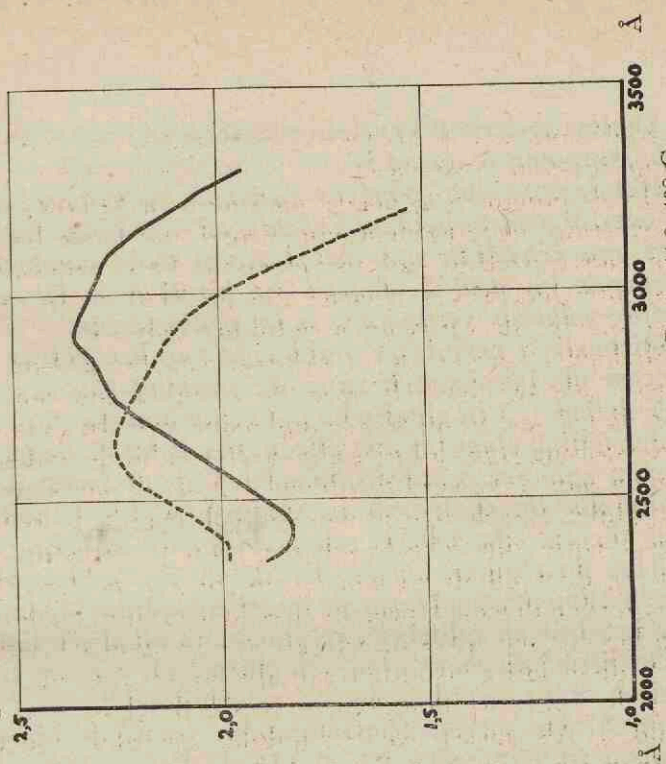


Fig. 49. — na 24 uur. P_H = 11.8. 40° C
 ---- idem na neutralisatie

is gebleven, terwijl er geen enkele reden voor de verschuiving aan te geven is.

Met de opnamen, gemaakt na 3 min. en 19 min., meen ik overtuigend te hebben aangetoond, dat beide banden niet aan éénzelfde stof toebehooren. Eerst ontstaat de absorptie bij 2650 Å, daarna die bij 3120 Å. In omgekeerde volgorde verdwijnen ze bij neutralisatie.

Michaelis ¹⁾ neemt, ter verklaring van het gedrag van glucose als tweebasisch zuur, de vorming van een glucose-diënoel 1, 2 in alkalische oplossing aan. In deze veronderstelling staat hij niet alleen. Reeds bij de onderzoeken van Nef. werd dit diënoel-1, 2 als de meest waarschijnlijke tusschenvorm beschouwd. Nef ²⁾ bouwt op deze theorie zijn geheele schema voor de ontleding van glucose door alkali en ook Evans en zijn medewerkers aanvaarden den enolvorm als tusschenstadium bij de door hen beschreven splitsing van glucose in alkalisch milieu.

De dissociatieconstanten van glucose als één- en tweebasisch zuur werden langs verschillende weg bepaald. ³⁾ Als meest waarschijnlijke waarden hiervoor kunnen we aannemen $P_{K_1} = 12,1$ en $P_{K_2} = 13,9$.

Met behulp der betrekking

$$\log \frac{[\text{glucosaat}]^-}{[\text{glucose}]} = 2 P_H - P_{K_1} - P_{K_2}$$

is te berekenen, dat zich bij $P_H = 13,6$ meer dan 90% in den ion-vorm moet bevinden. Als vanzelf dringt zich de vraag op, of het dit omkeerbaar proces is, dat de oorzaak der bij het spectrografisch onderzoek gevonden absorptiebanden is. Het ontstaan der absorptie met een band bij 3120 Å, die bij $P_H = 11,8$ juist waarneembaar wordt en bij hogere P_H toeneemt, het omkeerbaar zijn

¹⁾ Michaelis. Die Wasserstoffionenkonzentration. blz. 31. Berlijn (1922).

²⁾ Nef. Ann. 376. 1 (1910); 403. 255 (1914).

³⁾ Hirsch en Schlags. Z. physik. Chem. A. 141. 387.

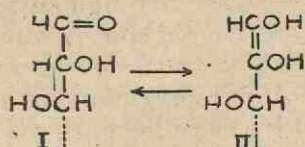
Urban en Shaffer. J. Biol. Chem. 94. 697 (1931).

Urban en Williams. J. Biol. Chem. 100. 257 (1935).

Groot. Biochem. Z. 180. 346 (1922).

van de reactie, die dezen absorptieband doet ontstaan, dit alles wijst in deze richting.

Er is echter een ernstig bezwaar tegen deze hypothese, als men met Michaelis aanneemt, dat het als tweebasisch zuur reagerende glucosemolecule den diënvorm zou aannemen.



Deze configuratie II doet geen absorptie bij 3120 Å verwachten. Dit deed bij mij twijfel opkomen aan de juistheid der veronderstelling van Michaelis en ik heb getracht op andere wijze na te gaan of zijn opvatting de juiste was. De volgende redeneering doet zien, dat deze controle op twee eenvoudige manieren mogelijk is.

Volgens de bepalingen van Lobry de Bruyn en Alberda van Ekenstein ¹⁾ bestaat het mengsel, dat na 10 min. koken van glucose met KOH ontstaat, uit glucose, fructose en mannose in de verhouding 44 : 25 : 6. Uitgaande van fructose zijn deze cijfers 35 : 36 : 7. Wolfrom en Lewis ²⁾ vonden 63,4 : 30,9 : 2,4. In het evenwichtsmengsel zullen glucose en fructose zich dus ongeveer verhouden als 2 : 1. Wordt nu de oplossing, waarin zich meer dan 90% als glucosaation, dus in den gemeenschappelijke vorm van glucose en fructose bevindt, geneutraliseerd, dan moet in de oplossing een aanmerkelijke hoeveelheid fructose aanwezig zijn. De rotatie moet dan sterk zijn afgenomen. Bij controle bleek de specifieke rotatie na 20 min. bij $P_H = 13,6$ slechts te zijn afgenomen van 53° C tot 44°,5 C. Het electrolytisch dissociatieevenwicht heeft zich na dezen tijd reeds volledig ingesteld. De gevormde hoeveelheid fructose is dus in elk geval al veel minder, dan met de evenwichtsverhouding overeen moet komen.

