

2. Für Typ II wurden als neue Beispiele die Komplexe des zweiwertigen Eisens mit Oxalat und Äthylendiamin-tetraessigsäure gefunden. Für Eisen(II)-oxalat wurden die Geschwindigkeiten der *Landolt*-Reaktion und des photographischen Prozesses in Abhängigkeit vom pH-Wert des Systems gegenübergestellt und gefunden, dass beide Reaktionen Extremalwerte in eng benachbarten pH-Gebieten besitzen.

3. Die schon bekannten Beispiele R für Typ III wurden näher untersucht, die Abhängigkeiten der Umschlagzeiten t_u von den Konzentrationen $[JO_3']$ und $[R]$ ermittelt und mit der Konstitution von R in Beziehung gesetzt.

4. Die Kinetik des Reaktionsverlaufes bei Typ III, verfolgt an dem zeitlichen Anstieg der Konzentration des entstehenden Jods $[J_2]$, wurde nach der Methode der Teilreaktionen aufgenommen; dies ergab, dass drei Arten von Kurven auftreten: konkave, konvexe und geradlinige. Die Kurvenform ist durch das Geschwindigkeitsverhältnis der Reaktionen (1) und (3) bedingt.

5. Die Reaktion (3) wird gesondert beobachtet und ihre Geschwindigkeit mit der aus der *Landolt*-Reaktion folgenden verglichen; in den meisten Fällen ergibt sich hinreichende Übereinstimmung.

Photographisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

109. Über die *Landolt*-Reaktion VIII.

Theoretische Betrachtungen zu den Befunden der vorangehenden Arbeit

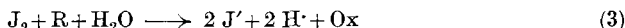
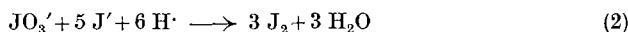
von **J. Eggert**.

(25. IV. 53.)

Im Abschnitt C 3 der vorangehenden Arbeit¹⁾ wird an Hand von Fig. 5 über Versuche berichtet, die zum Ziele hatten, einen tieferen Einblick in den Mechanismus der *Landolt*-Reaktionen vom Typ III zu gewinnen. So gelang es, die Abhängigkeit des Bruchteils z an oxydiertem Reduktionsmittel von der Zeit festzustellen und in den meisten Fällen auch bis zum Farbumschlag der zugesetzten Stärkelösung zur Zeit t_u , also bis zum Ende der Gesamtreaktion, zu verfolgen. Bei anderen Beispielen konnte der Vorgang infolge einer Sekundärreaktion (Doppelumschlag) nur rund bis zur halben Zeit t_u beobachtet werden. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, diese Vorgänge vom Standpunkt der klassischen Kinetik zu deuten.

¹⁾ *J. Eggert & Th. Rohr*, Über die *Landolt*-Reaktion VII, Helv. **36**, 855 (1953).

In der *Landolt*-Reaktion liegen drei Teilvorgänge gekoppelt vor, die wir in vereinfachter Form anschreiben (R = Reduktionsmittel, Ox = sein Oxydationsprodukt):



