

ment de ces variations de la perméabilité, mais ces dernières ne constituent ni la cause primaire, ni la cause principale des courants d'action.

4° Nous décrivons une pile électrique formée d'une solution d'électrolyte séparée de deux autres solutions contiguës identiques, d'un côté par une membrane à perméabilité cationique, de l'autre par une membrane à perméabilité anionique.

5° L'examen microscopique de l'organe électrique de la torpille a montré que cet organe est formé d'un grand nombre de piles de ce genre placées en série.

Genève, Laboratoires de Chimie inorg. et org. de l'Université.

82. Die Verschiebungsregel des Geschwindigkeitsmaximums der bimolekularen heterogenen Reaktion

von D. Relehinstein.

(21. V. 37)

Ein fester Stoff A möge aus dem Aussenraume die Stoffe B und C adsorbieren, die dort mit den Konzentrationen ϑ und z vertreten sind. Dann gilt gemäss der statischen Adsorptionsisotherme für die adsorbierte Menge x des Stoffes C:

$$x = \frac{a \cdot l_3 z}{s_0 + l_2 \vartheta + l_3 z} \quad \dots \dots \dots (1)$$

wo a die Konstante des Verdrängungsprinzips;
 l_2 und l_3 die entsprechenden Verteilungskoeffizienten;
 $s_0, l_2 \vartheta, l_3 z$ die Transmassen der Stoffe A, B und C sind.

Wird „die Summe der übrigen Transmassen“ mit R bezeichnet, so erhält man die abgekürzte Form:

$$x = \frac{a \cdot l_3 z}{R + l_3 z} \quad \dots \dots \dots (2)$$

Der Stoff C möge nun im Adsorptionsraume einen Reaktions- teilnehmer einer bimolekularen heterogenen Reaktion darstellen. Für die Geschwindigkeit dieses Vorganges möge approximativ die einfachste Beziehung der heterogenen bimolekularen Reaktion gelten:

$$v = \frac{K \cdot z}{(R + l_3 z)^2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Danach hat v ein Maximum bei einem Werte von $z_1 = R/l_3$ und einen Wendepunkt bei einem Werte von $z_{10} = 2 R/l_3$.

Vergrössern wir z. B. ceteris paribus ϑ , so wird auch R grösser, folglich auch z_1 , was zu bedeuten hat, dass das Geschwindigkeits-

maximum eine Verschiebung erleiden wird. Gehört der Stoff C zu den hochreaktionsfähigen, folglich auch zu den hochadsorptionsfähigen Stoffen, aus denen, nebenbei bemerkt, sich auch die Gifte rekrutieren, so ist sein Verteilungskoeffizient l_3 sehr gross, und das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit wird bei schon sehr kleinen z -Werten liegen.

Bei der Auflösung von Nickel in schwefelsauren Chromtrioxyd-Lösungen, liegt bei konstant bleibender Schwefelsäure-Konzentration (= 0,400-n.) das Maximum bei der Chromtrioxyd-Konzentration 0,030-norm., während bei der belebenden Wirkung eines hochreaktionsfähigen Stoffes, z. B. des Arsensiks bei einem Lebewesen, diese Konzentration noch geringer ist und oberhalb dieser Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit rasch herabsinkt (= Vergiftung).

Von besonderem Interesse ist die Verschiebung des Maximums bei einer Fermentreaktion, was, wie man unten sehen wird, bei der Peroxydase genau verifiziert wurde.

Zur Klarheit möge zuvor die sehr übersichtliche graphische Methode der Verschiebung des Geschwindigkeitsmaximum erläutert werden.

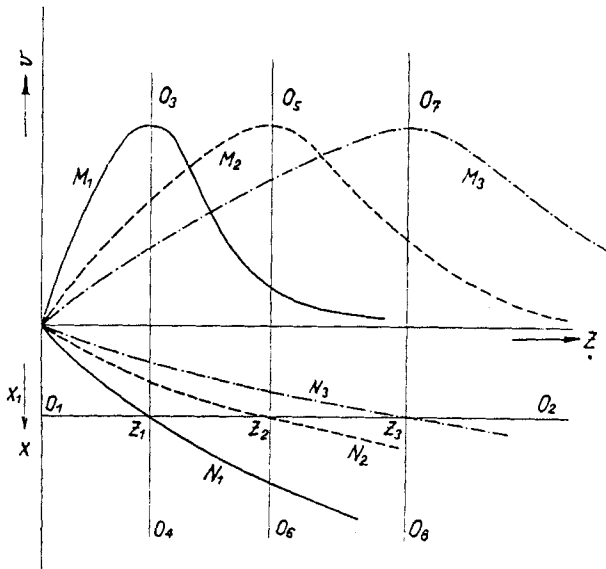


Fig. 1.

Der untere Teil des Diagramms Fig. 1 stellt die adsorbierte Menge (x) als Funktion der Konzentration desselben Stoffes im Aussenraume (z) dar. Wir fixieren auf der Ordinate einen Punkt x_1 , der $x_1 = a/2$ ist. Durch diesen Punkt wird eine der Abszisse parallele

Linie $O_1—O_2$ gezogen, die die Kurve N_1 im Punkte z_1 schneidet. Aus der Gleichung (2) kann nun das z_1 ermittelt werden:

$$a/2 = \frac{a \cdot l_3 z_1}{R + l_3 z_1} \dots \dots \dots (4)$$

Es ergibt sich: $z_1 = R/l_3$.