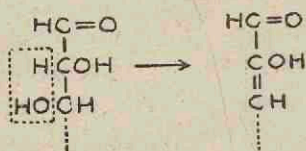
¹⁾ Lobry de Bruyn en Alb. van Ekenstein. *Rec.* 14. 211 (1895).

²⁾ Wolfrom en Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* 50. 837 (1928).

Veel mooier is het resultaat der volgende proef. De op dezelfde wijze behandelde glucose-oplossing werd na de neutralisatie behandeld met alkalische jodiumoplossing (oxydatie der aldosen). De oplossing bleek geen spoor fructose te bevatten (reactie op fructose, zie Schoorl, Org. Anal. II blz. 161).

Ook Hirsch en Schlags¹⁾ kunnen zich met de meening, dat het glucosaation de structuur van een 1,2-diëmol zou hebben, niet vereenigen. O.a. voeren zij hiertegen aan, dat bij glucose en fructose in alkalisch milieu hetzelfde diëmol moet ontstaan, maar dat de hoeveelheid gebonden OH-ionen van de toegevoegde base bij glucose en fructose niet gelijk is. Verder zou saccharose volgens dit schema niet met basen kunnen reageeren. Het bindt echter NaOH als alle andere suikers. Fredenhagen en Bonhoeffer²⁾ hebben door hun onderzoekingen van de omzetting glucose-fructose in zwaar water eveneens een bijdrage geleverd tot de opvatting, dat het 1,2-diëmol, althans bij geringe alkaliteit en beneden 40° C, niet als tusschenvorm optreedt. Nu de hypothese der 1,2-diëmolvorming ter verklaring van het gedrag van glucose als zuur niet blijkt te voldoen, heb ik getracht op andere wijze een verband te vinden tusschen den absorptieband bij 3120 Å en de structuur van het glucosaation.

Neemt men aan, dat de omzettingen onder invloed van sterke alkaliën via de al-glucose verlopen, dan is het zeer waarschijnlijk, dat, evenals bij aldol³⁾, een moleculaire water van de koolstofatomen 2 en 3 afsplitst.



¹⁾ Hirsch en Schlags. Z. physik. Chem. A. 141. 387.

²⁾ Fredenhagen en Bonhoeffer. Z. physik. Chem. A. 181. 397 (1938).

³⁾ Zie hoofdstuk Glycolaldehyde.

Hierbij ontstaat een enol, dat door het H-atoom der OH-groep aan C. 2, hetwelk zich onder den invloed van een $C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ groep en een dubbele binding bevindt, zeker zure eigenschappen zal hebben. Een waterafplitsing, als hier bedoeld, werd reeds, zij het op eenigszins andere wijze, door Nef¹⁾ ter verklaring van de vorming der saccharinezuren aangenomen. Ook bij de omzetting van d-mannosuikerzuur in een keton²⁾, is de op de ringsplitsing volgende reactie, de vorming van een soortgelijk enol. Het idee van waterafplitsing uit glucose is bovendien geopperd door Kusin³⁾, die op deze wijze het verschillend gedrag van glucose t.o.v. NaOH en Ca(OH)₂ tracht te verklaren en eveneens door Vogel⁴⁾. Volgens hun opvatting blijft de ringstructuur echter behouden en splitst het water tusschen C₁ en C₂ af.

De moeilijkheid, die zich bij een veronderstelling, als door mij gemaakt, voordoet, is de omkeerbaarheid van deze reactie. Uit recente publicaties van Langenbeck en Borth⁵⁾ en Langenbeck en Sauerbier⁶⁾ blijkt evenwel, dat de omzetting aldol → crotonaldehyde een evenwichtsreactie is. Ook de mogelijkheid om methylglyoxaal in zeer zwak alkalisch milieu in triosen en hexosen om te zetten⁷⁾, wijst op de omkeerbaarheid van de reactie, waarbij één molecule H₂O uit β-oxyaldehyden wordt afgesplitst.

Neemt men eenmaal de mogelijkheid van wateropname aan de dubbele binding tusschen C₂ en C₃ aan, dan is het zeer plausibel, dat de reactie snel afloopt. Heeft zich na de neutralisatie door opname van 1 mol. H₂O de al-glucose gevormd, dan zal deze vorm onmiddellijk in het halfacetaal overgaan. Dat bij „gedehydra-

1) Nef, Ann. 357. 214 (1907); 376. 1 (1910); 403. 204 (1914).

2) Kiliani, Ber. 65. 1272 (1932).

3) Kusin, Ber. 69. 1041 (1936).

4) Vogel, Ber. 70. 1193 (1937).

5) Langenbeck en Both, Ber. 75. 951 (1942).

6) Langenbeck en Sauerbier, Ber. 70. 1540 (1937).

7) Bernhauer en Görlich, Biochem. Z. 212. 452 (1929).

teerde" glucose het opnemen van water zooveel vollediger verloopt dan bv. bij crotonaldehyde, wordt dus door de mogelijkheid tot ringvorming veroorzaakt.

