

Die 1,5 g der alkoholischen Phase haben wir zur Reinigung bei 14 mm Hg-Druck fraktioniert. Die Hauptfraktion von 0,7 g ging bei 55—65° über, während der Siedepunkt des reinen Isoamylalkohols bei 14 mm Hg zu 45° angegeben wird. Die gewonnene Fraktion war wohl nicht vollkommen rein, doch ist der Unterschied der abgelesenen Destillationstemperatur gegenüber dem buchmässigen Siedepunkt mehr auf Überhitzung des Dampfes im Fraktionierkölbchen zu schieben.

An diesem Destillat, das frei von Aldehydreaktion ist, wurden zwei Reaktionen ausgeführt: 1) Mit Essigsäure und Schwefelsäure erhitzt, tritt der Geruch von Amylacetat auf; 2) in reinem fuselölfreien Äthylalkohol gelöst, entsteht mit Furfurol und Schwefelsäure ein tief rotvioletter Ring und Rotfärbung der Alkoholphase (üblicher Nachweis von Fuselöl im Äthylalkohol).

Wir glauben, dass durch das beschriebene Verhalten die Abscheidung von Gärungsamylalkohol in Substanz, entstanden bei der Hydrolyse des Leucins mit Knochenkohle, genügend festgestellt ist.

Zürich, Physikal.-chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.
August 1935.

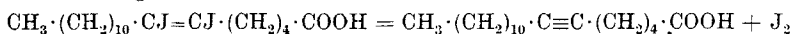
145. Verhalten des Jodostarin im Licht

von Emil Baur

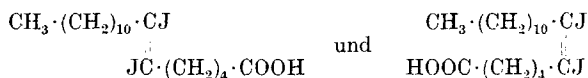
(16. VIII. 35.)

Jodostarin, als Kropfmittel pharmazeutisch verwertet, ist der Handelsname des Dijodides der Taririnsäure, in der Natur als Triglycerid im Tariri-Korn vorkommend. Die Taririnsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, mit unverzweigter C-Kette, hat zwischen dem 12. und 13. Kohlenstoffatom eine Acetylenbindung. An diese kann J_2 angelagert werden, präparativ bei 50° bis 60° durch Lösen der stöchiometrischen Mengen der Bestandteile auszuführen.

Wird Jodostarin in Chloroform gelöst und belichtet, so färbt sich die Lösung rotviolett durch eine Dissoziation nach der Gleichung



Die Jodtaririnsäure kann in cis- und trans-Form bestehen, nämlich



Das aus Eisessig hergestellte Präparat ist einheitlich, besteht also entweder nur aus der cis- oder nur aus der trans-Form.

Die Einwirkung des Lichtes kommt bei bequem fassbaren Verhältnissen zu einem Stillstand. Dieser Umstand lud uns zu einer Untersuchung dieser Photolyse ein, über die wir nun berichten.

Das mir vorliegende Material an Messungen, von mehreren Diplomanden zusammengetragen, kann nur auszugsweise mitgeteilt

werden. Die Mehrzahl der Messungen stammt von den Herren *J. L'Orange*, *G. P. Schuller*, *R. Monnier*, *G. Meier* und *P. J. van Heek*.

Versuchsanordnung. Belichtet wird teils mit einer 1000 Watt-Osramlampe, teils mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe. Die Lösung des Jodostarins in Chloroform befindet sich in flachen geblasenen Glasgefässen, welche in einer grossen Glaswanne, die von Leitungswasser durchflossen ist (gelegentlich auch geheizt wird), versenkt werden. In passenden Zeiten werden 10 cm³ entnommen und mit 0,01-n. Thiosulfat titriert. — Das Präparat von Jodostarin, das wir benützten, verdanken wir der Firma *Hoffmann-La Roche* in Basel.

Das Gleichgewicht im Glühlampenlicht bei 12°. Sowohl der Zerfall als die Bildung des Jodostarins steht unter Licht-

Tabelle 1.

Lichtstärke, gemessen mit der Thermo- säule. Willkürliche Einheit	Gehalt g/L	Mol- Volum v Liter	Jod-Konzen- tration Milli- Mol/L	Dissoz.-Grad α		$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	Bemerkung
				von unten %	von oben %		
120	10	53,41	1,90	10,1		$2,1 \times 10^{-4}$	
,,	10		1,93	10,3		2,2	anderer Beobachter
,,	5	106,82	1,45	15,5		2,7	
,,	5		1,33	14,3		2,2	anderer Beobachter
,,	2,5	213,64	1,0	21,4		2,7	
,,	2,5		0,97	20,7		2,4	anderer Beobachter
,,	10		1,95		10,4	2,3	Vorbelichtet. Sonne
,,	10		2,0		10,6	2,4	Vorbelichtet. Hg-Lampe
,,	5		1,4		15,0	2,5	Vorbelichtet. Sonne
,,	5		1,4		15,0	2,5	Vorbelichtet. Hg-Lampe
,,	2,5		0,8		17,1	1,7	Vorbelichtet. Sonne
,,	2,5		1,0		21,4	2,7	Vorbelichtet. Hg-Lampe
91	10		2,0	10,7		2,4	
,,	5		1,58	16,9		3,2	
24	2,5		1,15	24,6		3,7	

Mittel: $2,5 \times 10^{-4}$

Tabelle 3.

