

### 57. Karl Weber, Wilhelm Lahm und Erna Hieber: Über die Lumineszenz des Luminols, IV. Mittel.: Die Chemilumineszenz des Luminols bei Anwesenheit von Rutheniumchlorid und Vanadylsulfat.

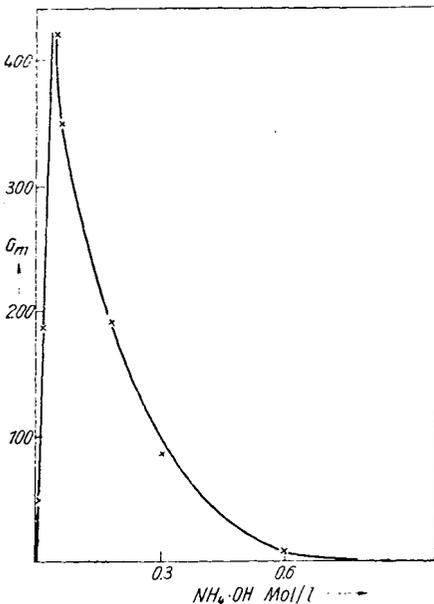
[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Kroatien.]

(Eingegangen am 3. Februar 1943.)

Nachdem in früheren Mitteilungen die Katalyse der Chemilumineszenz des Luminols durch komplexe Eisen<sup>1)</sup> und Kupfersalze<sup>2)</sup> eingehender erforscht wurde, haben wir in der vorliegenden Arbeit die Wirkung von Rutheniumchlorid ( $\text{RuCl}_3$ ) und Vanadylsulfat ( $\text{VO}_2\text{SO}_4$ ) auf die genannte Lumineszenzreaktion näher untersucht. Die Verwendung von Ruthenium- und Vanadiumverbindungen als Katalysatoren für die Lumineszenz des Luminols lag nahe, da die katalytischen Fähigkeiten dieser Stoffe verschiedenen Redoxreaktionen gegenüber wohl bekannt sind und die RutheniumIII-Salze sich in mancher Beziehung den EisenIII-Salzen sehr ähnlich verhalten; so auch bezüglich der Fähigkeit, komplexe Verbindungen bestimmten Aufbaus zu bilden. Andererseits haben allerdings schon K. Gleu und K. Pfannstiel<sup>3)</sup> festgestellt, daß Osmiumtetroxyd, das wieder in seiner katalytischen Wirksamkeit mit Rutheniumsalzen vergleichbar ist, das Leuchten des Luminols kaum zu erhöhen vermag, wenn es auch einen hervorragenden Katalysator der Lumineszenz des Luzigenins darstellt<sup>4)</sup>. Wir konnten diesen Befund bezüglich des

Osmiumtetroxyds bestätigen und weiterhin feststellen, daß Rutheniumchlorid die Helligkeit der Chemilumineszenz des Luminols, in Lösungen mit überschüssigem Ammoniak, in hohem Maße zu erhöhen vermag, wobei maximale Helligkeiten erreicht werden können, die der Größenordnung nach gleich sind den Helligkeiten der Lumineszenz mit komplexen Eisensalzen als Katalysatoren. Das Vanadylsulfat ist ein wesentlich schwächerer Katalysator, aber es konnten auch mit dieser Verbindung quantitativ meßbare Erhöhungen der Helligkeit der Lumineszenz des Luminols erreicht werden.

Die maximale Helligkeit der Chemilumineszenz des Luminols mit Rutheniumchlorid als Katalysator, in Lösungen mit Ammoniak, ist — ähnlich wie bei der Verwendung anderer Katalysatoren — in hohem Maße abhängig von der Ammoniakkonzentration. Auf einen sehr steilen Anstieg der Helligkeit mit zunehmender Ammoniakkonzentration folgt, nachdem ihr höchster



Abbild. 1. Änderung der maximalen Helligkeit der Lumineszenz ( $G_m$ ) mit der Ammoniakkonzentration;  $\text{RuCl}_3$  als Katalysator ( $2 \times 10^{-4}$  Mol/l).