We moeten ons nu afvragen of deze hypothese wèl een verklaring geeft van het ontstaan der absorptieband bij 3200 Å. Dit is inderdaad het geval. Reeds in het hoofdstuk glycolaldehyde wees ik op het absorptiespectrum van crotonaldehyde, dat een maximum bij 3200 Å vertoont en een verwante structuur bezit. Maar ook het absorptiespectrum, dat men vindt na oplossen van glucose in geconcentreerd zwavelzuur en dat door Bandow¹⁾ werd onderzocht, vertoont een band bij 3200 Å. In dit milieu mag wel in de eerste plaats een waterafsplitsing verwacht worden. Het spectrografisch onderzoek is met deze hypothese dus in goede overeenstemming; nog nagegaan dient te worden, of resultaten van ander onderzoek hiermede niet in botsing komen.

In de eerste plaats is het de omzetting glucose-fructose, die een verklaring behoeft. Bij de analoge reactie glycerinealdehyde \rightarrow dioxyaceton was het reeds noodig, onderscheid te maken tusschen deze omzetting in pyridine en in alkalische oplossing in water. In pyridine verloopt alleen de reactie glycerinealdehyde \rightarrow dioxyaceton, in water tevens de omzetting in methylglyoxaal en de aldolcondensatie. Er bestaat geen enkel bezwaar tegen, om een dergelijk reactieverloop ook bij glucose aan te nemen, te meer, omdat hierbij de reactie in pyridine op dezelfde wijze verwezenlijkt is²⁾; De resultaten van Fredenhagen en Bonhoeffer (l.c.) leiden tot de veronderstelling, dat het optreden van een 1, 2 diëmol eerst bij grotere P_H en boven 40° C plaats vindt, terwijl zij voor zwak alkalische vloeistoffen een reactieschema ontwikkelen, dat slechts de al-glucose als tusschenvorm noodzakelijk maakt. Het 1,2-diëmol is echter voor de omzetting in mannose een niet te missen tusschenstadium en het opnemen van deuterium aan C-atoom-2 bij de omzetting

¹⁾ Bandow. *Biochem. Z.* 294. 124 (1957).

²⁾ Danilow, Venus-Danilowa en Schantarowitsch. *Ber.* 63. 2269 (1930).

2,3,4,6 tetramethylglucose in 2,3,4,6 tetramethylmannose maakt dit wel zeer waarschijnlijk. Juist het feit, dat de mannose zich bij al deze reacties zooveel langzamer vormt dan fructose, meen ik o.a. aan het slechts in geringe hoeveelheid aanwezig zijn van het 1,2-diëmol te moeten toeschrijven. De vorming der saccharinezuren is meer een steun voor, dan een bezwaar tegen de opgestelde hypothese.

Tenslotte is er het gedrag van glucose als tweebasisch zuur. Het door de waterafplitsing gevormde enol zal zeker een $P_{K_1} = 12,1$ kunnen bezitten, het is echter aan C_2 slechts een éénbasisch zuur. Het 1,2-diëmol dat in zwakker alkalische oplossingen blijkbaar niet, in sterkere wel aanwezig kan zijn, zou echter de tweede dissociatie kunnen verklaren. Een groot bezwaar tegen de ontwikkelde voorstelling levert het gedrag als tweebasisch zuur althans niet.

Er blijft nog over een verklaring te zoeken voor het ontstaan der absorptieband bij 2900 Å. Ik wees al op de groote overeenkomst van dezen band met die, welke in, op analoge wijze behandelde, oplossingen van glycerinealdehyde en dioxyaceton waren verkregen. Beschouwen we vergelijkenderwijze de absorptiespectra van alle in dit proefschrift behandelde stoffen in alkalisch milieu, daarbij in het oog houdende, dat het alle, als splitsingsproducten van glucose bekend staande stoffen zijn, dan ligt de conclusie voor de hand, dat de splitsing van glucose in hoofdzaak tusschen C_3 en C_4 heeft moeten plaats vinden onder vorming van glycerinealdehyde, dioxyaceton of eventueel methylglyoxaal. Wel vormen ook glycolaldehyde, melkzuuraldehyde en acetol stoffen met absorptiebanden bij ± 2900 Å, de absorptie is bij geen van alle echter zoo sterk, dat zij met die van glucose vergelijkbaar is. Dat de absorptie bij glucose niet die hoogte bereikt als bij glycerinealdehyde en dioxyaceton, kan zeker het gevolg zijn van de vorming der andere genoemde stoffen; er kunnen echter ook niet-absorbeerende bijproducten gevormd zijn. Hoofd-

reactie blijft echter de splitsing tusschen C_3 en C_4 . Dat ook op andere wijze deze splitsing is aangetoond¹⁾, steunt de gevormde conclusie.

Een verklaring voor de splitsing tusschen C_3 en C_4 werd door Nef (l.c.) gezocht in de primaire vorming van het diëmol-1, 2. Dit zou via fructose het diëmol-2, 3 moeten geven, het laatste op analoge wijze het diëmol-3, 4 doen ontstaan. In dit stadium moet dan de keten doorbreken. Evans en zijn medewerkers²⁾ werkten dit idee verder uit en isoleerden ook de splitsingsproducten der 1, 2- en 2, 5-diëmoln, aannemende, dat deze eveneens bij de dubbele binding zullen doorbreken. Schmidt³⁾ maakt bezwaar tegen deze voorstelling van dóórlopende dubbele bindingen tot juist bij C_3-C_4 de doorbraak in hoofdzaak plaats vindt. Op andere gronden komt hij tot zijn hypothese, dat in koolstofketens een doorbraak gewoonlijk plaats vindt op een afstand van 2 C-atomen van een dubbele binding. Past men deze theorie op de koolhydraten toe, dan moet het 1, 2-diëmol verantwoordelijk gesteld worden voor het doorbreken der keten tusschen C_3 en C_4 .