Zerfall					
Gehalt g/L	Zeit <i>t</i> Std.	C _{Jod} Millimole	$v = + \frac{dC_{Jod}}{dt}$	C _{Jodtar.} Anfang Millimole	$\frac{v}{C_{Jodtar.}} = k_{dissoz}$
10	0 2	0 0,3	0,15	18,7	$8,0 \times 10^{-3}$
5	0 7	0 0,4	0,06	9,4	$6,4 \times 10^{-3}$
2,5	0 23	0 0,8	0,035	4,7	$7,4 \times 10^{-3}$
Mittel:					$7,6 \times 10^{-3}$

Wir erhalten:

$$\frac{k_{dissoz}}{k_{asso2}} = K = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{31,7} = 2,4 \times 10^{-4}$$

praktisch übereinstimmend mit dem Generalmittel des Gleichgewichts $K = 2,5 \times 10^{-4}$ aus Tabelle 1.

Der stationäre Zustand im Licht darf nicht identifiziert werden mit dem thermodynamischen Dunkelgleichgewicht. Denn für $L = 0$ werden die Geschwindigkeiten Null. D. h. für das Dunkelgleichgewicht und die Dunkelkinetik sind ganz andere (viel kleinere) k -Werte massgebend, deren Beiträge zur Gesamtgeschwindigkeit in additiven Gliedern der kinetischen Gleichungen zum Ausdruck zu bringen wären, die aber hier weggelassen werden können wegen verhältnismässiger (oder auch absoluter) Unerheblichkeit.

Tabelle 4.

Abstand von der Lampe cm	Gehalt g/L	Jodkonzentration Millimole/L	Dissoz.-Grad α %	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	Bemerkung
25	10	8,7	46,4	$0,8 \times 10^{-2}$	
25	5	6,35	68,0	1,3	
25	2,5	3,45	73,6	1,0	
50	10	8,6	46,0	0,7	
100	2,5	3,1	66,2	0,6	in 120 Std. Gleichgewicht nicht völlig erreicht.
Mittel:					$0,9 \times 10^{-2}$

Bei Raumtemperatur findet im Dunkeln in der Chloroformlösung weder Zersetzung noch Bildung in merklichem Ausmass statt.

Das Gleichgewicht im Quecksilber-Licht (nur mit Glasultraviolett) bei 20°. Die Quecksilber-Lampe brennt mit 110 V., 2,7 A. Siehe Tabelle 4.

Im Sonnenlicht kommt man mit der Zersetzung nicht viel weiter, so dass der Rückgang im Quecksilber-Licht nicht oder nur unsicher zu beobachten ist. Bei sehr langer Belichtung des Gleichgewichtes (100 Stunden) scheint im Quecksilber-Licht ein leichter Rückgang zu bemerken, auf den wir zurückkommen.

Die Anklingung im Hg-Licht geht wie im Osram-Licht mit der ersten Potenz der Lichtstärke. Siehe Tabelle 5.

Tabelle 5.

Gehalt g/L	Jod-Titer Millimole/L	Nach Stunden Belichtung beim Abstand von der Hg-Lampe		Verhältnis	
		25 cm = 1800 Lux	75 cm = 400 Lux	der Geschwindig- keiten	der Lichtstärken
10	2	9	42	4,7	4,5
5	1	5	24	4,8	4,5
2,5	0,5	3	12	4	4,5
		75 cm = 400 Lux	150 cm = 75 Lux		
10	1,5	30	140	4,7	5,3
5	1	22	110	4,4	5,3

Die Lichtstärke wird mit einem direkt zeigenden Luxmeter, einer Selen-Zelle, genannt „Tavolux“¹⁾, am Ort des Belichtungsgefässes gemessen.

Die Farbenempfindlichkeit. Die Belichtung geschieht hinter Flüssigkeitsfiltern und hinter Farbenfilmen von *Siemens-Schuckert*. In der folgenden Tabelle 6 ist der optische Schwerpunkt des durchgelassenen Lichtes der benutzten, ziemlich monochromatischen Filterkombinationen angegeben. Bestimmt wird die Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung bei der herrschenden, mit der Thermosäule („calorisch“) gemessenen Lichtstärke. Diese wird verglichen mit der Geschwindigkeit, welche beobachtet würde im unzerlegten Licht der benutzten Lampe bei gleichem calorischem Wert ihrer Lichtstärke. Tabelle 6 enthält die so gewonnenen Verhältniszahlen für die Osram- und die Quecksilber-Lampe.

