

**277. Karl Weber und Mladen Krajčinović: Über die Luminescenz des Luminols, III. Mitteil.: Katalyse der Chemiluminescenz des Luminols mit komplex gebundenem Kupfer\*).**

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

(Eingegangen am 30. November 1942.)

Die Chemiluminescenz des Luminols (3-Amino-phthalsäurehydrazid) in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd bedarf — wenn beträchtliche Helligkeiten erreicht werden sollen — der Einwirkung eines Redoxkatalysators, und als solche wurden für diese Reaktion bisher vorwiegend komplexe Eisensalze aufgewiesen und ihre Wirksamkeit quantitativ erforscht<sup>1)</sup>. Aber auch andere Schwermetallsalze wirken in gleichem Sinne, so KupferII-ammoniakate, wie bereits Albrecht beobachten konnte<sup>2)</sup>. Die Ergebnisse quantitativer Messungen in dieser Richtung, die wir mit KupferII-sulfat als Katalysator, bei Anwesenheit von Ammoniak im Überschuß, durchgeführt haben, wobei der Einfluß der Ammoniak- und Kupferkonzentration und besonders die Wirkung von Inhibitoren (Hemmstoffe, negative Katalysatoren) auf die Helligkeit der Luminol-Luminescenz näher erforscht wurde, werden im folgenden mitgeteilt.

Die durch Kupfersalze katalysierte Chemiluminescenz des Luminols unterscheidet sich von der gleichen Erscheinung mit Eisenkatalysatoren in quantitativer Beziehung vorwiegend dadurch, daß die Kupfersalze in hohem Maße die Anfangshelligkeit, nicht aber auch die Lichtsumme der Luminescenz des Luminols zu erhöhen vermögen, während komplexe Eisensalze gewöhnlich bei hohen Werten der Anfangshelligkeit ein langes Leuchten ergeben und so die Lichtsumme ganz wesentlich erhöhen. Bei Anwesenheit von Kupfersalzen im Reaktionsgemisch ist also stets eine sehr intensive Luminescenz wahrzunehmen, die in ihrer maximalen Helligkeit der Größenordnung nach zwar die Helligkeit der Luminescenz mit Eisensalzkatalysatoren erreicht, aber gewöhnlich nur einige Sekunden dauert. Mit Rücksicht hierauf war die zeitliche Verfolgung des Abfalls der Luminescenzhelligkeit, die Bestimmung der Halbwertszeit des Abklingens und die Berechnung der Lichtsummen nicht recht durchführbar, und wir bestimmten deshalb bei den meisten Versuchen lediglich die maximale Helligkeit der Luminescenz — in relativen Einheiten — in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, die in allen Fällen — mit Ausnahme der Versuche mit KCN-Zusatz — unmittelbar nach dem Zusammennischen der Reaktionskomponenten erreicht wurde. Nur bei Anwesenheit von manchen Inhibitoren, die die Anfangshelligkeit wesentlich herabsetzen, die Luminescenzdauer aber erhöhen, war es möglich, das Abklingen der Luminescenz zeitlich zu verfolgen.

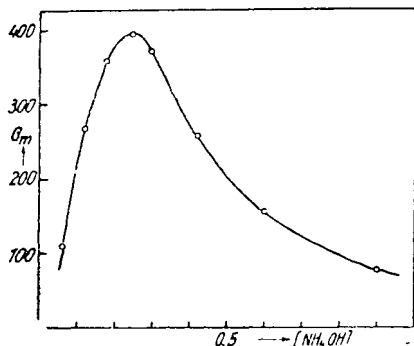
Der Einfluß der Ammoniakkonzentration auf die Helligkeit der Chemiluminescenz äußert sich bei Verwendung des Kupferkatalysators prinzipiell in gleicher Weise wie der der Laugenkonzentration bei Eisenkatalysatoren. Die maximale Helligkeit steigt mit zunehmender Ammoniakkonzentration steil an, geht über ein Maximum und fällt dann etwa exponentiell wieder ab (Abbild. 1). Die erhaltene optimale Ammoniakkonzentration (0.24 Mol/l) ist zwar wesentlich höher als die optimale Laugenkonzentration (0.025 Mol/l) der Luminescenz mit Eisensalzkatalysatoren, aber eben dadurch werden in beiden

\*) II. Mitteil.: B. 75, 1141 [1942].