<sup>1)</sup> II. Mittel.: B. **75**, 1141 [1942].

<sup>2)</sup> III. Mittel.: B. **75**, 2051 [1942].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **146**, 137 [1936].

<sup>4)</sup> Vergl. auch K. Weber, Ztschr. physik. Chem. [B] **50**, 100 [1941].

Wert schon bei 0.048 Mol/l Ammoniak erreicht wurde, ein gleichfalls sehr steiler Abfall (Abbild. 1). Die optimale Ammoniakkonzentration ist aber in diesem Falle wesentlich kleiner als bei der Kupfer- oder Eisensalzkatalyse, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen. So erscheint bei der optimalen Konzentration für die  $\text{CuSO}_4$ -Katalyse (0.24 Mol/l  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) die Helligkeit der durch  $\text{RuCl}_3$  katalysierten Luminescenz schon auf einen Wert herabgemindert, der unter der Hälfte der höchst erreichbaren Helligkeit liegt. Auch wenn man die optimalen  $p_{\text{H}}$ -Werte der Lösungen für die Eisensalz- und Rutheniumchlorid-Katalyse ( $p_{\text{H}}$  12.5 für Fe und  $p_{\text{H}}$  11 für Ru) vergleicht, kommt man zum Ergebnis, daß ein Überschuß an Ammoniak die Helligkeit der Luminescenz bei der Ruthenium-Katalyse in wesentlich höherem Maße herabsetzt als bei Verwendung der anderen bisher erforschten Katalysatoren. Versucht man es, die Wirkung des überschüssigen Ammoniaks ausschließlich als eine Luminescenzlöschung durch OH-Ionen aufzufassen und berechnet also den abfallenden Ast der Kurve der Abbild. 1 nach der allgemeinen Löschformel<sup>5)</sup> für solche Vorgänge:

$$G = G_0 / (1 + \beta c) \quad (1)$$

( $G_0$  und  $G$  sind die Helligkeiten bei der optimalen Ammoniakkonzentration und bei der jeweiligen [höheren] Ammoniak- bzw. OH-Ionenkonzentration [ $c$ ],  $\beta$  = Konstante), so werden durchaus keine konstanten Werte für die Löschkonstante  $\beta$  erhalten, vielmehr steigt diese mit zunehmender Ammoniakkonzentration stark an, und zwar weniger, wenn man die Konzentration des Gesamtammoniaks (Konstante  $\beta_1$ ) und wesentlich mehr, wenn man die Konzentration der OH-Ionen (Konstante  $\beta_2$ ) in Rechnung setzt (Tafel 1). Alle diese Feststellungen berücksichtigend, ist wohl anzunehmen, daß der Ammoniaküberschuß nicht nur auf die angeregten Moleküle der Carbonylform des Luminols desaktivierend wirkt, indem durch die OH-Ionen die strahlungslose desmotrope Umwandlung in die „Enol“-Form beschleunigt wird, vielmehr wirkt das Ammoniak auch auf den Katalysator ( $\text{RuCl}_3$ ) inaktivierend und setzt seine katalytische Fähigkeit auf chemischem Wege, etwa durch Komplexbildung, Veränderung einer komplexen Bindungsart, oder durch hydrolytische Zerlegung, herab. Dieser Einfluß der Laugenkonzentration auf den Katalysator, der ja bei Anwesenheit von Eisen- oder Kupfersalzen in geringerem Maße gleichfalls vorhanden sein kann, tritt bei der Rutheniumchlorid-Katalyse besonders ausgeprägt hervor.

Betrachtet man das Abklngen der Chemiluminescenz des Luminols bei der Rutheniumkatalyse, d. h. die zeitliche Abnahme der Lumineszenzhelligkeit, so ist festzustellen, daß auch in diesem Falle die monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung:  $kt = \ln G_0 - \ln G$  gut erfüllt ist. Die mit dieser

Tafel 1. Luminol  $8 \times 10^{-4}$  Mol/l;  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1.76 \times 10^{-2}$  Mol/l;  $\text{RuCl}_3$   $2 \times 10^{-4}$  Mol/l.