¹⁾ Der Metrawatt A. G., Nürnberg-O.

Tabelle 6.

Lichtfilter. Schwerpunkt des durchgelassenen Lichtes m μ	Relative Anfangsgeschwindigkeit in Prozenten der auf gleiche calorische Lichtstärke bezogenen Geschwindigkeit im unzerlegten Licht der		Bemerkung
	Osram-Lampe	Hg-Lampe	
gelb: 589	0	0	Gebiet der stärksten Absorption des Jodes in Chloroform
grün: 530	9	3	
blaugrün: 500	22	—	
blau: 480	21	13	
violett: 430	15	15	
U. V.: 360	0	0	

Der Fehlbetrag der Summierung der Farbenwirkungsbeträge gegen 100 (= Wirkung des gesamten Spektrums) kommt natürlich davon her, dass die Summierung der einzelnen Spektralgebiete nicht das volle Licht der unzerlegten Lampe ergibt.

Aus diesen Messungen geht hervor, dass die Zersetzung an die vom Jod absorbierten Strahlenarten gebunden ist. D. h. sowohl der Zerfall wie die Bildung des Jodostarin ist jodsensibilisiert¹⁾. Das nahe Ultraviolett, wo gerade die Eigenabsorption der Fettsäuren beginnen muss, wirkt nicht.

Somit sollte das reine Jodostarin gar nicht anfangen zu zerfallen. Wir müssen daher annehmen, dass genügende Jodspuren von selbst, d. h. ohne Lichteinwirkung, in der Chloroformlösung des Jodostarins durch Eigenzerfall (Lage des Dunkelgleichgewichts?) entstehen. Im Licht vermehrt sich dieses „Urjod“ und kommt offenbar rasch auf den Betrag, der hinreichend ist, um das wirksame Licht praktisch vollständig zu absorbieren. Eigentümlicherweise bemerkt man keine Induktionsperiode, welche am Anfang zu erwarten wäre. Eine gewisse Erklärung bietet eine kinetische Eigentümlichkeit, auf die wir zurückkommen.

Setzt man der Jodostarinlösung von Anfang Jod zu, so bemerkt man keine Steigerung der Geschwindigkeit, sondern eher eine Hemmung wegen der dynamischen Gegenwirkung des Jodes.

Der Temperatureinfluss. Die Massenwirkungskonstante K sollte bei höherer Temperatur wiedergefunden werden, ja sogar ihr Zahlenwert sollte ungeändert bleiben — gleichbleibende Quantenempfindlichkeit der beiden gegenläufigen Prozesse vorausgesetzt. Dies hat sich nun nicht voll bestätigt, wie Tabelle 7 erweist. — Belichtung mit der 1000 Watt-Lampe in 25 cm Entfernung.

¹⁾ Wir drucken auf Wunsch des Verfassers „sensibilisiert“, „Sensibilator“, statt „sensibilisiert“, „Sensibilisator“. Red.

Tabelle 7.

Gehalt g/L	Temperatur °C	Jod-Konzentration Millimol/L	Dissoz.-Grad α %	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
2,5	30	1,3	27,8	$5,0 \cdot 10^{-4}$
5	30	1,5	16,2	2,7
10	30	2,1	11,2	2,6
2,5	50	1,5	32,0	$7,1 \cdot 10^{-4}$
5	50	1,7	18,2	3,8
10	50	2,2	11,9	3,2

Bei den höheren Gehalten hält sich der Ausdruck für K noch nahe bei dem Wert ($2,5 \times 10^{-4}$), der bei 12° gefunden worden war. Aber mit Erniedrigung des Gehaltes tritt eine Abweichung deutlicher hervor.

Die Abweichung, wenn sie reell ist, ist schwierig zu deuten. Man wird anzunehmen haben, dass die Geschwindigkeitsbedingung

$$v = k_{\text{dissoz}} \cdot C_{\text{Jodtar}} - k_{\text{asso}} \cdot C_{\text{Tar}} \cdot C_{\text{Jod}}$$

ein Grenzfall ist. Der Ansatz müsste durch Zusatz eines temperaturempfindlichen Gliedes erweitert werden, indem man die Zersetzungsgeschwindigkeit schreibt:

$$+ \frac{d(J_2)}{dt} = L \cdot k_{\text{dissoz}} \cdot C_{\text{Jodtar}} + f(\text{Dissoz.})$$

Bei niederen Gehalten müsste das Zusatzglied mehr ins Gewicht fallen, die Funktion wäre also wohl verkehrt proportional mit der Jodkonzentration anzusetzen, z.B.

$$+ \frac{d(J_2)}{dt} = L \cdot C_{\text{Jodtar}} \cdot \left(k_{\text{dissoz}} + \frac{k}{C_{\text{Jod}}^n} \right).$$

Leider vermag ein derartiger Ansatz (z.B. mit $n = \frac{1}{2}$) den Gang der K -Werte in der Tabelle 7 nicht befriedigend darzustellen. Zunächst müsste man hier die Messungen vermehren.

