

Farbstoff Nr. 34 nach Tab. 1a (Formel V): Acetylierung nach III. Aus Eisessig grüne Nadelbüschel; Schmp. 174°. Ausfärbung auf Seide blaugrün.

0.1023 g Sbst.: 0.0246 g AgCl.

$C_{31}H_{35}O_8N_2Cl$ (598.75). Ber. Cl 5.92. Gef. Cl 5.95.

Farbstoff Nr. 35 nach Tab. 1a: Acetylierung nach III. Aus Eisessig dunkle, verfilzte Nadeln und hellgrüne, derbe Rhomboeder. Bei längerem Stehen gehen die Nadeln in die Rhomboeder über. Schmp. 185°. Ausfärbung auf tannierter Baumwolle blaugrün und gut haltbar.

3.928 mg Sbst.: 9.145 mg CO_2 , 2.023 mg H_2O .

$C_{29}H_{31}O_6N_2Cl$ (538.7). Ber. C 64.6, H 5.80. Gef. C 63.5, H 5.76.

249. G. Lindau und G. Salomon: Zur Bestimmung der Haftfestigkeit adsorbierter Moleküle in der Grenzfläche fest/flüssig.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Lingner-Werke A.-G., Dresden u. d. Organischen Laborat. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich.]

(Eingegangen am 16. Juni 1934.)

Die Geschwindigkeit der Adsorption eines Stoffes aus verdünnter Lösung an eine feste Grenzfläche ist häufig untersucht worden¹⁾. Im allgemeinen stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht an leicht zugänglichen Oberflächen rasch, d. h. in der Größenordnung von Sekunden oder Minuten, ein. Dabei ist in der Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption kein Unterschied²⁾. In solchen Fällen handelt es sich stets um die Erreichung von Gleichgewichten, d. h. um Systeme, in denen ein anfangs vorhandenes Konzentrationsgefälle ausgeglichen wird.

Dagegen wurde das folgende Problem unseres Wissens bisher experimentell noch nicht untersucht: Wie häufig tritt im Adsorptionsgleichgewicht ein Molekül aus der Adsorptionsschicht in die Lösung über und umgekehrt? Ein Konzentrationsgefälle besteht hier nicht. — Die beiden erörterten Vorgänge sind einer freien Diffusion unter einem Konzentrationsgefälle und der Selbstdiffusion in einem ausgeglichenen System völlig vergleichbar.

Die Kenntnis der „Wechselzahl“ adsorbierter Moleküle ist für das Adsorptionsgleichgewicht selbst ohne Belang, dagegen ist sie von entscheidender Bedeutung bei der Analyse des Verlaufs heterogener Reaktionen³⁾. Sie ist sicher sehr gering in Systemen, bei denen zwischen Adsorbens und Adsorptiv spezifische Bindungen auftreten. Es sei an die schönen Versuche von Kautsky⁴⁾ erinnert, der nachweisen konnte, daß gewisse Farbstoffe an Silica-Gel völlig unbeweglich gebunden sind. Andererseits ist bei unspezifischer Adsorption eine große Wechselzahl zu erwarten. Die neuerdings zur Trennung komplizierter natürlicher Stoffgemische häufig verwendete

¹⁾ vergl. H. Freundlich, Capillarchemie, IV. Aufl., Bd. 1, S. 240ff.

²⁾ l. c. 1) S. 247.

³⁾ z. B. bei der von Freundlich u. Salomon (Ztschr. physikal. Chem. (A) 166, 179 [1933]; Helv. chim. Acta 17, 88 [1934]) untersuchten Reaktion.

⁴⁾ Kautsky, B. 64, 2053, 2446 [1931].

chromatographische Adsorptionsanalyse⁵⁾ beruht auf diesem Unterschied in der Haftfestigkeit der adsorbierten Moleküle.

Wir machten zur experimentellen Bestimmung der „Wechselzahl“ von der gleichen Adsorbierbarkeit optischer Antipoden Gebrauch. Da derartige optische Antipoden in verd. Lösung nicht als racemische Verbindung sondern nebeneinander vorliegen, sollten sie an einer nicht polaren, optisch inaktiven Grenzfläche qualitativ und quantitativ gleichartig adsorbiert werden. Das beweisen zahlreiche Versuche anderer Autoren⁶⁾. Wir selbst überzeugten uns bei jedem untersuchten System von der Richtigkeit dieser Voraussetzung.

Die experimentelle Ausführung der Analyse ist einfach: Es wird zunächst die Adsorptionsisotherme eines reinen, optisch aktiven Stoffes bestimmt, und zwar von der rechts- wie der linksdrehenden Komponente allein. Es wird für den Hauptversuch ein Punkt der Isotherme gewählt, bei dem die Gleichgewichtskonzentration genügend hoch ist, bei nicht zu stark adsorbierbaren Stoffen, etwa Weinsäure, eine 50-proz. Adsorption. Aus einem solchen Gemisch, das den einen Antipoden enthält, wird das Adsorbat abfiltriert. Zu dem Adsorbat wird dann die Gleichgewichtslösung des anderen optischen Antipoden zugesetzt und durch sehr kräftiges Schütteln für eine möglichst rasche und gründliche Durchmischung des Systems gesorgt. Nach einer bestimmten Zeit, gerechnet vom Augenblick der Vermischung an, wird das Adsorbat durch rasches Absaugen wieder von der Lösung getrennt, und die Drehung der Gleichgewichtslösung gemessen. Bei völligem Ausgleich zwischen den ursprünglich adsorbierten und den gelösten Molekülen müßte, wenn die Menge der adsorbierten und der gelösten Moleküle gleich groß war, die Gleichgewichtslösung die Drehung Null zeigen, d. h. racemisch geworden sein. Liegen die Verteilungsverhältnisse zwischen Adsorbens und Lösung nicht so einfach, so läßt sich aus den bekannten Mengen die Enddrehung der Lösung im Verteilungsgleichgewicht leicht berechnen. Ist in der Versuchszeit der Endzustand noch nicht erreicht, so kann man aus der gemessenen Drehung den Grad des Austausches ohne weiteres errechnen. Auf die Ableitung kann hier verzichtet werden. Durch Analyse der Konzentration der Endlösung überzeugt man sich jeweils davon, daß das Adsorptionsgleichgewicht nicht gestört wurde.