$\Delta[\text{NH}_4\text{OH}]$ Mol/l	$\Delta[\text{OH}^-]$ g-Ion/l	Maximale Helligkeit Gm	$\beta_1$ ber. mit [ $\text{NH}_4\text{OH}$ ]	$\beta_2$ ber. mit [ $\text{OH}^-$ ]
—	—	420	—	—
0.012	$0.15 \times 10^{-3}$	350	16.6	1327
0.132	$1.2 \times 10^{-3}$	190	9.2	1009
0.282	$1.9 \times 10^{-3}$	85	14.0	2075
0.552	$3.7 \times 10^{-3}$	9	82.8	12360
1.152	$3.9 \times 10^{-3}$	3.7	99.1	29240

<sup>5)</sup> Vergl. die II. Mitt.-il. B. 75, 1151 [1942].

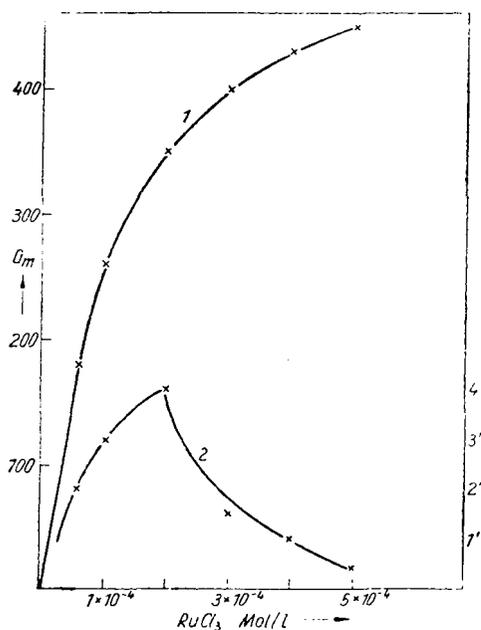
Gleichung berechneten Werte der Abklingkonstante  $k$  für eine Versuchsreihe sind aus der Tafel 2 zu entnehmen. Es konnte weiterhin aber auch beobachtet werden, daß den Reaktionsgemischen mit der optimalen Ammoniakkonzentration auch die längste Lumineszenzdauer zukommt. Die kleineren Helligkeiten klingen auch noch rascher ab, was besonders bei großen Ammoniakkonzentrationen der Fall ist, und die Reaktionsgemische mit der höchsten Helligkeit zu Beginn der Reaktion ergeben deshalb auch die größte Lichtsumme. Die Tatsache, daß bei größeren Ammoniakkonzentrationen nicht nur die maximale Helligkeit, sondern auch die Leuchtdauer sehr klein ist, spricht wieder für die große Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber zu großer Ammoniakkonzentration.

Tafel 2.  $\text{RuCl}_3$   $2 \times 10^{-4}$  Mol/l;  $\text{NH}_4\text{OH}$   $4.8 \times 10^{-2}$  Mol/l.

t Lumineszenzzeit in Sek.	G Helligkeit in relat. Einheiten	k monomolekulare Abklingungskonst.
20	33	—
30	24	0.0318
40	17	0.0332
50	12	0.0337
60	9.2	0.0319
90	4.0	0.0298
120	1.7	0.0297

Mittel:  $k = 0.0317$ .

Erhöht man die Konzentration des Katalysators im Reaktionsgemisch, so wird gleichfalls ein Anstieg der maximalen Helligkeit erhalten, entsprechend



Abbild. 2. Änderung der maximalen Helligkeit ( $G_m$ ) und der Lumineszenzdauer ( $t$ , in Minuten) mit der  $\text{RuCl}_3$ -Konzentration.

der Kurve 1 der Abbild. 2, also zunächst eine fast lineare Zunahme der Helligkeit mit der Katalysatorkonzentration, dann aber ein wesentlich kleinerer Einfluß derselben. Die Lumineszenzdauer nimmt mit zunehmender Katalysatorkonzentration: zunächst zu, dann aber rasch ab (Kurve 2 der Abbild. 2). Zu große Katalysatorkonzentrationen bewirken also nicht nur keine wesentliche Zunahme der Helligkeit mehr, sondern verkürzen ganz wesentlich auch noch die Lumineszenzdauer und damit die Lichtsumme. Auch in dieser Beziehung verhält sich das  $\text{RuCl}_3$  so ähnlich wie die Eisen- und Kupferkatalysatoren.