Het is wel zeer opvallend, hoe goed deze veronderstelling in overeenstemming is met de bij het spectrografisch onderzoek verkregen resultaten. Zijn de omstandigheden, waaronder de proef wordt uitgevoerd voor de vorming van het 1, 2-diëmol gunstig, dan ontstaat reeds de absorptieband bij 2900 Å. Dit is immers het geval bij 40° C (zie fig. 44), bij welke temperatuur ook Fredenhagen en Bonhoeffer het 1, 2 diëmol aanwezig achten. Doch ook na langen tijd bij 20° C, bij welke temperatuur een minimale concentratie van 1, 2-diëmol moet worden aangenomen, om de langzame vorming van mannose te verklaren, ontstaat de absorptieband bij 2900 Å (23 dagen).

1) Vergelijk o.a. Fischler. *Z. physiol. Chem.* 165. 55 (1927).

Bernhauer en Wolf. *Biochem. Z.* 212. 443 (1929); 221. 11 (1930).

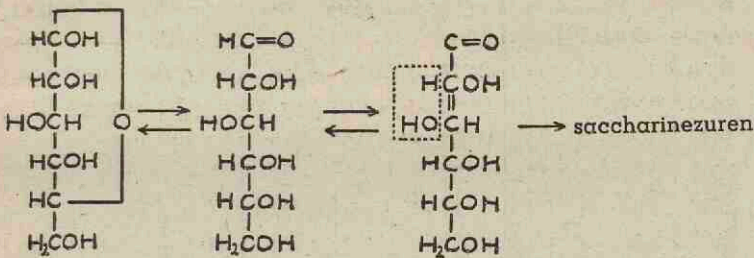
2) Evans, Edgar en Hoff. *J. Am. Chem. Soc.* 48. 2665 (1926).

Evans. *id.* 52. 4065 (1930).

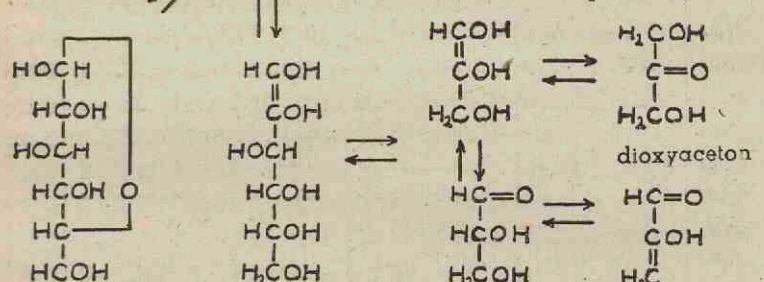
3) Schmidt. *Ber.* 68. 60 (1935). *Chem. Reviews* 17. 157 (1935).

Als de meest waarschijnlijke hypothese voor het ontstaan der absorptiebanden in alkalische oplossing van glucose, meen ik dan ook het volgende reactieschema te mogen opstellen, daarbij echter voor oogen houdende, dat ook hier, evenals voor de conclusies bij de vorige hoofdstukken, geldt, dat het schema slechts houdbaar is, zoolang het niet met andere feiten, bijv. het isoleeren van bepaalde eind- of tusschenproducten, in strijd komt.

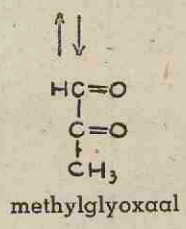
α -d-glucopyranose al-d-glucose glucose 2-3 enol



glycerinealdehyde } diënoel
dioxyceton }



β -d-glucopyranose glucose 1-2 diënoel glycerine aldehyde dioxyceton methylglyoxaal enol



GLUCOSE

TABEL I.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 56/1	fig. 41	pl. 56/2	fig. 41	pl. 56/3	fig. 41	pl. 56/3	fig. 41
	6 min P _H = 6,5	20° C	15 min P _H = 6,5	20° C	36 min P _H = 6,5	20° C	6 h P _H = 6,5	20° C
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	—	—
2350	0,310 -1	0,20	0,298 -1	0,20	0,310 -1	0,20	—	—
2400	0,271 -1	0,19	0,263 -1	0,18	0,271 -1	0,19	0,199 -1	0,16
2450	0,208 -1	0,16	0,208 -1	0,16	0,212 -1	0,16	0,158 -1	0,14
2500	0,151 -1	0,14	0,158 -1	0,14	0,145 1	0,14	0,139 -1	0,14
2550	0,099 -1	0,13	0,117 -1	0,13	0,099 -1	0,13	0,124 -1	0,13
2600	0,081 -1	0,12	0,090 -1	0,12	0,074 -1	0,12	0,104 -1	0,13
2650	0,041 -1	0,11	0,021 -1	0,10	0,017 -1	0,10	0,065 -1	0,12
2700	0,002 -1	0,10	0,017 -1	0,10	0,017 1	0,10	0,040 -1	0,11
2750	0,017 -1	0,10	0,002 -1	0,10	0,017 1	0,10	0,040 -1	0,11
2800	0,927 -2	0,09	0,917 -2	0,08	0,959 -2	0,09	0,017 -1	0,10
2850	0,881 2	0,08	0,906 -2	0,08	0,917 -2	0,08	0,992 -2	0,10
2900	0,842 -2	0,07	0,854 -2	0,07	0,866 -2	0,07	0,929 -2	0,08
2950	0,796 -2	0,06	0,796 -2	0,06	0,823 -2	0,07	0,820 -2	0,07
3000	0,740 -2	0,05	0,764 -2	0,06	0,771 -2	0,06	0,740 -2	0,06
3050	0,699 2	0,05	0,699 -2	0,05	0,728 -2	0,05	0,714 -2	0,05
3100	0,681 -2	0,05	0,663 -2	0,05	0,663 -2	0,05	0,601 -2	0,04
3150	0,634 -2	0,04	0,613 -2	0,04	0,634 -2	0,04	0,547 -2	0,04
3200	0,556 -2	0,04	0,534 -2	0,03	0,558 -2	0,04	0,496 -2	0,03
3250	—	—	—	—	—	—	—	—
3300	—	—	—	—	—	—	—	—
3350	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	—	—	—	—	—	—	—

GLUCOSE

TABEL II.