Von diesen drei Vorgängen läuft beim Typ III der *Landolt*-Reaktion der zweite, die *Dushman*-Reaktion, am schnellsten ab, so dass sich bald nach dem Vermischen der Reaktionspartner das gebildete Jod an seiner Farbe zu erkennen gibt, das im Verlauf des Vorganges seine Konzentration $[J_2]$ fortlaufend steigert, wie aus der einen Ordinate der Fig. 5 der voranstehenden Arbeit ersichtlich ist. Das durch die beiden andern Vorgänge gelieferte J' -Ion liegt wegen des Vorherrschens von (3) nur in einer Konzentration $[J'] \ll 10^{-8}$ -m. vor; erst wenn dieser Wert erreicht ist, tritt die Blaufärbung der Stärke ein. Gleichzeitig mit der Bildung von Jod erfolgt die Oxydation des zugesetzten Reduktionsmittels. Der jeweils oxydierte Bruchteil z des Reduktionsmittels steht zu $[J_2]$ in einfacher stöchiometrischer Beziehung, wobei allerdings angenommen werden soll, dass diese für (1) und (3) übereinstimmt, was nicht streng zutrifft, wenn die Oxydationsprodukte „ Ox “ nach (1) und (3) nicht die gleichen Verbindungen sind. Sieht man jedoch von dieser zunächst unwesentlich erscheinenden Einschränkung ab, so darf man folgende Gleichung (4) für die Bildungsgeschwindigkeit des Jods, gemessen an der zeitlichen Zunahme des Bruchteils z , also für die Grösse dz/dt aufstellen. Wie betont, hängt diese Grösse allein von der Kinetik der *Dushman*-Reaktion ab, nach der die Jod-Bildungsgeschwindigkeit proportional der $[JO_3']$ -Konzentration und proportional dem Quadrat der jeweils anwesenden $[J']$ -Konzentration ist, also:

$$d[J_2]/dt = k_2 [JO_3'] \cdot [J']^2 \quad (4)$$

Hierbei ist der Einfluss der $H \cdot$ -Konzentration nicht berücksichtigt, also in die Konstante k_2 eingeschlossen. Bei unserer Versuchsanordnung sind die Konzentrationen von JO_3' und Reduktionsmittel R im Anfang einander gleich, $a = 4 \cdot 10^{-3}$ -m. Der Reaktionsablauf lehrt jedoch, dass $[JO_3']$ sich dreimal weniger ändert als $[R]$, weshalb wir die Grösse a , sofern sie für $[JO_3']$ eingesetzt wird, als konstant betrachten, während für $[R]$ der bereits umgesetzte Betrag von a in Abzug gebracht wird. Die jeweils anwesende J' -Konzentration, die in Gleichung (4) quadratisch eingeht, setzt sich aus zwei additiven Gliedern zusammen: Das eine stammt aus Reaktion (1), das andere aus (3). Dementsprechend setzen wir den ersten Summanden gleich $k_1 \cdot a \cdot (a - [Ox])$, den zweiten gleich $k_3 \cdot (a - [Ox]) \cdot [J_2]$. Bedenkt man, dass die Grössen $[Ox]$, $[J_2]$ und z in einfacher stöchiometrischer Be-

ziehung zueinander stehen, wobei z als Bruchteil, also als Zahl, mit $a = 1$ zu kombinieren ist, so geht Gleichung (4) über in:

$$dz/dt = k_2 \cdot a \cdot [k_1 \cdot 1 \cdot (1-z) + k_3 \cdot (1-z) \cdot z]^2 . \quad (5)$$

Umformung und Trennung der Variablen liefert:

$$\frac{dz}{(1-z)^2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_3} + z\right)^2} = a \cdot k_2 \cdot k_3^2 \cdot dt . \quad (6)$$

Wir führen für das Produkt $a \cdot k_2 \cdot k_3^2$ die Grösse β und für den wichtigen Quotienten k_1/k_3 die Grösse ε ein. Der Wert von ε ist nämlich ein Mass dafür, um welchen Faktor die Geschwindigkeit der Anstossreaktion (1) der der Folgereaktion (3) über- oder unterlegen ist. Die Grösse ε entscheidet also zahlenmässig über die Form der Kurven von Fig. 5, die wir früher schon qualitativ diskutiert haben. Partialbruchzerlegung und Integration von (6) führt zu Gleichung (7), die, wie hier nicht ausgeführt werden soll, eine noch kompliziertere Form annimmt, wenn die Glieder innerhalb der eckigen Klammer von Gleichung (5) mit anderen Potenzen als 1 versehen werden; es zeigte sich aber, dass die Annäherung an die Beobachtung dadurch nicht vergrössert wird. Wir arbeiten somit weiter mit Gleichung (7):

$$t = \frac{1}{\beta \cdot (\varepsilon + 1)^3} \cdot \left[2 \cdot \ln \frac{\varepsilon + z}{\varepsilon \cdot (1-z)} + z \cdot (\varepsilon + 1) \left(\frac{1}{1-z} + \frac{1}{\varepsilon(\varepsilon + z)} \right) \right] . \quad (7)$$