Um die katalytische Wirksamkeit des Rutheniumchlorids mit der Wirkung der Eisenkatalysatoren quantitativ zu vergleichen, kann man auch für diesen Stoff die Wirkungskonstante ( $G_m/[\text{RuCl}_3]$ ) berechnen, die man — wie bei den Eisen-

salzen<sup>6)</sup> — durch Division der bei den optimalen Versuchsbedingungen erhaltenen Anfangshelligkeit (Helligkeit nach 20 Sek. Reaktionszeit) mit der entsprechenden Katalysatorkonzentration erhält. Diese Konstante, die als relatives Maß für die katalytische Wirksamkeit des  $\text{RuCl}_3$  der Luminolreaktion gegenüber zu betrachten ist, hat den Wert

$$G_m / [\text{RuCl}_3] = 2 \times 10^5$$

und ist damit rund 10-mal größer als die entsprechende Konstante für Kalium-Eisen-III-cyanid, aber fast 5000-mal kleiner als die Konstante des wirksamsten aller bisher erforschten Katalysatoren, der Katalase. Wenn man außerdem noch die längere Luminescenzdauer bei der Eisensalzkatalyse berücksichtigt, so ist klar, daß das  $\text{RuCl}_3$  einen schwächeren Katalysator für diese Luminescenz darstellt als die komplexen Eisen-III-Verbindungen, insbesondere die Proteide mit Hämineisen. Es ist aber dabei zu beachten, daß sich die Versuche mit  $\text{RuCl}_3$  auf Lösungen mit Ammoniak beziehen, in welchen auch die Eisenkatalysatoren wesentlich schwächer wirken.

Von den bekannten Inhibitoren (Hemmstoffe, negative Katalysatoren) haben wir die Wirkung von KCN, KJ, KCNS, Phenol und Hydrochinon auf die Chemiluminescenz des Luminols bei Anwesenheit von  $\text{RuCl}_3$  untersucht. — Das Cyanid vermag diesen Katalysator — im Gegensatz zu den Versuchen mit dem Kupferkatalysator — nicht zu blockieren, es setzt aber die maximale Helligkeit und die Leuchtdauer der Luminescenz ganz wesentlich herab. Die Helligkeit nimmt mit zunehmender Cyanidkonzentration etwa nach einem Exponentialgesetz ab, aber die allgemeine Löschformel (1) ist nicht erfüllt, da für  $\beta$  keine konstanten Werte erhalten werden (Tafel 3). Die Cyanidkonzentration, welche die maximale Helligkeit auf die Hälfte herabsetzt (c), ist der Größenordnung nach gleich der Katalysatorkonzentration, für eine fast vollständige Löschung der Luminescenz ist aber eine rund 200-mal größere Konzentration des Inhibitors als des Katalysators notwendig. Diese Versuchsergebnisse berücksichtigend, kann man annehmen, daß das Cyanid eine chemische Veränderung des Katalysators verursacht, welche durch die oxydative Wirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht aufgehoben wird. Die wirksame Form des Katalysators ist, bei den gegebenen Versuchsbedingungen, anscheinend ein komplexes Ammoniakat des Rutheniums, welches durch die Wirkung

Tafel 3.  $\text{RuCl}_3$   $2 \times 10^{-4}$  Mol/l;  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \times 10^{-2}$  Mol/l.

