

gegen gelöste Kationen (P') bzw. Anionen (X') ausgetauscht werden kann. Wir fassen also den Vorgang der Bindung gelöster Ionen durch die Tonerde als *Austausch-Adsorption* auf. Für diese Austauschgleichgewichte läßt sich schreiben:

$$K_{h,p} = \frac{[aP'] \cdot [H']}{[aH'] \cdot [P']} \quad \text{und} \quad K_{oh,x} = \frac{[aX'] \cdot [OH']}{[aOH'] \cdot [X']}$$

wobei [] = Aktivitäten und $a =$ „im adsorbierten Zustande“ bedeuten. Diese Voraussetzung genügt zur Ableitung einer Reihe von Folgerungen, die in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen stehen, insbesondere:

I. Äquivalente und nicht-äquivalente Adsorption.

1. Genau äquivalente Adsorption von Kationen und Anionen ohne Änderung des p_H -Wertes der Lösung sollte auftreten, wenn $K_{h,p} = K_{oh,x}$ ist. Dieser Sonderfall wurde experimentell noch nicht aufgefunden.

2. Ist $K_{h,p} < K_{oh,x}$, so erfolgt eine „MehradSORPTION“ des Anions, während die Lösung gleichzeitig basischer wird. Auf diese Weise reagieren z. B. $NiCl_2$, $NiSO_4$ und alle Alkalimetallsalze³⁾.

3. Eine „MehradSORPTION“ des Kations unter gleichzeitigem Saurerwerden der Lösung tritt ein, wenn $K_{h,p} > K_{oh,x}$ ist. Das ist z. B. der Fall bei $CuSO_4$, $CuCl_2$, $Cu(ClO_4)_2$ usw. Überschreitet dabei die H-Ionenkonzentration einen gewissen Schwellenwert, so überlagert sich den beschriebenen Erscheinungen eine Sekundärreaktion, indem sich Tonerde unter Verbrauch von H-Ionen auflöst. Je reaktionsfähiger die Tonerde, desto kleiner der Schwellenwert.

4. Die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten gelten analog, wenn mehrere Salze anwesend sind, oder wenn das Tonerdepräparat z. B. mit Alkalien (Aluminiumoxyd nach BROCKMANN) oder Erdalkalien (Aluminiumoxyd alkalifrei der Firma *Woelm*) vorbeladen oder wenn es mit Säure vorbehandelt worden ist; im letzten Falle verhält sich nach unseren Untersuchungen die Tonerde ebenso, als wenn man sie mit dem Al-Salz der betreffenden Säure vorbehandelt hat.

5. Die Reihen der $K_{h,p}$ - und $K_{oh,x}$ -Werte sind identisch mit den von SCHWAB und Mitarbeitern^{4), 5)} getrennt voneinander aufgestellten Adsorptionsreihen für Kationen bzw. Anionen. Als wesentliches Ergebnis der beschriebenen Austauschtheorie lassen sich die beiden Reihen nun miteinander in Beziehung setzen.

II. *Induzierte Adsorptionssteigerung erster Art.* Läßt man in zwei Versuchen unter Verwendung äquivalenter Mengen die Lösungen von zwei Salzen des gleichen Kations, PX bzw. PY, auf Tonerde einwirken, und sei $K_{oh,x} > K_{oh,y}$, so fordert unsere Theorie, daß im ersten Versuch nicht nur mehr Anion als im zweiten Versuch (mehr X' als Y'), sondern auch mehr Kation P' adsorbiert wird. Analoges gilt, wenn man Salze des gleichen Anions vergleicht:

Tabelle 1.

Salz	Endkonzentration n	Adsorbiertes Cu' mval/g Tonerde	Salz	Endkonzentration n	Adsorbiertes Cl' mval/g Tonerde
$Cu(ClO_4)_2$	0,096	0,138	KCl	0,1	0,03—0,04
$CuCl_2$	0,076	0,272	$NiCl_2$	0,1	0,15
$CuSO_4$	0,056	0,426	$CuCl_2$	0,1	0,24

Damit ist die Ansicht von JACOBS und TOMPKINS⁶⁾ widerlegt, wonach aus Lösungen gleicher Konzentration von Salzen mit einem gleichen Ion gleiche Mengen dieses Ions adsorbiert werden sollten, wenn die Adsorption in Form von Ionen erfolgt.

III. *Induzierte Adsorptionssteigerung zweiter Art.* Die Adsorption des Kations P' aus der Lösung seines Salzes PX soll nach der Austauschtheorie verstärkt werden, wenn ein Salz QX oder XY zugefügt wird und wenn Q' schwächer adsorbiert wird als P' und X' bzw. Y'. So stieg z. B. die aus 1 n $CuCl_2$ -Lösung adsorbierte Cu'-Menge um 5 bzw. 7%, wenn die Lösung gleichzeitig 0,036 bzw. 0,34 n an KCl gemacht wurde.