	1.		2.		3.		4.	
	pl. 141/1 fig. 41		pl. 113/1 fig. 41		pl. 114/4 fig. 41		pl. 108/3 en 4 fig. 41	
Golf- lengte in Å	6 h 20° C P _H = 7		3 h 40° C P _H = 7,4		96 h 40° C P _H = 8		96 h 37° C P _H = 11	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	--	--	--	--	--	--	--	--
2300	--	--	--	--	--	--	0,842-1	0,70
2350	0,420-1	0,26	0,343-1	0,22	0,321-1	0,21	0,831-1	0,68
2400	0,367-1	0,23	0,308-1	0,20	0,265-1	0,18	0,825-1	0,67
2450	0,333-1	0,22	0,278-1	0,19	0,308-1	0,20	0,764-1	0,58
2500	0,309-1	0,20	0,241-1	0,17	0,389-1	0,24	0,785-1	0,61
2550	0,280-1	0,19	0,173-1	0,15	0,456-1	0,29	0,855-1	0,72
2600	0,272-1	0,19	0,144-1	0,14	0,503-1	0,32	0,912-1	0,82
2650	0,260-1	0,18	0,153-1	0,14	0,534-1	0,34	0,978-1	0,95
2700	0,260-1	0,18	0,159-1	0,14	0,447-1	0,28	0,033	1,08
2750	0,248-1	0,18	0,136-1	0,14	0,367-1	0,23	0,041	1,10
2800	0,200-1	0,16	0,118-1	0,13	0,221-1	0,17	0,087	1,22
2850	0,129-1	0,13	0,081-1	0,12	0,086-1	0,12	0,138	1,37
2900	0,058-1	0,11	0,042-1	0,11	0,039-1	0,11	0,148	1,41
2950	0,956-2	0,09	0,029-1	0,11	0,977-2	0,09	0,143	1,39
3000	0,845-2	0,07	0,008-1	0,10	0,922-2	0,08	0,102	1,27
3050	0,730-2	0,05	0,965-2	0,09	0,871-2	0,07	0,029	1,07
3100	0,624-2	0,04	0,929-2	0,09	0,822-2	0,07	0,970-1	0,93
3150	0,531-2	0,03	0,878-2	0,08	0,765-2	0,06	0,905-1	0,80
3200	0,467-2	0,03	0,843-2	0,07	0,733-2	0,05	0,868-1	0,74
3250	0,410-2	0,03	0,770-2	0,06	--	--	0,832-1	0,68
3300	0,361-2	0,02	0,716-2	0,05	--	--	0,783-1	0,61
3350	0,280-2	0,02	0,623-2	0,04	--	--	0,764-1	0,58
3400	0,205-2	0,02	--	--	--	--	0,728-1	0,53
3450	--	--	--	--	--	--	0,694-1	0,49

GLUCOSE

TABEL III.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 140/3 fig. 42		pl. 142/3 fig. 42		pl. 144/1 fig. 42		pl. 127/5 fig. 42	
	3 h $P_H = 11,8$	20° C	6 h $P_H = 11,8$	20° C	72 h $P_H = 11,8$	20° C	532 h $P_H = 11,8$	20° C
	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ	log. ϵ	ϵ
2350	0,478-1	0,30	0,458-1	0,29	—	—	0,674	4,7
2400	0,423-1	0,27	0,428-1	0,27	0,522-1	0,33	0,754	5,7
2450	0,362-1	0,23	0,359-1	0,23	0,508-1	0,32	0,803	6,4
2500	0,318-1	0,21	0,304-1	0,20	0,522-1	0,33	0,869	7,4
2550	0,346-1	0,22	0,289-1	0,19	0,634-1	0,43	0,942	8,8
2600	0,373-1	0,24	0,346-1	0,22	0,725-1	0,53	1,012	10,3
2650	0,386-1	0,24	0,386-1	0,24	0,822-1	0,66	1,085	12,2
2700	0,365-1	0,23	0,386-1	0,24	0,859-1	0,72	1,132	13,6
2750	0,359-1	0,23	0,373-1	0,24	0,884-1	0,77	1,180	15,1
2800	0,318-1	0,21	0,386-1	0,24	0,904-1	0,80	1,211	16,3
2850	0,318-1	0,21	0,381-1	0,24	0,889-1	0,78	1,228	16,9
2900	0,316-1	0,20	0,386-1	0,24	0,874-1	0,75	1,230	17,0
2950	0,304-1	0,20	0,392-1	0,25	0,869-1	0,74	1,224	16,7
3000	0,304-1	0,20	0,438-1	0,27	0,822-1	0,66	1,209	16,2
3050	0,275-1	0,19	0,413-1	0,26	0,781-1	0,60	1,174	14,9
3100	0,238-1	0,17	0,412-1	0,26	0,733-1	0,54	1,161	14,5
3150	0,146-1	0,14	0,407-1	0,25	0,677-1	0,48	1,122	13,2
3200	0,072-1	0,12	0,304-1	0,20	0,614-1	0,41	1,095	12,4
3250	—	—	0,213-1	0,16	0,495-1	0,31	1,025	10,6
3300	—	—	0,103-1	0,13	0,389-1	0,25	0,964	9,2
3350	—	—	0,964-2	0,09	0,305-1	0,20	0,903	8,0
3400	—	—	0,768-2	0,06	0,248-1	0,18	0,843	7,0

GLUCOSE

TABEL IV.