Sie wurde zunächst in der Weise angewendet, dass ein beobachtetes Wertepaar t, z eingesetzt und für verschiedene Werte von ε die Grösse β berechnet wurde; dasselbe geschah mit drei bis vier weiteren Wertepaaren für das gleiche Substanzbeispiel. Schliesslich wurden für jedes Wertepaar die Funktion $\beta = f(\varepsilon)$ graphisch ermittelt und die sich ergebenden Kurven zum Schnitt gebracht. Der gemeinsame Schnittpunkt oder der Schwerpunkt des erhaltenen Schnittgebietes ergab dann die beiden gesuchten Werte von ε und β .

Im Verlauf dieser anfänglich etwas langwierigen numerischen Auswertung zeigte es sich, dass man mit hinreichender Genauigkeit zum Ziel kommt, wenn man die Gleichung (7) für grosse und kleine Werte von ε „entartet“, wobei berücksichtigt werden kann, dass die Werte von z meist in der Gegend von 0,1, meist sogar bei noch kleineren Werten, gelegen sind. Für Werte von $\varepsilon \gg 1$ kann z gegenüber ε sowie 1 gegenüber ε vernachlässigt werden. Dann nimmt Gleichung (7) die Form an:

$$t = \frac{1}{\beta \cdot \varepsilon^3} \cdot \left[0 + z \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{1}{1-z} + \frac{1}{\varepsilon^2} \right) \right]$$

oder

$$t = \frac{z}{\beta \cdot \varepsilon^2 \cdot (1-z)} . \quad (8)$$

Für kleine Werte von ε überwiegt, wie man durch Einsetzen von Zahlenwerten leicht ermittelt, der letzte Summand der Gleichung (7)

stark gegenüber den beiden anderen, während $(\epsilon + 1)$ in 1 übergeht. Dann folgt aus (7)

$$t = \frac{z}{\beta \cdot \epsilon \cdot (\epsilon + z)} \tag{9}$$

Wird $\epsilon = 1$, so liefert Gleichung (7):

$$t = \frac{1}{8\beta} \cdot \left[2 \ln \frac{1+z}{1-z} + 2z \cdot \left(\frac{1}{1-z} + \frac{1}{1+z} \right) \right].$$

Das erste Glied der Klammer ist für kleine z -Werte nach der bekannten Reihenentwicklung gleich dem Ausdruck $4z$; das zweite Glied liefert aus dem selben Grunde ebenfalls $4z$, so dass die letzte Gleichung die lineare Form (10) annimmt:

$$t = z/\beta \tag{10}$$

Unter Verwendung dieser drei Gleichungen (8), (9) und (10) wurden aus den Beobachtungen für z und t an den neun Beispielen die jeweiligen Konstanten ϵ und β berechnet, wobei sich Übereinstimmung mit den aus (7) gewonnenen zeigte, und anschliessend aus den sich ergebenden Gleichungen für z und t die sich daraus gegenseitig ergebenden Werte ermittelt. In Tab. 1 sind für die neun Stoffe zusammengestellt: die beobachteten Umschlagzeiten t_u , die zu dieser Zeit beobachteten oxydierten Anteile z_u der Entwicklersubstanzen,

Tabelle 1.

Die Umschlagzeiten t_u , die oxydierten Anteile z_u der Reduktionsmittel zu dieser Zeit sowie die Konstanten ϵ und β nach den Gleichungen (7) oder (8) bis (10) für neun Entwicklersubstanzen. (Zählung entsprechend Fig. 5 der vorhergehenden Arbeit S. 864.)