Im System wäßrige Weinsäurelösung/Blut-Kohle verläuft der Austausch mit einer solchen Geschwindigkeit, daß nach der kürzesten, mit einfachen Mitteln erreichbaren Schüttelzeit von 20'' (vom Augenblick der Mischung bis zur Beendigung des Absaugens gerechnet) bereits der Endwert erreicht ist. Das Ergebnis war das gleiche, wenn das Verhältnis von adsorbierter zu gelöster Menge verändert wurde. Man kann aus diesem Ergebnis wohl auch schließen, daß an der verwendeten Kohle keine aktiven Stellen in merklicher Menge vorhanden sind, an denen etwa eine festere spezifische Bindung der Moleküle erfolgt. Wiederholung der bei Zimmertemperatur angestellten Versuche bei 0° führte zu gleichem Ergebnis.

Es wurden weitere Versuche mit einer Substanz höheren Molekulargewichtes angestellt, als welche sich Di-iso-propylalkohol gut eignete.

⁵⁾ A. Winterstein in Handbuch der Pflanzen-Analyse, IV. Band, 2. Hälfte, S. 1403ff. (Springer, 1933).

⁶⁾ G. H. Richter u. R. C. Dosser, Biochem. Ztschr. **268**, 399 [1934]; dort auch die ältere Literatur.

Aus 100 ccm einer 0.212-molaren wäßrigen Lösung wurden von 8 g Blut-Kohle 14.2 Millimol adsorbiert. Nach einer Schüttelzeit von 20'' war der Austausch erst bis zu 70–80 % des Endwertes eingetreten. Auch hier war die Gesamtkonzentration in der Lösung unverändert. Der Versuch war reproduzierbar. Es kann sich bei dieser offenbar langsameren Gleichgewichtseinstellung entweder um eine geringere Wechselzahl handeln, oder die geringere Diffusionsgeschwindigkeit der größeren Moleküle ist die Ursache für den langsameren Ausgleich.

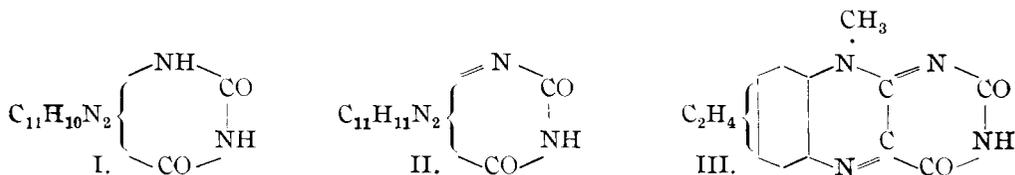
Es war uns aus äußeren Gründen leider nicht mehr möglich, weitere Versuche durchzuführen. Wichtig wäre es, die Selbstdiffusion optisch aktiver Komponenten zu ermitteln, um den Einfluß der Diffusion auf die Schnelligkeit der Gleichgewichtseinstellung abzuschätzen. Dann wäre eine Wiederholung solcher Versuche an anderen Grenzflächen, Aktivkohlen oder polaren Grenzflächen, erwünscht. Vielleicht wird es möglich sein, die Versuche in einem späteren Zeitpunkt wieder aufzunehmen.

Hrn. Prof. Freundlich (London) sei auch an dieser Stelle für sein ständiges förderndes Interesse vielmals gedankt.

250. Richard Kuhn und Hermann Rudy: Über die Konstitution des Lumi-lactoflavins (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 20. Juni 1934.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ sind für Lumi-lactoflavin die Formulierungen I und II erörtert worden. Für II sprach die schon früher gemachte



Feststellung, daß der Farbstoff nur 1 aktives H-Atom enthält²⁾. Unvereinbar damit erschien aber der Befund, daß man durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Natronlauge ein schön krystallisierendes Derivat mit gleichem Absorptionsspektrum erhält, das 1) 2 Methylimidgruppen enthält und 2) bei alkalischer Hydrolyse dieselbe Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3$ liefert wie die Stammsubstanz³⁾.

Da Lacto-flavin (Vitamin B_2) keine Methylimidgruppe enthält⁴⁾, hatten wir angenommen, daß beide Methylene durch die Behandlung mit Dimethyl-

¹⁾ B. 67, 1125 [1934].

²⁾ R. Kuhn, H. Rudy u. Th. Wagner-Jauregg, B. 66, 1950 [1933].

³⁾ R. Kuhn u. H. Rudy, B. 67, 892 [1934].

⁴⁾ R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 66, 1577 [1933]; diese Angabe bestätigte sich bei erneuten Analysen.