IV. Für die *Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption* fordert die Theorie in weitgehender Übereinstimmung mit den Experimenten einen Verlauf entsprechend einer LANGMUIR-Isotherme.

Die Theorie sagt naturgemäß nichts aus über die *Kinetik*. Nach unseren Beobachtungen verläuft im allgemeinen der

Anionenaustausch schneller als der Kationenaustausch, was vielleicht auf einen durch die Kationenleerstellen der γ -Tonerde bedingten andersartigen Bindungsmechanismus der Kationen zurückzuführen ist⁷⁾.

SCHÄFER und Mitarbeiter⁸⁾ fanden bei der Einwirkung von $CuCl_2$ -Lösung auf Tonerde eine Fällung von $Cu_2(OH)_3Cl$. Diese Fällung kann nach unserer Theorie dann auftreten, wenn der Austausch der Anionen erheblich rascher als der der Kationen verläuft und zunächst OH'-Ionen im Überschuß liefert, oder wenn durch die Mehradsorption des Kupfers nach I, 3 zwar H'-Ionen im Überschuß entstehen, aber durch die Sekundärreaktion mit der Tonerde so weit wieder verbraucht werden, daß der zur Fällung des basischen Salzes erforderliche p_H -Wert überschritten wird.

Hannover, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

FRITZ UMLAND und WERNER FISCHER.

Eingegangen am 8. Juli 1953.

1) FISCHER, W., u. A. KULLING: Naturwiss. 35, 283 (1948).

1a) FISCHER, W., A. KULLING u. F. UMLAND: Vortr. Ref. Angew. Chem. 62, 386 (1950). — UMLAND, F., u. W. FISCHER: Vortr. Ref. Angew. Chem. 64, 600 (1952).

2) Wir verwendeten bei 700 bis 900° nach H. BRINTZINGER und A. MÖLLERS [Z. anorg. Chem. 254, 343 (1947)] bereitete γ -Tonerdepräparate. Diese besitzen eine ziemlich große Adsorptionskapazität, aber nur eine mäßige Adsorptionsaktivität und nur eine geringe Auflösungs geschwindigkeit in Säure.

3) R. FRICKE und H. SCHMÄH [Z. anorg. Chem. 255, 253 (1948)] fanden die gleiche Erscheinung bei der Einwirkung von Alkalimetallsalzen auf $Al(OH)_3$ und bezeichneten sie als „hydrolytische Adsorption“. Da nach unseren Befunden eine $NiCl_2$ -Lösung bei der Einwirkung auf Tonerde basisch, eine $CuCl_2$ -Lösung (s. I, 3) aber sauer wird, scheint uns dieser Name für die Erscheinung nicht mehr zweckmäßig zu sein.

4) SCHWAB, G. M., u. K. JOCKERS: Z. angew. Chem. 50, 546 (1937).

5) SCHWAB, G. M., u. DATTLER: Z. angew. Chem. 50, 691 (1937).

6) JACOBS, P. W. M., u. F. C. TOMPKINS: Trans. Faraday Soc. 41, 388 (1945).

7) BOER, J. H. DE, u. G. M. M. HOUBEN: Vortr. Ref. Angew. Chem. 64, 563 (1952).

8) SCHÄFER, H., u. W. NEUGEBAUER: Naturwiss. 38, 561 (1951). Herr SCHÄFER gewährte uns ferner in dankenswerter Weise Einblick in die Manuskripte von 4 Arbeiten, die zur Zeit bei der Z. anorg. Chem. im Druck sind.

Photolysis of amino acids in sunlight in presence of the photosensitizer Titanium dioxide.

In the course of our investigations on non-enzymic transamination¹⁾, it was observed that several amino acids were decomposed by light in the presence of photosensitizers like titanium dioxide and in the absence of keto acids giving rise to other ninhydrin-positive substances. The photolysis of amino acids in the presence of sensitizers has been investigated by GOPALA RAO and DHAR²⁾, who found that the amino acids are oxidized on exposure to sunlight with the liberation of ammonia. No attempt was made to study the intermediate products formed during the reaction.

In this communication is given a brief report of our studies on the decomposition of amino acids in aqueous solutions by sunlight in the presence of Titanium dioxide. 25 μM of amino acids in 5 c.c. water were exposed to sunlight in presence of 5 mg. catalyst (TiO_2) in pyrex conical flasks under aseptic conditions. Similar flasks were kept in the dark to serve as blanks. Controls were also run in sunlight in the absence of catalyst. At various intervals, aliquots were taken and tested for the presence of amino acids by the circular paper chromatographic technique by GIRI and RAO³⁾.