No.	Entwicklersubstanz	t_u^*	z_u^{**}	ϵ	β (sec. ⁻¹)
1	Hydrochinon	19"	(0,158)	1	$8,3 \cdot 10^{-3}$
2	Brenzcatechin	15"	0,12	0,050	$9,4 \cdot 10^{-1}$
3	p-Aminophenol	100"	(0,185)	0,067	$1,1 \cdot 10^{-1}$
4	Monomethyl-p-aminophenol . .	80"	(0,129)	3	$2,0 \cdot 10^{-4}$
5	Hydroxylamin	22"	(0,165)	1	$7,5 \cdot 10^{-3}$
6	Hydrazin	26"	0,049	0,0285	$8,5 \cdot 10^{-1}$
7	p-Phenylendiamin	39"	0,203	0,222	$5,5 \cdot 10^{-2}$
8	Monoäthyl-p-phenylendiamin .	146"	0,45	0,055	$1,1 \cdot 10^{-1}$
9	Diäthyl-p-phenylendiamin . .	480"	0,098	0,0062	$3,14 \cdot 10^{-1}$

*) Die t_u -Werte stimmen aus den mehrfach genannten Gründen nicht immer mit den a.a.O. angegebenen genau überein.

***) Die eingeklammerten Werte sind mit Hilfe der angegebenen Gleichungen extrapoliert.

beides entsprechend den in Fig. 5 der vorangehenden Arbeit eingezeichneten Werte, wobei für die Beispiele 1, 3, 4 und 5 die in Tab. 2 angegebenen numerischen Gleichungen zur Extrapolation von z_u für t_u dienten. In Tab. 2 sind die beobachteten und die berechneten Einzelwerte der Kurven sowie die zugehörigen Zahlengleichungen ent-

halten. In Fig. 1 sind die neun berechneten Kurven zum Vergleich so wiedergegeben, dass sowohl die t -Werte als auch die z -Werte in relativem Mass erscheinen; $t_{\text{rel}} = 1$ entspricht also dem wirklichen t_u -Wert der Tab. 1 und 2 und $z_{\text{rel}} = 1$ den zugehörigen z_u -Werten. Man erkennt aus der Darstellung deutlich die drei verschiedenen Substanzgruppen wieder.

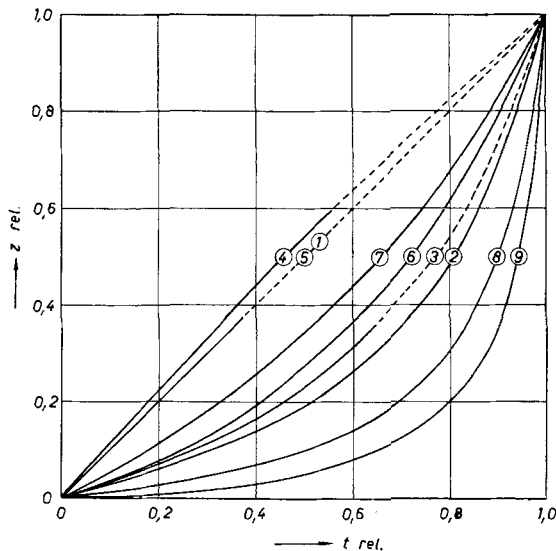


Fig. 1.

Die relativen Werte der Anteile z an oxydiertem Reduktionsmittel in Abhängigkeit von der relativen Reaktionszeit für neun Entwicklersubstanzen. $t_{\text{rel}} = 1$ entspricht der Umschlagzeit t_u der Landolt-Reaktion (Typ III), $z_{\text{rel}} = 1$ dem Anteil z_u zu diesem Zeitpunkt (vgl. Tab. 1). Diese „relativierte“ Darstellung entspricht der von Fig. 5 der vorangehenden Arbeit mit absoluten Angaben, S. 864.