[KCN] Mol/l $\times 10^5$	Gm maximale Helligkeit	$\beta$ Inhibitor-konstante	t Luminescenzdauer in Sek.
—	350	—	240
2	260	17 300	180
6	220	9 863	150
10	200	7 500	120
20	150	6 660	60
60	100	4 159	50
100	75	3 667	40
200	70	2 000	40
380	40	2 039	30
2 000	12	1 408	30
3 800	3	3 044	20

<sup>6)</sup> Vergl. die II. Mittel., B. 75, 1146 [1942].

des KCN entsprechend der Konzentration des letzteren mehr oder weniger vollständig in ein unwirksames komplexes Cyanid verwandelt wird. Erst bei großem KCN-Überschuß erfolgt die Cyanidbildung fast vollständig — vollständige Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des komplexen Cyanids —, und infolgedessen ist dann eine sehr kurze Lumineszenz geringerer Helligkeit zu beobachten. Da das so gebildete Cyanid, im Gegensatz zum  $\text{CuCN}\cdot\text{NH}_3$ , anscheinend keiner oxydativen Zerstörung zugänglich ist, bleibt die Löschung in diesem Falle irreversibel, während der analoge Vorgang bei der Kupferkatalyse eine reversible Hemmung der Chemilumineszenzreaktion durch KCN darstellt.

Erscheint uns so die löschende Wirkung des Cyanids lediglich als eine chemische Veränderung des Katalysators, so ist die Löschung durch Kaliumjodid als eine Inhibitorwirkung auf die eigentliche anregende Reaktion der Lumineszenz bzw. auf die angeregten Moleküle des Luminols aufzufassen. Es erfolgt nämlich in diesem Falle eine gleichmäßige Herabsetzung der Helligkeit über die ganze unveränderte Dauer der Lumineszenz (Tafel 4); die allgemeine Inhibitorformel (1) ist dabei sehr gut erfüllt (Konstanz der  $\beta$ -Werte der Tafel 4) und die Lumineszenzdauer beträgt bei allen Jodidkonzentrationen stets 240 Sek.

Tafel 4.  $\text{RuCl}_3 \cdot 2 \times 10^{-3}$  Mol/l;  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot 6 \times 10^{-2}$  Mol/l.

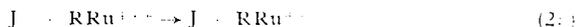
[KJ] Mol/l $\times 10^3$ . . . . .	2	6	10	20	30	
Gm maxim. Helligkeit . . . . .	295	220	180	110	90	
$\beta$ Inhibitorkonstante . . . . .	930	983	945	1091	921	
G Helligkeit nach der Reaktionszeit von	$\left\{ \begin{array}{l} 20'' \\ 40'' \\ 1' \\ 2' \\ 3' \end{array} \right.$	15.7	12.2	10.2	7.2	6.6
		11.3	9.1	7.6	5.6	5.5
		8.4	7.0	5.9	4.5	4.5
		4.0	3.7	3.2	2.8	2.8
		2.3	2.3	2.1	1.9	1.9

Die Annahme einer Wirkung der Jod-Ionen auf die angeregten Luminolmoleküle während der Verweilzeit im angeregten Zustand — wobei die Anregungsenergie etwa nach einem Vorgang, der zur intermediären Bildung von Jodatomen führt, in Wärme verwandelt wird — würde diesen Versuchsergebnissen entsprechen. Denn solche strahlungslosen Übergänge vom angeregten in den Normalzustand würden gleichmäßig, ohne Rücksicht auf die Reaktionszeit, die Helligkeit der Lumineszenz herabsetzen und eine Abhängigkeit dieser Wirkung von der Jodidkonzentration aufweisen, wie sie der allgemeinen Inhibitorformel (1) entspricht, auch die Reaktionszeit (Leuchtdauer) selbst würden sie schließlich nicht beeinträchtigen. Diese Wirkung auf die angeregten Moleküle des Luminols, die somit anscheinend vorhanden ist und als analog mit der Wirkung der Halogen-Ionen auf die Fluoreszenz des Luminols zu betrachten ist, reicht aber nicht aus, um den gesamten Einfluß der Jod-Ionen auf die Chemilumineszenz zu erklären. Der beobachtete Effekt ist nämlich bei der Chemilumineszenz wesentlich größer als bei der Fluoreszenz; die Halbwertkonzentration (Konzentration der 50-proz. Löschung) des Kaliumjodids bei der Fluoreszenz (0.022 Mol/l) ist wesentlich größer als bei der Chemilumineszenz (0.0011 Mol/l), weshalb weiterhin noch anzunehmen ist, daß die Jod-Ionen auch noch auf die anregende Reaktion eine hemmende