Wir haben aber oben gesehen, dass diesem Wert von z das Maximum in der $v—z$ -Kurve entspricht. Wird nun in dem oberen Teil des Diagramms diese Kurve (M_1) bei denselben Bedingungen wie die Kurve N_1 ermittelt, so wird die durch den Punkt z_1 gezogene Parallele $O_3—O_4$ bei der $v—z$ -Kurve das Maximum schneiden.

Jetzt wird ϑ ceteris paribus erhöht. Dann erhalten wir die Kurve N_2 , die die Gerade $O_1—O_2$ bei einem Punkte z_2 schneiden wird, wobei gilt:

$$z_2 > z_1$$

Ziehen wir jetzt die Parallele $O_5—O_6$ durch den Punkt z_2 , so wird sich ergeben, dass das Maximum der entsprechenden Kurve M_2 gegenüber dem ersten Maximum (der Kurve M_1) verschoben ist.

Analog erhalten wir bei weiterer Erhöhung von ϑ die Kurven N_3 und M_3 , wobei es gilt:

$$z_3 > z_2 > z_1$$

Es mögen nun bei den Beziehungen

$$z_1 = R_1/l_3 \text{ und } z_2 = R_2/l_3$$

gelten:

$$z_2 = 2 z_1$$

Die Frage ist: Wie gross muss ϑ gewählt werden, um eine Verdoppelung von z zu erzielen? Dieser Wert von ϑ möge ϑ_x bezeichnet werden. Es ergibt sich:

$$\frac{R_2}{l_3} : \frac{R_1}{l_3} = 2 = \frac{s_0 + l_2 \vartheta_x}{s_0 + l_2 \vartheta_1} \dots \dots \dots (4)$$

Es folgt somit die Verschiebungsgleichung:

$$\vartheta_x = 2 \vartheta_1 + \frac{s_0}{l_2} \dots \dots \dots (5)$$

Man sieht somit, dass es, um z zu verdoppeln, nicht genügt, ϑ zu verdoppeln. Das Glied $\frac{s_0}{l_2}$ möge zweckmässig als der Verschiebungsfaktor bezeichnet werden. Ist derselbe bekannt, so kann bei bestimmter ϑ -Vergrößerung die Lage des Maximums im voraus berechnet werden; ist dagegen die verschobene $v—z$ -Kurve experimentell ermittelt worden, so kann daraus der Verschiebungsfaktor berechnet werden.

Es ist das Verdienst von *P. I. G. Mann*, diese von mir mit der Ableitung der Adsorptionsisotherme vorausgesagte Verschiebung des Maximums (d. h. seine Abhängigkeit von dem R -Wert) experimentell verifiziert zu haben.

Dieser Forscher untersuchte bei dem Ferment Peroxydase:

1) Die Hydroperoxyd-Abhängigkeit der Peroxydase-Wirkung bei verschiedenen (aber im Bereiche der Kurve konstant bleibenden) Konzentrationen des Substrates, speziell Guajacol bei $p_H = 4,7$;

2) die Guajacol-Abhängigkeit der Peroxydase-Wirkung bei verschiedenen (aber im Bereiche der entsprechenden Kurve konstant bleibenden) Hydroperoxyd-Konzentrationen bei $p_H = 4,7$. Man erhält auf diese Weise zwei Diagramme; jedes Diagramm enthält mehrere Kurven, die sich voneinander durch verschiedene Lage ihrer Maxima in der geschilderten Art unterscheiden¹⁾.

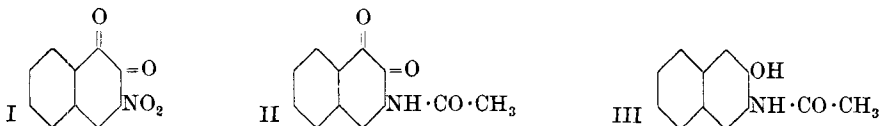
Prag, P. O. Box 56.

83. Une nouvelle synthèse de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone

par Henri Goldstein et Philippe Gardiol²⁾.

(21. V. 37)

Par nitration de la β -naphtoquinone, *Stenhouse* et *Groves*³⁾ ont obtenu la 3-nitro-1,2-naphtoquinone (I), dont la constitution a été établie par *Zincke*⁴⁾; le composé a été transformé en 3-acétamino-1,2-naphtoquinone (II) par *Kehrmann* et *Zimmerli*⁵⁾.



Nous avons réalisé une nouvelle synthèse de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone, qui permet de confirmer la constitution admise par les auteurs précédents.

En traitant le 3-acétamino-2-naphtol (III) par l'acide azoteux, nous avons obtenu le 1-nitroso-3-acétamino-2-naphtol (IV), qui peut être considéré comme la forme tautomère de la 3-acétamino-1,2-naphtoquinone-oxime-1 (V); la substance a été transformée par réduction en dérivé aminé correspondant (VI), qui a donné par

¹⁾ *P. I. G. Mann*, *Biochem. J.* **25**, 918 (1931). Ausführlich mitgeteilt bei *W. Franke* in *Chemie der Enzyme* von *Hans v. Euler*, zweiter Teil; 3. Abschnitt, München 1934. Verlag *I. F. Bergmann*.

²⁾ Quelques vérifications ont été effectuées en collaboration avec Mlle. *Madeleine Comtesse*, M. *Georges Genton* et M. *Hans Fischer*.

³⁾ *A.* **189**, 155 (1877) et **194**, 203 (1878); *Soc.* **33**, 416 (1878).

⁴⁾ *A.* **268**, 257 (1892).

⁵⁾ *B.* **31**, 2405 (1898).