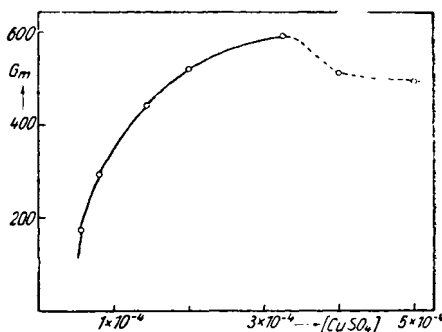
<sup>1)</sup> Vergl. die II. Mitteilung.

<sup>2)</sup> A. O. Albrecht, Ztschr. physik. Chem. 136, 324 [1928].

Fällen  $p_H$ -Werte der Lösungen erhalten, die wesentlich näher aneinander liegen. Diese näherungsweise Übereinstimmung der  $p_H$ -Werte der Lösungen mit optimaler Helligkeit bei Verwendung verschiedener Katalysatoren, spricht abermals für die Annahme, daß eine zu große Laugenkonzentration der



Abbild. 1. Änderung der maximalen Helligkeit ( $G_m$ ) der Lumineszenz mit zunehmender Ammoniakkonzentration (Mol/l).



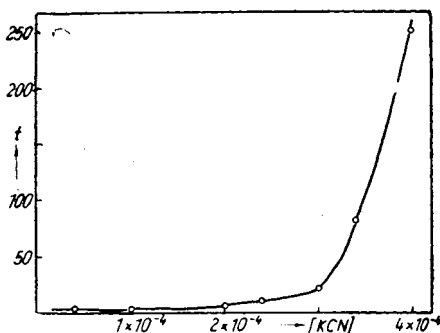
Abbild. 2. Änderung der maximalen Helligkeit ( $G_m$ ) der Lumineszenz mit zunehmender Katalysatorkonzentration ( $CuSO_4$ -Konz. in Mol/l).

Reaktionsmechanismus vorwiegend über das Luminol selbst beeinflusst, eine Beeinträchtigung der Wirksamkeit des Katalysators aber nur an zweiter Stelle für den beobachteten Laugeneinfluß verantwortlich zu machen ist.

Die Änderung der Helligkeit der Lumineszenz mit Konzentration des Kupfersulfats zeigt die Abbild. 2. Der ansteigende Ast der Kurve zeigt auch bei kleiner Kupfersalzkonzentration keinen genau linearen Verlauf, und der Katalysator kommt mit zunehmender Konzentration immer weniger zur vollen Auswirkung. Seine Wirksamkeit nimmt schließlich ab, und gleichzeitig verlaufen bei diesen großen Katalysatorkonzentrationen die Versuche nicht mehr gut reproduzierbar. Der Katalysator wird also, wenn seine Konzentration zu groß ist, genau so wie die Eisensalz-Katalysatoren, durch Reaktionen, die keine oder nur eine geringe Lichtausstrahlung zur Folge haben, rasch irreversibel zerstört.

Bei der Erforschung der Wirkung von Inhibitoren auf die durch den Kupferkomplex katalysierte Chemilumineszenz des Luminols — sowohl der bekannten anorganischen als auch organischen Inhibitoren — stellen wir zunächst fest, daß dem Kaliumcyanid als Inhibitor eine Sonderstellung zukommt. Während alle anderen je nach der Konzentration die maximale Helligkeit der Lumineszenz mehr oder weniger stark herabsetzen und oft gleichzeitig die Lumineszenzdauer erhöhen, ist KCN ohne Einfluß auf die Helligkeit und Dauer der Lumineszenz, verlängert aber bei entsprechender Konzentration ganz wesentlich die Zeit vom Zusammenmischen der reagierenden Stoffe bis zum Auftreten der Lumineszenz. Während ohne Anwesenheit von KCN die Lumineszenz sogleich nach dem Zusammenmischen der Reaktionskomponenten einsetzt und der maximale Ausschlag des Galvanometers der photoelektrischen Meßanordnung nach etwa 7 Sek. abgelesen werden kann, setzt bei gleichen Versuchsbedingungen und einem Zusatz von