In table 1 are given the approximate R_f values in butanol-acetic acid-water (40:10:50) together with details regarding the confirmatory tests for the degradation products of several amino acids formed after exposure to sunlight.

Fig. 1 and 2 are some of the typical chromatograms showing the separation of the products of photolysis of amino acids. It can be seen that glutamic acid on exposure to sunlight in the presence of TiO_2 is decarboxylated to give α -amino butyric and probably γ -amino butyric acids. Aspartic acid and alanine are also formed. α -amino butyric acid gives rise to aspartic acid and alanine, whereas, from γ -amino butyric acid β -alanine and glycine are formed. A faint band occupying the position of alanine is formed from aspartic acid. From both α -alanine and β -alanine a band occupying the position

Table 1. *Photolysis of Amino acids.*

Time = Time of exposure to sunlight (hrs.); Bands = Bands formed with approximate R_f values (Butanol acetic acid water 40:10:50).

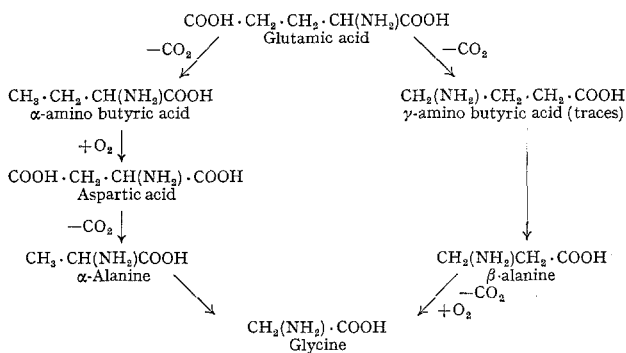
Amino acid	Time hrs.	Bands	Remarks
(1)	(2)	(3)	(4)
1. Glutamic acid	20	Three (1) 0.34 (2) 0.47 (3) 0.63	(1) Corresponds to aspartic acid; (2) Corresponds to alanine; (3) Corresponds to α -, and probably γ -aminobutyric acids. These were confirmed by running chromatograms with water-saturated phenol and also with pyridine-water solvent (80:20) (Fig. 1).
2. α -amino butyric acid	20	Two (1) 0.34 (2) 0.46	Aspartic acid and alanine confirmed by the use of different solvents (Fig. 1).
3. γ -amino butyric acid	20	Two (1) 0.37 (2) 0.49	Glycine and β -alanine confirmed by use of different solvents (Fig. 1).
4. Aspartic acid	20	0.45	Alanine confirmed by running with different solvents (Fig. 2).
5. β -alanine	20	0.37	Confirmed as glycine by its position and characteristic colour on chromatograms developed with phenol and pyridine (Fig. 1).
6. α -alanine	20	0.38	Confirmed as glycine.
7. Arginine	15	Three (1) 0.37 (2) 0.41 (3) 0.47	First two bands correspond to aspartic and glutamic acids (Phenol and pyridine solvents). — Band No. 3 gave a positive SAKAGUCHI Test.
8. Histidine	15	Two (1) 0.40 (2) 0.47 (yellow)	The first band corresponds to the position of aspartic acid and glycine. — The yellow band gave positive PAULY's Test. — (Fig. 2).
9. Proline	20	0.37	In phenol and pyridine solvents, two bands were obtained, one corresponding to aspartic acid and the other to glycine (Fig. 2).

of glycine is formed, the former being more resistant to the action of light.

The sequence of the above reactions was also followed. It was found that in the case of glutamic acid, α -amino butyric and probably γ -amino butyric acids were first formed. Then the aspartic acid band and later alanine were formed.

The chain of reactions that glutamic acid undergoes under the action of light can be tentatively assumed to be according to the following scheme. As γ -amino butyric acid is formed only in traces from glutamic acid, β -alanine which is found to be a degradation product of γ -amino butyric acid, could not

be detected on the chromatogram showing the decomposition of glutamic acid (Fig. 1).



In the reactions postulated above, the oxidation of methyl group has been assumed.

Further confirmation of the degradation products and also of the mechanism of the reactions is being obtained and the results will be published elsewhere.

Department of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 3 (India).

K. V. GIRI, G. D. KALYANKAR and C. S. VAIDYANATHAN.
Eingegangen am 8. Mai 1953.

- ¹⁾ GIRI, K. V., and G. D. KALYANKAR: *Naturwiss.* **40**, 224 (1953).
²⁾ GOPALA RAO, G., and N. R. DHAR: *J. Ind. Chem. Soc.* **11**, 617 (1934).
³⁾ GIRI, K. V., and N. A. N. RAO: *Nature [London]* **169**, 923 (1952). — *J. Ind. Inst. Sci.* **34**, 95 (1952).