Die konkave Kurve 4 repräsentiert den Fall $\varepsilon > 1$, die konvexen Kurven den Fall $\varepsilon < 1$, wobei deren Durchbiegung mit fallendem ε immer stärker wird, und die gerade Linie den Fall $\varepsilon = 1$. – Aus der Grösse $\beta = a \cdot k_2 k_3^2$, einer reziproken Zeit, lässt sich kaum ein Schluss ziehen; $\sqrt{\beta}$ ist der Reaktionskonstanten k_3 , das Produkt $\varepsilon \cdot \sqrt{\beta}$ der Grösse k_1 proportional.

Man fragt sich vielleicht, weshalb die Gleichungen (8), (9) und (10) praktisch das Gleiche leisten wie die an sich strengere, aber kompliziertere Beziehung (7). Die Differentiation der vereinfachten Beziehungen, die den Hyperbeln in Fig. 1 entsprechen, zeigt aber sofort: Im Falle $\varepsilon > 1$ liefert (8)

$$dz/dt = \beta \cdot \varepsilon^2 \cdot (1-z)^2;$$

verglichen mit (6) ist also z wegen seiner Kleinheit gegenüber ε zu vernachlässigen, oder, kinetisch betrachtet, die Reaktion (3) fällt nicht ins Gewicht. Im Falle $\varepsilon < 1$ liefert (9):

$$dz/dt = \beta \cdot (\varepsilon + z)^2.$$

Tabelle 2.

Die *Landolt*-Reaktion vom Typ III mit neun verschiedenen Entwicklersubstanzen. Beobachtete Wertepaare t (Zeit) und z (oxydierter Anteil des reduzierenden Reaktionspartners, in Einheiten von 10^{-2}) neben berechneten Werten, ermittelt nach den angegebenen Gleichungen entsprechend (7) bis (10). Die letzte Spalte gilt für die Umschlagzeiten t_u .