Der Koeffizient k müsste klein sein gegen k_{dissoz} . Trotzdem würde zu Beginn der Umsetzung der zweite Term überwiegen. Dies könnte erklären, weshalb keine Induktionsperiode gefunden wird.

Zwei kinetische Besonderheiten. Die Reaktionskurven haben gewöhnlich normale Gestalt, wie Figur 1 zeigt, auf der die Anklung vor der Sonne und vor der 1000 Watt-Lampe in 20 cm Entfernung und die Abklung vor der letzten abgebildet ist.

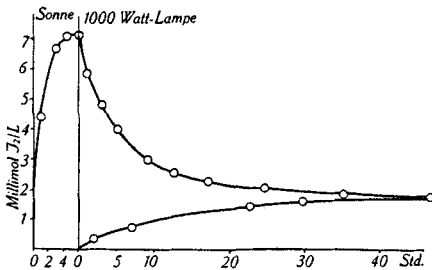


Fig. 1.

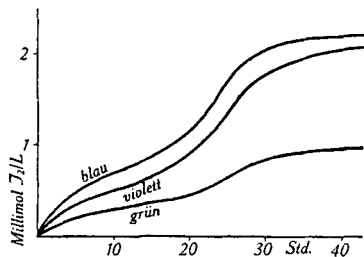


Fig. 2.

Allein bei schwacher Beleuchtung, sowohl im weissen, wie besonders in farbigem Licht bemerkt man bei der Anklingung im Anfangstadium der Umsetzung eine Einbuchtung, vergl. Figur 2. — Farbenfilter. 1000 Watt-Lampe in 35 cm Abstand. 15 g/L Gehalt. Raumtemperatur.

Vielleicht hängt die Einbuchtung, an sich geringfügig, aber anscheinend ausserhalb möglicher Versuchsfehler, mit dem im vorigen Abschnitt eingeführten Zusatzgliede zusammen.

Eine zweite merkwürdige Erscheinung beobachtet man bei sehr langen Belichtungen im starken Quecksilber-Licht. Wenn das Gleichgewicht schon ganz oder nahezu erreicht ist, kommt es zu einem vorübergehenden Rückgang der Dissoziation, wie Figur 3 zeigt. — Quecksilber-Lampe in 25 cm Abstand. Lichtstärke mit dem Luxmeter gemessen: 1800 Lux. 13°. Gehalte 10—5—2,5 g/L.

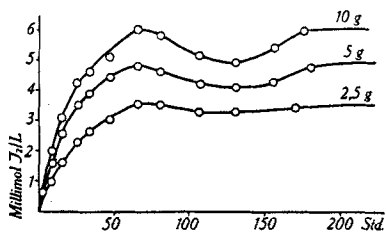


Fig. 3.

Es wäre möglich, dass diese Schwankung mit einer spät einsetzenden Isomerisation der Jodtaririnsäure zusammenhinge. Wenn z. B. zuerst die cis-Form dissoziiert und diese nachträglich in die trans-Form übergeht, so muss eine Rückbildung der cis-Form eintreten, bis der Rückgang durch die Dissoziation der trans-Form wieder ausgeglichen ist. Weitere Untersuchungen müssten lehren, ob diese Auffassung haltbar ist.

Zusammenfassung.

1. Jodostarin in Chloroform-Lösung erfährt bei Belichtung eine Zerlegung in Taririnsäure und Jod. Die Reaktion ist umkehrbar und folgt bei Raumtemperatur dem Massenwirkungsgesetz. Bei erhöhter Temperatur stellen sich gewisse Abweichungen von diesem Verhalten ein.

2. Soweit das Lichtgleichgewicht dem Massenwirkungsgesetz unterworfen ist, ist es unabhängig von der Lichtstärke.

3. Die Geschwindigkeit der Bildung und des Zerfalls sind der ersten Potenz der Lichtstärke proportional.

4. Die Farbenempfindlichkeit deckt sich mit der Extinktion des Jodes. Daher ist die Photolyse als durch Jod sensibilisiert zu betrachten.

Physik.-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule Zürich
August 1935.