Golf- länge in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 140/4 fig. 45		pl. 142/4 fig. 46		pl. 144/2 fig. 47			
	3 u 20° C P _H = 11,8 geneutr.		6 u 20° C P _H = 11,8 geneutr.		72 h 20° C P _H = 1,4 geneutr.			
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—		
2300	—	—	—	—	—	—		
2350	—	—	0,280-1	0,19	0,442-1	0,28		
2400	0,234-1	0,17	0,218-1	0,17	0,546-1	0,35		
2450	0,218-1	0,17	0,169-1	0,15	0,675-1	0,47		
2500	0,183 1	0,15	0,185-1	0,15	0,760-1	0,58		
2550	0,192-1	0,16	0,218-1	0,17	0,792-1	0,62		
2600	0,209-1	0,16	0,280-1	0,19	0,797-1	0,63		
2650	0,218-1	0,16	0,250-1	0,18	0,802-1	0,63		
2700	0,235-1	0,17	0,280-1	0,19	0,809-1	0,64		
2750	0,185-1	0,15	0,280-1	0,19	0,802-1	0,63		
2800	0,179-1	0,15	0,250-1	0,17	0,695-1	0,50		
2850	0,108-1	0,13	0,151-1	0,14	0,594-1	0,39		
2900	0,95 -2	0,09	0,100-1	0,13	0,506-1	0,32		
2950	0,84 -2	0,07	0,036-1	0,11	0,425-1	0,27		
3000	0,74 -2	0,06	0,945-2	0,09	0,315 1	0,21		
3050	0,66 -2	0,05	0,825-2	0,07	0,175-1	0,15		
3100	—	—	0,700-2	0,05	0,988-2	0,10		
3150	—	—	0,511-2	0,03	0,747-2	0,06		
3200	—	—	—	—	—	—		
3250	—	—	—	—	—	—		
3300	—	—	—	—	—	—		
3350	—	—	—	—	—	—		
3400	—	—	—	—	—	—		

GLUCOSE

TABEL V.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 120/1	fig. 43	pl. 120/2	fig. 43	pl. 120/3	fig. 43	pl. 120/4	fig. 43
	3 min. 20° C P _H = 13,6		19 min. 20° C P _H = 13,6		19 min. 20° C P _H = 13,6 3 min na neutr.		19 min. 20° C P _H = 13,6 30 min na neutr.	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	—	—	—	—	—	—	—	—
2350	—	—	—	—	—	—	—	—
2400	—	—	—	—	0,581 -1	0,38	0,538 -1	0,35
2450	0,060	1,15	0,121	1,32	0,538 -1	0,35	0,439 -1	0,27
2500	0,926 -1	0,84	0,987 -1	0,97	0,538 -1	0,35	0,318 -1	0,21
2550	0,888 -1	0,77	0,913 -1	0,82	0,581 -1	0,38	0,382 -1	0,24
2600	0,842 -1	0,70	0,888 -1	0,77	0,730 -1	0,54	0,382 -1	0,24
2650	0,863 -1	0,73	0,938 -1	0,87	0,763 -1	0,58	0,318 -1	0,21
2700	0,823 -1	0,67	0,926 -1	0,84	0,795 -1	0,62	0,382 -1	0,24
2750	0,710 -1	0,51	0,913 -1	0,82	0,795 -1	0,62	0,351 -1	0,22
2800	0,624 -1	0,42	0,913 -1	0,82	0,788 -1	0,61	0,318 -1	0,21
2850	0,545 -1	0,35	0,918 -1	0,83	0,770 -1	0,59	0,245 -1	0,18
2900	0,538 -1	0,35	0,975 -1	0,94	0,731 -1	0,54	0,159 -1	0,14
2950	0,522 -1	0,33	0,036	1,09	0,678 -1	0,48	0,141 -1	0,14
3000	0,522 -1	0,33	0,094	1,24	0,602 -1	0,40	0,110 -1	0,13
3050	0,510 -1	0,32	0,133	1,36	0,490 -1	0,31	0,068 -1	0,12
3100	0,460 -1	0,29	0,168	1,47	0,349 -1	0,22	0,921 -2	0,08
3150	0,414 -1	0,26	0,173	1,49	0,177 -1	0,15	0,734 -2	0,05
3200	0,365 -1	0,23	0,163	1,46	0,921 -2	0,08	—	—
3250	0,369 -1	0,23	0,140	1,38	—	—	—	—
3300	0,339 -1	0,22	0,111	1,29	—	—	—	—
3350	0,311 -1	0,20	0,077	1,19	—	—	—	—
3400	0,251 -1	0,18	0,040	1,10	—	—	—	—
3450	0,218 -1	0,17	0,011	1,03	—	—	—	—
3500	0,183 -1	0,15	0,980 -1	0,96	—	—	—	—

GLUCOSE

TABEL VI.