$3 \times 10^{-4}$  Mol/l bzw.  $6 \times 10^{-4}$  Mol/l KCN die Luminescenz erst etwa nach 40 bzw. etwa 1200 Sek. ein, erreicht aber dann in gleicher Weise die gleiche maximale Helligkeit als ohne Anwesenheit von Cyanid. Die Abhängigkeit der Zeit  $t$ , während welcher die Luminescenz vollkommen gelöscht ist, von der Cyanidkonzentration geht für eine Katalysatorkonzentration von  $1 \times 10^{-4}$  Mol/l  $\text{CuSO}_4$  aus der Kurve der Abbild. 3 hervor. Ihre Form entspricht etwa einer Hyperbel, und die Zeit bis zum Einsetzen der Luminescenz wird deshalb schon für eine KCN-Konzentration von nur  $7 \times 10^{-4}$  Mol/l einige Stunden betragen. Diese die Reaktion blockierende Wirkung des Cyanids ist aber auch der Katalysatorkonzentration proportional, indem bei größeren Katalysatorkonzentrationen auch entsprechend höhere Cyanidkonzentrationen nötig sind, um eine vollständige Blockierung auf eine bestimmte Zeit herbeizuführen. Wenn man für verschiedene Katalysatorkonzentrationen aus den Versuchsergebnissen jeweils die Cyanidkonzentration bestimmt, welcher eine Blockierungszeit von 100 Sek. entspricht und diese Konzentration ( $\bar{c}$ ) durch die Katalysatorkonzentration teilt, so ergibt sich (Tafel 1) ein konstanter Zahlenfaktor. Es besteht also tatsächlich für Versuchsbedingungen die zu gleichen Ergebnissen führen, Proportionalität zwischen Katalysator- und Inhibitor-konzentration.



Abbild. 3. Zunahme der Blockierungszeit der Luminescenz ( $t$  in Sek.) mit steigendem Cyanidzusatz (KCN-Konz. in Mol/l).

Tafel 1.

$\text{CuSO}_4$ Mol/l	$\bar{c}$	$\frac{\bar{c}}{[\text{CuSO}_4]}$
$1 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	3.5
$2 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.3
$3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	3.3

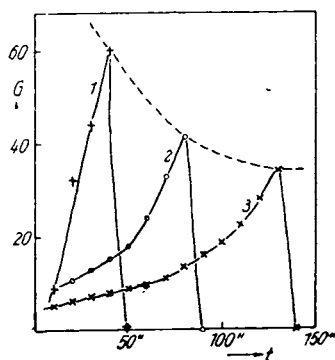
Die Erklärung der besprochenen Wirkung des KCN auf die Chemiluminescenz stößt auf keine Schwierigkeit. Es handelt sich offensichtlich um eine chemische Bindung des Katalysators — etwa wie es bereits A. Titoff<sup>3)</sup> für die Kupferkatalyse der Sulfitautoxydation annahm —, die im Verlauf der Reaktion vollständig aufgehoben wird, wodurch dann die eigentliche Kupferkatalyse der Chemiluminescenz in unveränderter Weise wieder einsetzen kann. Durch die Wirkung von KCN auf Kupfer II-Salze erfolgt bei Anwesenheit von Ammoniak bereits bei Zimmertemperatur eine rasche und vollständige Reduktion zu Kupfer I-Salz, dem etwa die Zusammensetzung  $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$  zukommt, wobei sich anscheinend  $\text{CNO}^-$  bildet und kein Dicyan entwickelt wird<sup>4)</sup>. Nun wirkt aber das im Reaktionsgemisch im Überschuß vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$

<sup>3)</sup> Ztschr. physik. Chem. **45**, 641 [1903].

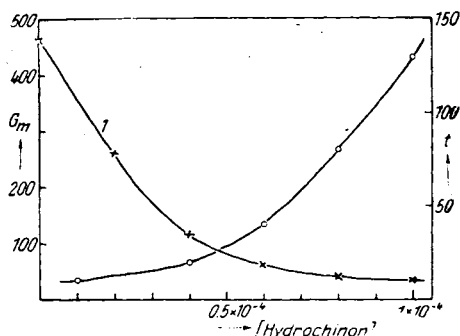
<sup>4)</sup> Vergl. z. B. A beggs Handb. d. anorgan. Chem. Leipzig 1908. Bd. II, 1. Abteil., S. 552 usw.