Wirkung zu entfalten vermögen. Diese wird wohl auf die Teilreaktion (2) des Reaktionsschemas<sup>7)</sup> erfolgen. Schreiben wir diese Teilreaktion in der vereinfachten Form:



so ist ersichtlich, daß es sich dabei um Übergänge eines Elektrons vom Luminol-Ion zum Katalysator-Ion handelt. Für diesen einfachen Vorgang sind die Elektronenaffinitäten der Reaktionspartner maßgebend, und den eigentlichen Elektronenübergängen wird wohl die Ausbildung negativer Ionenschwärme des Luminols um die positiven Ionen des Katalysators — im Sinne der Debye-Hückelschen Theorie — vorzugehen. Sind nun außer dem Luminol-Ion auch noch andere negative Ionen vorhanden, die gleichfalls als Elektronenspender für den Katalysator in Frage kommen, so werden diese, schon lediglich durch ihre Anwesenheit infolge elektrostatischer Kräftewirkungen, die Anhäufung von Luminol-Ionen in der Nähe der Katalysator-Ionen beeinträchtigen und außerdem eine neue (Konkurrenz-) Reaktion, etwa der Form:



ermöglichen. Beide Wirkungen aber, sowohl die Behinderung der Ionenschwarmingbildung als auch die Elektronenübergänge vom Jod-Ion oder einem anderen negativen Ion zum Katalysator-Ion, hemmen die eigentliche anregende Reaktion der Luminescenz und diese Hemmungen werden ungefähr in einer Weise erkennbar sein, wie es den Versuchsergebnissen bei der Löschung der Luminescenz durch Jodid entspricht.

Das nach der Teilreaktion (2a) vorübergehend gebildete elementare Jod kann nun seinerseits als Elektronenempfänger für das Luminol-Ion dienen und so unter Umständen die anregende Reaktion noch katalytisch beschleunigen, da elementares Jod tatsächlich begünstigend auf die Luminescenz des Luminols wirkt. An den Vorgang (2a) kann sich aber auch eine andere Elementarreaktion anschließen, die mit anderen Elektronenspendern (OH-Ionen, reduzierten Katalysator-Ionen usw.) wieder zur Rückbildung der Jod-Ionen führt und so die positiv katalytische Wirkung verhindert. Welcher Vorgang nun in quantitativer Beziehung überwiegt, das hängt nicht zuletzt auch von den Versuchsbedingungen ab und es kann tatsächlich beobachtet werden — wie im Rahmen einer anderen Versuchsreihe später mitgeteilt wird —, daß ein Kaliumjodidzusatz, je nach den gewählten Konzentrationsverhältnissen der Reaktionsteilnehmer, die Helligkeit der Luminescenz des Luminols sowohl herabsetzen als auch zu erhöhen vermag.

Die anderen untersuchten Inhibitoren verhalten sich so ähnlich wie das Kaliumjodid, wenn auch namentlich beim KCNS und Phenol die allgemeine Inhibitorformel (1) nicht gut erfüllt ist und auch eine geringfügigere Abnahme der Leuchtdauer mit zunehmender Inhibitorkonzentration festgestellt wurde. Diese Stoffe vermögen demzufolge anscheinend auch noch eine, allerdings nur schwache chemische Wirkung auf den Katalysator auszuüben. Beim Hydrochinon kann dies aber keineswegs der Fall sein, da die Halbwertszeitkonzentration dieses Inhibitors über 100-mal kleiner ist als die Katalysatorkonzentration. Da die Wirkung des Hydrochinons außerdem auch in jeder Beziehung derjenigen des Kaliumjodids entspricht, gelten offenbar obige theoretischen Annahmen auch für die in quantitativer Beziehung sehr wirksame Löschung der Chemiluminescenz durch Hydrochinon. — In Tafel 5

<sup>7)</sup> Vergl. die II. Mitt., B. 75, 1158, 1942.

Tafel 5.