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 88/2. 3 en 4 fig. 44		pl. 89/1 en 2 fig. 44		pl. 141/2 fig. 44		pl. 89/3 en 4 fig. 44	
	1½ h 40° C P _H = 11,8		3½ h 40° C P _H = 11,8		4 h 40° C P _H = 11,8		5½ h 40° C P _H = 11,8	
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2250	—	—	—	—	—	—	—	—
2300	0,437	2,7	—	—	—	—	—	—
2350	0,218	1,6	—	—	0,360	2,3	0,546	3,5
2400	0,127	1,3	0,327	2,1	0,346	2,2	0,531	3,4
2450	0,138	1,4	0,349	2,2	0,332	2,1	0,603	4,0
2500	0,154	1,4	0,382	2,4	0,346	2,2	0,674	4,7
2550	0,230	1,7	0,482	3,0	0,386	2,4	0,750	5,6
2600	0,252	1,8	0,587	3,9	0,489	3,1	0,828	6,7
2650	0,294	2,0	0,661	4,6	0,634	4,3	0,910	8,1
2700	0,291	2,0	0,734	5,4	0,789	6,2	0,984	9,6
2750	0,272	1,9	0,734	5,4	0,844	7,0	1,026	10,6
2800	0,206	1,6	0,700	5,0	0,933	8,6	1,063	11,6
2850	0,158	1,4	0,655	4,5	0,989	9,8	1,097	12,5
2900	0,113	1,3	0,658	4,6	1,031	10,7	1,124	13,3
2950	0,082	1,2	0,660	4,6	1,065	11,7	1,159	14,4
3000	0,029	1,0	0,631	4,3	1,077	12,0	1,112	12,9
3050	0,987—1	0,97	0,603	4,0	1,065	11,6	1,058	11,4
3100	0,973—1	0,94	0,531	3,4	1,053	11,3	0,979	9,5
3150	0,929—1	0,85	0,455	2,9	1,027	10,6	0,893	7,8
3200	0,898—1	0,79	0,387	2,4	0,985	9,7	0,816	6,5
3250	0,833—1	0,68	0,332	2,1	0,869	7,4	0,735	5,4
3300	0,815—1	0,65	0,274	1,9	0,779	6,0	0,652	4,5
3350	0,779—1	0,60	0,223	1,7	0,683	4,8	—	—
3400	0,721—1	0,53	0,160	1,4	0,601	4,0	—	—
3450	—	—	—	—	0,508	3,2	—	—
3500	—	—	0,015	1,0	0,428	2,7	—	—

GLUCOSE

TABEL VII.

Golf. lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 90/4	fig. 44	pl. 142/1	fig. 44	pl. 94/3 en 4	fig. 44	pl. 98/1	fig. 44
	24 h	40° C	24 h	40° C	48 h	40° C	120 h	40° C
	$P_H = 11,8$		$P_H = 11,8$		$P_H = 11,8$		$P_H = 11,8$	
	log ε	ε	log ε	ε	log ε	ε	log ε	ε
2300	1,925	84,1	—	—	2,316	207	2,577	378
2350	1,889	77,4	1,893	78,2	2,304	201	2,572	373
2400	1,889	77,4	1,830	67,6	2,304	201	2,572	373
2450	1,955	90,2	1,830	67,6	2,327	212	2,585	385
2500	2,019	104	1,893	78,2	2,373	236	2,612	409
2550	2,093	124	1,968	92,9	2,465	292	2,678	476
2600	2,161	145	2,042	110	2,562	365	2,747	558
2650	2,218	165	2,106	128	2,637	433	2,828	673
2700	2,239	173	2,208	161	2,716	520	2,897	789
2750	2,235	172	2,261	182	2,746	557	2,909	811
2800	2,265	184	2,290	195	2,763	579	2,923	838
2850	2,260	182	2,305	202	2,789	615	2,953	897
2900	2,251	178	2,360	229	2,810	646	2,946	883
2950	2,239	173	2,338	218	2,782	605	2,930	851
3000	2,239	173	2,313	206	2,768	586	2,879	757
3050	2,211	163	2,292	196	2,728	535	2,830	676
3100	2,161	145	2,269	186	2,683	482	2,747	558
3150	2,105	127	2,194	156	2,618	415	2,652	449
3200	2,053	113	2,113	130	2,560	363	2,593	392
3250	2,021	105	2,042	110	2,507	321	2,559	362
3300	1,988	97,3	1,934	85,9	2,444	278	2,534	342
3350	1,962	91,6	—	—	2,380	240	2,509	323
3400	1,889	77,4	—	—	2,300	200	2,482	303
3450	1,833	68,1	—	—	2,241	174	—	—
3500	1,768	58,6	—	—	2,155	143	—	—
3550	—	—	—	—	2,095	124	—	—

GLUCOSE

TABEL VIII

Golf- lengte in Å	1.		2.		3.		4.	
	pl. 99/1 fig. 44		pl. 141/3 fig. 48		pl. 142/2 fig. 49			
	168 h 40° C P _H = 11,8		4 h 40° C P _H = 11,8 geneutr.		24 h 40° C P _H = 11,8 geneutr.			
	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε	log. ε	ε
2300	2,634	439	—	—	—	—		
2350	2,623	420	0,447	2,80	1,982	95,9		
2400	2,629	426	0,558	3,61	1,982	95,9		
2450	2,694	494	0,631	4,28	2,053	113		
2500	2,710	513	0,730	5,37	2,132	136		
2550	2,740	549	0,782	6,05	2,204	160		
2600	2,806	640	0,868	7,38	2,247	177		
2650	2,884	766	0,896	7,87	2,258	181		
2700	2,916	824	0,844	6,98	2,231	170		
2750	2,945	881	0,818	6,58	2,204	160		
2800	2,962	916	0,809	6,44	2,176	150		
2850	3,001	1002	0,798	6,28	2,147	140		
2900	2,979	953	0,785	6,10	2,117	131		
2950	2,971	935	0,755	5,69	2,069	117		
3000	2,934	859	0,714	5,18	1,989	97,5		
3050	2,868	738	0,614	4,11	1,882	76,2		
3100	2,791	618	0,502	3,18	1,761	57,7		
3150	2,700	501	0,360	2,29	1,653	45,0		
3200	2,640	441	0,254	1,79	1,534	34,2		
3250	2,591	390	0,100	1,26	—	—		
3300	2,549	354	—	—	—	—		
3350	2,503	323	—	—	—	—		
3400	2,465	292	—	—	—	—		

SAMENVATTING.