1. Hydrochinon $t = 1,2 \cdot 10^2 \cdot z$ $z = 8,3 \cdot 10^{-3} \cdot t$	t'' beob.	1	2	3	4	5	6	7	8			19
	z beob.	0,8	1,5	2,3	3,0	3,8	5,3	7,1	6,0			—
	t'' ber.	0,95	1,8	2,8	3,6	4,6	6,4	8,5	7,2			19
	z ber.	0,83	1,7	2,5	3,3	4,1	5,0	5,8	6,6			15,8
2. Brenzcatechin $t = 21,3 \cdot z / (0,05 + z)$ $z = 0,05 \cdot t / (21,3 - t)$	t'' beob.	3	4	9	10	12	13	14				15
	z beob.	1,5	2,3	3,0	3,8	4,9	6,8	9,8				12,0
	t'' ber.	4,9	6,7	7,3	9,2	10,6	12,2	14,1				15
	z ber.	0,82	1,2	3,6	4,4	6,4	7,8	9,6				12,0
3. p-Aminophenol $t = 136 \cdot z / (0,067 + z)$ $z = 0,067 \cdot t / (136 - t)$	t'' beob.	10	30	40	50	55	60	65				100
	z beob.	0,8	2,3	3,0	3,8	4,5	5,3	6,0				—
	t'' ber.	14,5	35	42	49	55	60	69				100
	z ber.	0,53	1,9	2,8	3,9	4,3	5,2	6,1				18,5
4. Metol $t = 540 \cdot z / (1 - z)$ $z = t / (540 + t)$	t'' beob.	8	12	16	22	25	31	45				80
	z beob.	1,5	2,3	3,0	3,8	4,5	5,3	6,0				—
	t'' ber.	8,2	12,7	16,7	21,3	25,3	30,3	34,5				80
	z ber.	1,5	2,2	2,9	3,9	4,4	5,4	7,7				12,9
5. Hydroxylamin $t = 1,33 \cdot 10^2 \cdot z$ $z = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot t$	t'' beob.	1	3	4	5	7	8	9	10			22
	z beob.	0,8	2,3	3,0	3,8	5,3	6,0	6,8	7,5			—
	t'' ber.	1	3	4	5	7	8	9	10			22
	z ber.	0,8	2,3	3,0	3,8	5,3	6,0	6,8	7,5			16,5
6. Hydrazin $t = 41 \cdot z / (0,0285 + z)$ $z = 0,0285 \cdot t / (41 - t)$	t'' beob.	5	9	14	16	18	21	23	24			26
	z beob.	0,38	0,75	1,5	1,9	2,25	3,25	3,75	4,15			4,9
	t'' ber.	4,85	8,5	14,1	16,4	18,0	21,8	23,2	24,2			26
	z ber.	0,39	0,8	1,5	1,9	2,23	3,0	3,7	4,0			4,9
7. p-Phenylendiamin $t = 82 \cdot z / (0,222 + z)$ $z = 0,222 \cdot t / (82 - t)$	t'' beob.	6	11	18	20	24	28	32	37			39
	z beob.	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	11,3	13,5	18,0			20,3
	t'' ber.	9,7	13,8	17,4	20,7	23,5	27,5	31	36,6			39,1
	z ber.	1,7	3,4	6,2	7,1	9,2	11,4	14,1	18,0			20,1
8. Monoäthyl-p-phenylendiamin $t = 164 \cdot z / (0,055 + z)$ $z = 0,055 \cdot t / (164 - t)$	t'' beob.	17	35	71	97	108	116	125	137	141	144	146
	z beob.	0,8	2,3	5,3	9,0	11,3	13,5	16,5	21	26,3	37,5	45
	t'' ber.	19,6	47	79	101	110	114	122	130	136	143	146
	z ber.	0,7	1,5	4,3	8,0	10,7	13,4	17,8	28	34	40	45
9. Diäthyl-p-phenylendiamin $t = 510 \cdot z / (0,062 + z)$ $z = 0,062 \cdot t / (510 - t)$	t'' beob.	345	420	437	445	461	465	472	476			480
	z beob.	1,5	2,3	3,0	3,8	4,5	5,3	6,0	7,5			9,8
	t'' ber.	360	400	425	436	450	457	464	471			480
	z ber.	1,3	2,9	3,7	4,4	5,8	6,4	7,7	8,7			9,9

Hier verschwindet z gegenüber 1, und nur die Reaktion (3) ist von Einfluss. Im Falle $\varepsilon = 1$ kompensieren sich jene beiden Faktoren $(1-z)^2$ und $(1+z)^2$ gegenseitig, so dass eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit resultiert.

Wegen der Kleinheit der Umsätze z kommt somit die Darstellung (7) des Gesamtvorganges offenbar nur selten vor; nur einmal ist von *Th. Rohr* eine Reaktion beobachtet worden – die Oxydation von Hydroxylamin mit Perjodat – bei der das Reduktionsmittel bis zum Farbumschlag zu einem höheren Bruchteil (über 0,8) oxydiert wurde. Hier ergab sich experimentell die in Fig. 2 wiedergegebene Kurve. Sie zeigt den nach Gleichung (7) bei grösseren z -Werten zu erwartenden Wendepunkt, der sich aus (6) durch Differentiation ergibt:

$$d^2z/dt^2 = 2\beta \cdot (1-z) \cdot (\varepsilon+z) \cdot (1-2z-\varepsilon).$$

Setzt man das letzte Glied gleich null, so folgt für den Wendepunkt $z_W = (1-\varepsilon)/2$. Er lässt sich aus der Kurve ablesen: $z_W = 0,45$; $t_W = 25''$, woraus man erhält: $\varepsilon = 0,1$. Führt man diese Werte in Gleichung (7) ein, so ergibt sich $\beta = 0,44$. Mit diesen Grössen kann man die der Gleichung (7) entsprechende Kurve berechnen, die als gestrichelte Linie in Fig. 2 eingezeichnet ist. Sie stellt den experimentellen Befund zwar nicht ganz getreu dar, immerhin ist die S-förmige Gestalt der z, t -Kurve hinreichend gedeutet, so dass auch dieses zehnte Beispiel durch die Gleichung (7) als erklärt zu betrachten ist.