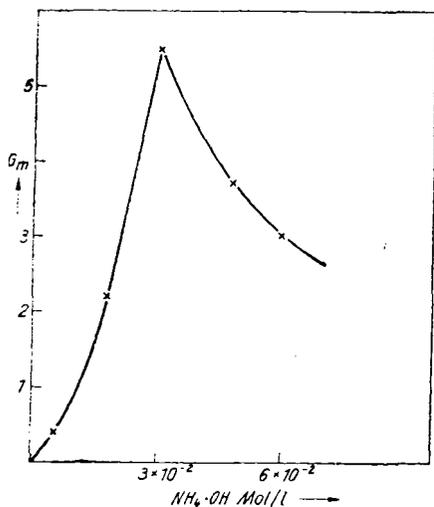
Inhibitor	$\beta$	$\frac{1}{\beta}$	$\bar{c}$
KCN .....	$5.77 \times 10^3$	$1.7 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4}$
KJ .....	$9.74 \times 10^3$	$1.02 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$
KCNS .....	$9.21 \times 10^3$	$1.09 \times 10^{-3}$	$1.70 \times 10^{-3}$
Phenol .....	$1.25 \times 10^3$	$8.0 \times 10^{-4}$	$8.6 \times 10^{-4}$
Hydrochinon .....	$8.03 \times 10^3$	$1.25 \times 10^{-6}$	$1.28 \times 10^{-6}$

sind die Halbwertkonzentrationen ( $\bar{c}$ ) aller verwendeten Inhibitoren — die definiert ist als jene molare Inhibitorkonzentration, welche die Helligkeit der Lumineszenz auf die Hälfte herabsetzt — angegeben, zusammen mit den nach Formel (1) berechneten Werten von  $\beta$  und  $\frac{1}{\beta}$ . Bei genauer Gültigkeit

der genannten Formel müssen die  $\frac{1}{\beta}$ -Werte und  $\bar{c}$ -Werte übereinstimmen, was tatsächlich für KJ und Hydrochinon mit großer Genauigkeit zutrifft. Alle  $\bar{c}$ -Werte sind größer als die gleichen Werte bei der Fluoreszenzlöschung, die Inhibitoren wirken demzufolge auch auf die anregende Reaktion.

Unsere Versuche mit Vanadylsulfat als Katalysator der Chemilumineszenz des Luminols erstreckten sich nur auf die Erforschung des Einflusses der Ammoniak- und der Katalysatorkonzentration. Lösungsversuche

mit Inhibitoren haben wir bei dieser Reaktion nicht vorgenommen, da die maximale Helligkeit der Lumineszenz schon bei den optimalen Versuchsbedingungen recht klein war — rund 80-mal kleiner als die höchst erreichbare Helligkeit bei Anwesenheit von  $\text{RuCl}_3$  — und eine weitere Herabsetzung derselben deshalb nicht so genau gemessen werden kann wie bei der großen Helligkeit, die bei Verwendung der anderen Katalysatoren erreicht wird. Die optimale Ammoniakkonzentration der Lumineszenz ist bei der  $\text{VOSO}_4$ -Katalyse noch kleiner ( $3 \cdot 10^{-2}$  Mol/l, Abbild. 3) als bei Anwesenheit von  $\text{RuCl}_3$ , was wir mit einer chemischen Umsetzung des  $\text{VOSO}_4$  erklären möchten. Ammoniak und andere Laugen wirken nämlich auf Vanadylsalze unter Bildung von Vanaditen ein und diese werden dann leicht (schon durch Luftsauerstoff) zu Vanadaten oxydiert. Da in unseren Reaktionsgemischen bei stark alkali-



Abbild. 3. Änderung der maximalen Helligkeit ( $G_m$ ) mit der Ammoniakkonzentration.  $\text{VOSO}_4$  als Katalysator ( $2 \times 10^{-4}$  Mol/l).