Bij de gewoonlijk gebruikte methoden voor de bepaling van absorptiespectra in het ultraviolet, is het niet mogelijk, in oplossingen met veranderende absorptie, deze op een bepaald tijdstip vast te leggen. Daar dit voor het onderzoek, hetwelk in dit proefschrift is beschreven, noodzakelijk was, werd een methode, waarvan in de literatuur het principe is aangegeven, uitgewerkt en op haar praktische bruikbaarheid getoetst.

Daar uit glucose in alkalische oplossing ontledingsproducten ontstaan, die hoofdzakelijk behooren tot de α -oxyaldehyden en α -oxyketonen, werden deze stoffen in zuiveren toestand bereid en hiervan de absorptiespectra bij verschillende waterstofionenconcentraties bepaald met het doel, een verklaring te vinden voor het verloop der absorptiecurves van glucose bij een P_H grooter dan 7.

De stoffen, welke voor dit onderzoek in aanmerking kwamen, waren glycolaldehyde, glycerinealdehyde, melkzuuraldehyde, dioxyaceton en acetol. Daar van de eerste drie geen of weinig spectrografisch onderzoek, van de beide andere slechts het absorptiespectrum in neutraal milieu bekend was, is tevens een bijdrage tot de spectrografie dezer verbindingen geleverd.

Het spectrografisch onderzoek naar het gedrag van glucose, leidde tot de hypothese, dat deze stof in sterk alkalische oplossing in een vorm overgaat, die naast een vrije aldehydegroep een dubbele binding bevat. Deze reactie is omkeerbaar. Hiernaast speelt zich een omzetting af, die in hoofdzaak aanleiding geeft tot een splitsing in triosen, welke op hun beurt volgens een niet omkeerbare reactie condensatieproducten doen ontstaan. Spectrografisch komen deze condensatieproducten overeen met op soortgelijke wijze uit glycerinealdehyde en dioxyaceton ontstane stoffen.

Op grond van de verkregen resultaten werd een reactieschema opgesteld, waarmede alle verschijnselen in overeenstemming te brengen zijn en dat het gedrag van glucose in alkalische oplossing in het licht stelt.

STELLINGEN

De uit de absorptiespectra afgeleide conclusie, dat in fructose-oplossingen een grootere hoeveelheid carbonyl-(oxo)-vorm zou voorkomen dan in glucose-oplossingen, berust op een onjuiste veronderstelling.

Kwecinski en Marchlewski.

Bull. soc. chim. (4) **43**, 725 (1928).

Micheel. Chemie der Zucker u. Polysaccharide
Leipzig 1929, blz. 218.

III

Het door Ohle en Micheel ingenomen standpunt, dat bij de mutarotatie van glucose een hydraatvorm als tusschenproduct moet worden uitgesloten, is aanvechtbaar.

Ohle. Die Chemie der Monosaccharide u. der
Glykolyse. München 1931, blz. 120.

Micheel. Chemie der Zucker u. Polysaccharide.
Leipzig 1939, blz. 216.

Baker, Ingold en Thorpe.

J. Chem. Soc. **125**, 268 (1924).

Lowry. J. Chem. Soc. **127**, 1371 (1925).

III

Het absorptiespectrum en de andere eigenschappen van het destillaat van alkalische glucose-oplossingen behooren aan acetol en niet aan methylglyoxaal toegeschreven te worden.

Fischler. Z. physiol. Chem. **157**, 1 (1926);
165, 53 (1927); **175**, 237 (1928).

Marchlewski, Pizlo en Urbanczyk.

Biochem. Z. **264**, 437 (1933).

Enders. Biochem. Z. **312**, 349 (1942).

IV

De geringe waarde, welke Vollmer en ook Schultzik aan *Convolvulus Sepium* als laxans meenen te moeten toeschrijven, is een gevolg van hun onjuiste keuze van het daaruit bereide galenische preparaat.

Vollmer. Klin. Wochensh. **15**, 1036 (1936).

Schultzik id. **15**, 1038 (1936).

De eisch der Pharmacopee om *Rhizoma Filicis* niet langer dan één jaar in voorraad te houden, kan beter vervangen worden door het voorschrijven van het gebruik van het versche simplex, terwijl alleen van het extract bewaring moet worden toegestaan.

Jaretzky en Punzel,
Arch. Pharm. **276**, 559 (1938).

VI

Ten onrechte geeft Lagrange, bij de quantitative bepaling van kreatinine, de voorkeur aan onteiwitten met trichloorazijnzuur, gevolgd door adsorbtie aan vollersaarde, boven de zuiveringsmethode met zinkhydroxyde van Kácl en Fink.

Kácl en Fink. Z. Unters. Lebensm. **75**, 529 (1938).

Lagrange. Bull. soc. chim. Belg. **51**, 113 (1940).

VII

De toevoeging der vluchtige niet oplosbare vetzuren (Polenske) vóór de bepaling van het Nieuw-Kirschner-getal kan aanleiding geven tot onjuiste uitkomsten.

v. d. Laan. Rec. **41**, 724 (1922)
Warenwet (Margarinebesluit).

VIII

Bij de tegenwoordige stand van onze kennis omtrent de sulfaatbepaling met behulp van bariumchloride, is het overbodig, een nieuwe compensatiemethode ter verkrijging van juiste uitkomsten voor te stellen.

Krüger. Z. anal. Chem. **124**, 85 (1942).

IX

Het verdient aanbeveling, een vakdiploma voor geneeskruidentweekers in te stellen en hieraan de bevoegdheid tot het kweeken van geneeskruiden te verbinden.

FEH. EFVAN OS.