Synthesen von Glykosiden im homogenen Medium.

Bei den seit langem bekannten Methoden zur Kondensation von Acetohalogenosen mit Alkoholen oder Phenolen zu O-Glykosiden wird in der Regel ein Metalloxyd, meist Silberoxyd, zugesetzt, um den Halogenwasserstoff abzuspalten und zu binden. Dabei entsteht aber stets Wasser, das in Konkurrenz mit dem Alkohol (oder Phenol) tritt, die Ausbeute herabsetzt und zur Entstehung partiell acetylierter reduzierender Zucker Veranlassung gibt. Außerdem ist die Reaktion inhomogen.

Pyridin, als tertiäre Base, ist zur Bindung des Halogenwasserstoffs nicht geeignet, weil sich mit ihm und Acetohalogenosen recht stabile quaternäre Glykosylpyridiniumbasen, keine O-Glykoside, bilden.

Dagegen kann man als tertiäre Basen 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin zur Bindung von Halogenwasserstoff bei dieser Kondensation verwenden, die beide, offenbar aus sterischen Gründen, zur Bildung von quaternären Salzen weniger geneigt sind. Nach Versuchen von K. WEIS lassen sich auch aliphatische tertiäre Basen benützen.

Die Drehung einer homogenen Lösung von Acetobromglucose und Lutidin oder Collidin in einem Überschuß von Methanol geht von dem zunächst hohen positiven Wert im Verlauf von einigen Tagen bei Raumtemperatur abwärts bis zu einem konstanten, immer noch im Positiven liegenden Wert zurück. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in mäßiger Ausbeute Tetra-acetyl-methyl- β -D-Glucosid isolieren. Daneben entstehen, durch eine merkwürdige intermolekulare Acetylwanderung, acetylierte freie Zucker, die sich teils direkt, teils nach Reacetylierung als α - oder β -Penta-acetyl-D-Glucose isolieren lassen. Mit einigen anderen Alkoholen oder Phenolen ließ sich das gleiche Ergebnis im homogenen Milieu bei Zimmer-temperatur erzielen.

Wesentlich einheitlicher zu O-Glykosiden verläuft die Reaktion bei Zusatz von geeigneten, in der Mischung löslichen Salzen, besonders mit HgBr_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und mit $\text{Hg}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2$, das eine schön kristallisierte, in organischen Lösungsmitteln, z. B. auch in CHCl_3 , lösliche Additionsverbindung mit Collidin bildet. Je nach dem angewandten Alkohol und dem Acetohalogenzucker konnten Ausbeuten bis zu 85% des Tetra-acetyl- β -D-Glykosids erzielt werden. Außerdem verläuft die Reaktion wesentlich schneller und ist oft schon in wenigen Stunden beendet.

Ein unerwartetes Ergebnis lieferte der *i*-Propylalkohol, wenn man ohne Zusatz von Hg-Salzen in der Hitze arbeitet. Es läßt sich aus dem Reaktionsgemisch in über 50% d. Th. die Triacetylverbindung eines Ortho-essigsäureesters isolieren, in dem die Hydroxyle 1 und 2 der Gluco-pyranose und das

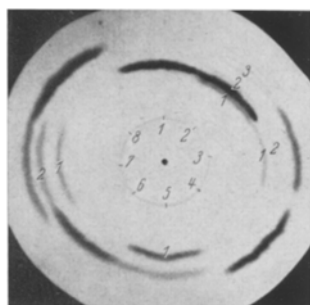


Fig. 1.

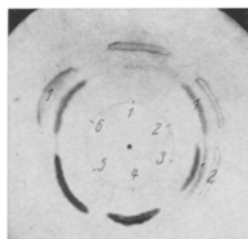


Fig. 2.

Fig. 1. Photolysis of glutamic acid; α -amino butyric acid, β -alanine and γ -amino butyric acid. 1 = Glutamic acid + TiO_2 in dark; 2 = Glutamic acid + TiO_2 in light; 3 = α -amino butyric acid + TiO_2 in light; 4 = α -amino butyric acid + TiO_2 in dark; 5 = β -alanine + TiO_2 in light; 6 = β -alanine + TiO_2 in dark; 7 = γ -amino butyric acid + TiO_2 in light; 8 = γ -amino butyric acid + TiO_2 in dark.

Fig. 2. Photolysis of Proline, Histidine and aspartic acid. 1 = Proline + TiO_2 in dark; 2 = Proline + TiO_2 in light; 3 = Histidine + TiO_2 in light; 4 = Histidine + TiO_2 in dark; 5 = Aspartic acid + TiO_2 in dark; 6 = Aspartic acid + TiO_2 in light.