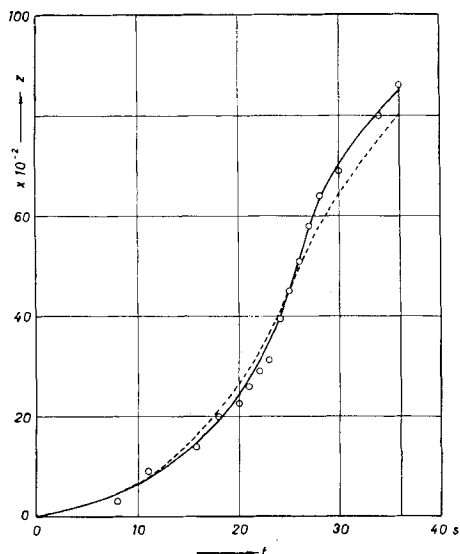


Fig. 2.

Die Anteile z an oxydiertem Reduktionsmittel in Abhängigkeit von der Zeit für das System JO_4' -Hydroxylamin. $\circ \rightarrow \circ$ beobachtete, - - - - berechnete Kurve.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe eines geeigneten Ansatzes auf Grund kinetischer Vorstellungen gelingt es, eine allgemeine Gleichung abzuleiten, die die Abhängigkeit des oxydierten Anteils z der reduzierenden Komponente von der Zeit für 10 Beispiele der *Landolt*-Reaktion vom Typ III bis zum Eintritt des Farbumschlages befriedigend genau darstellt. Diese allgemeine Form der Gleichung braucht bisher nur in einem Beispiel zur Anwendung zu kommen, da sie sich für die übrigen vereinfachen lässt, wobei sich in Übereinstimmung mit den Experimenten ergibt, dass drei Gruppen von Substanzen voneinander zu unterscheiden sind: eine Gruppe, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit ständig wächst, eine zweite, bei der sie fortlaufend abnimmt, und eine dritte, bei der sie konstant ist. Die genannte allgemeine Gleichung (7) entspricht einer Reaktion, deren Geschwindigkeit zuerst wächst, dann einen Höchstwert erreicht, um schliesslich wieder abzunehmen.

Photographisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

110. Etude comparative de la scission de divers groupes de blocage de la fonction α -amino des acides aminés

par R. A. Boissonnas et G. Preitner.

(25 IV 53)

Dans la plupart des méthodes de synthèses peptidiques par condensation d'acides aminés ou de peptides, il est nécessaire de bloquer momentanément la fonction amino libre d'un des acides aminés ou peptides participant à la condensation. Lors de synthèses de peptides contenant de la lysine ou de l'ornithine¹⁾ il faut en outre parfois bloquer les fonctions ϵ - ou δ -amino de ces acides aminés, par un groupe différent de celui qui bloque la fonction α -amino terminale du peptide, de façon à pouvoir libérer sélectivement l'une des fonctions amino au cours de la synthèse. La synthèse de peptides de structure plus complexe pourrait même nécessiter le blocage et la libération sélective d'un plus grand nombre de fonctions amino diverses.

La littérature décrit de nombreux groupes protecteurs qui peuvent être enlevés sans atteinte portée aux liaisons peptidiques.

¹⁾ *J. I. Harris & T. S. Work*, *Biochem. J.* **46**, 582 (1950); *I. Schumann & R. A. Boissonnas*, *Helv.* **35**, 2237 (1952).