scher Reaktion stets eine intensive oxydierende Wirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden war, wurde das Vanadyl-Ion offenbar rasch in das entsprechende Vanadat mit fünfwertigem Vanadium verwandelt. Diese chemische Umsetzung betrachten wir als Ursache unserer Feststellung, daß die katalytische Fähigkeit des Vanadylsulfats der Luminolreaktion gegenüber nicht voll zur Entfaltung

gelingen kann. Unter diesen Umständen ist die beobachtete Wirkungskonstante natürlich recht klein und beträgt der Größenordnung nach:

$$G_m/[VOSO_4] = 3 \times 10^3.$$

Bei Zunahme der Katalysatorkonzentration wird auch in diesem Falle zunächst eine Zunahme und dann eine rasche Abnahme der maximalen Helligkeit der Luminescenz beobachtet, also ist auch dieser Einfluß qualitativ genau so wie bei der Verwendung der anderen Katalysatoren.

Die hier benutzte Versuchsmethode wurde schon in den früheren Mitteilungen beschrieben. Die Luminolkonzentration betrug bei allen Versuchen dieser Arbeit  $8 \times 10^{-4}$  Mol/l. Die Versuche über die Inhibitorwirkung wurden immer bei den optimalen Ammoniak- und Katalysatorkonzentrationen vorgenommen. Als maximale Helligkeit der Luminescenz — in relativen Einheiten — bezeichnen wir den größten beobachteten Ausschlag des Galvanometers beim betreffenden Versuch; dieser konnte gewöhnlich unmittelbar nach dem Zusammengießen der Reaktionsgemische abgelesen werden. Als Anfangshelligkeit, die zum Vergleich mit den früheren Versuchen diente, wurde die Helligkeit nach 20 Sek. Reaktionszeit — wieder relativ in Galvanometerausschlägen — genommen. — Die benutzten Katalysatoren waren einfache Kahlbaum-Präparate. Die Lösungen des  $RuCl_3$  mußten öfter frisch bereitet werden, da gealterte Lösungen, die hydrolytischen Veränderungen unterliegen, eine wesentlich geringere katalytische Wirkung zeigten.

Hrn. Prof. Dr. J. Plotnikow danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

### 58. Gerhard Schramm und Josef Primosigh: Über die quantitative Trennung neutraler Aminosäuren durch Chromatographie.

[Aus d. Arbeitsstätte für Virusforschung d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie u. Biologie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 9. März 1943.)

Im Rahmen von Untersuchungen über Virusproteine haben wir uns schon früher mit der Analyse der Eiweißbausteine befaßt<sup>1)</sup>. Wir beschränkten uns hierbei auf die präparative Darstellung einiger leichter zu reinigenden Aminosäuren, um ihre Konfiguration kennenzulernen, da der damalige Stand der Trennungsverfahren es aussichtslos machte, die Aminosäuren in kleinen Proteinmengen quantitativ zu bestimmen. Inzwischen sind durch die Anwendung der Chromatographie wesentliche Fortschritte in der Analyse der Eiweißhydrolysenprodukte erzielt worden, so daß sich hierdurch neue Möglichkeiten für einen exakten Analysengang eröffnen. Wir haben daher Versuche unternommen, die Chromatographie auch auf einige Aminosäuren anzuwenden, die bisher nach dieser Methode nicht getrennt werden konnten.

F. Turba<sup>2)</sup> gelang es, die basischen Aminosäuren (Arginin, Lysin und Histidin) quantitativ an Piltrol-Neutrol zu adsorbieren und so einwandfrei von den sauren und neutralen abzutrennen. Durch weitere Chromatographie an Floridin XXF und Piltrol-Neutrol gelang es ihm, das Gemisch der basischen Aminosäuren weiter in die Einzelbestandteile aufzutrennen. Th. Wieland<sup>3)</sup> fand, daß Arginin und Lysin auch durch Adsorption an Aluminiumoxyd vom Histidin und den anderen Aminosäuren getrennt werden können. Er zeigte weiterhin, daß Aluminiumoxyd nach Vorbehandlung mit

1) G. Schramm u. H. Müller, Naturwiss., **28**, 223 [1940].

2) B. **74**, 1829 [1941].

3) Ztschr. physiol. Chem., **273**, 24 [1942]; Naturwiss., **30**, 374 [1942].