oxydierend auf das  $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$  — was einer durch Kupfer katalysierten Oxydation des KCN gleichkommt, — und wenn das gesamte Cyanid oxydiert ist, erscheint das Kupfer wieder als  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  in der Lösung, und die Katalyse der Chemilumineszenz kann in unveränderter Weise vor sich gehen. Wesentlich ist, daß die Gleichgewichte, die diesen Vorgängen zugrunde liegen, anscheinend immer extrem auf eine Seite verschoben sind; bei Anwesenheit auch von sehr kleinen Mengen des Cyanids ist alles Kupfer als  $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$  vorhanden, sobald das KCN dann oxydiert ist, bildet sich quantitativ das TetramminkupferII-sulfat, und die Katalyse tritt sogleich in voller Stärke auf. Hier handelt es sich also um eine visuell beobachtbare typische „negative Katalyse“ im Sinne der älteren Auffassungen über Reaktionshemmungen, die eine jede negativ katalytische Wirkung durch Fremdstoffzusatz als eine „Vergiftung“ — in diesem Fall reversible chemische Veränderung — eines positiven Katalysators ansehen. Charakteristisch ist für diese Art der Reaktionshemmungen das auch hier beobachtete Verhalten, nämlich daß sehr kleine Mengen der Fremdstoffe — Konzentrationen, die der Größenordnung der Katalysatorkonzentrationen entsprechen — die positive Katalyse vollständig aufheben und nach einer chemischen Veränderung des „Giftes“ die positiv katalytische Wirkung wieder voll auftritt.

Eine dem KCN ähnliche Wirkung wurde auch noch bei Zusatz von Natriumsulfid oder von Hydrochinon beobachtet. Auch diese Inhibitoren löschen — in Konzentrationen, die der Katalysatorkonzentration etwa gleich sind — die Chemilumineszenz des Luminols zunächst ganz aus, nach einer bestimmten Zeit, die mit zunehmender Inhibitorkonzentration gleichfalls zunimmt, beginnt dann das Leuchten des Reaktionsgemisches, das aber, im



Abbild. 4. Änderung der relativen Helligkeit ( $G$ ) der Lumineszenz mit zunehmender Reaktionszeit ( $t$ ) bei Anwesenheit von Hydrochinon:  $6 \times 10^{-6}$  Mol/l (1),  $8 \times 10^{-6}$  Mol/l (2) und  $1 \times 10^{-4}$  Mol/l (3).



Abbild. 5. Änderung der maximalen Helligkeit ( $G_m$ , Kurve 1) und der Blockierungszeit ( $t$  in Sek., Kurve 2) mit der Hydrochinonkonzentration (Mol/l).

Gegensatz zum Leuchten bei KCN-Zusatz, entsprechend der Inhibitorkonzentration mit geringerer Helligkeit länger andauert. Die Lichtsumme, also die gesamte ausgestrahlte Lichtenergie, scheint dabei nicht, oder doch nicht wesentlich, verändert zu werden. Diese Erscheinung ist für Hydrochinon aus den Abbild. 4 und 5 zu ersehen, von welchen die erstere die zeitliche Änderung

der Lumineszenzhelligkeit in relativen Einheiten ( $G$ ) für verschiedene Inhibitor-konzentrationen zeigt, während Abbild. 5 die funktionelle Beziehung zwischen der maximalen Helligkeit ( $G_m$ ) bzw. der Zeit, die zur Erreichung derselben notwendig ist ( $t$ ), und der Inhibitor-konzentration graphisch darstellt. Natriumsulfid und Hydrochinon wirken also — ähnlich wie KCN — blockierend auf die Reaktion. Die Aufhebung dieser Blockierung durch die Wirkung des  $H_2O_2$  erfolgt aber anscheinend nur allmählich, wodurch dann zunehmende Katalysatormengen frei werden und schließlich eine Luminescenz mit kleinerer maximaler Helligkeit und längerer Dauer zu beobachten ist. Für die Abnahme der maximalen Helligkeit mit zunehmender Inhibitor-konzentration ist in diesen Fällen annähernd die allgemeine Inhibitorformel

$$G_0/G = 1 + c\beta$$

( $G_0$  = Helligkeit ohne Inhibitorzusatz,

$G$  = Helligkeit bei der Inhibitor-konzentration  $c$ ,

$\beta$  = Inhibitor-konstante)

gültig, was aus der ungefähren Übereinstimmung der Werte für  $\beta$  und  $1/\bar{c}$  hervorgeht (Tafel 3), wobei  $\bar{c}$ , die Halbwertkonzentration, d. h. die molare Inhibitor-konzentration, welche die maximale Helligkeit auf die Hälfte herabsetzt, durch graphische Interpolation aus den Versuchsdaten, also rein experimentell, ohne Rücksicht auf die Gültigkeit einer mathematischen Beziehung, ermittelt wurde.

Wesentlich anders verhalten sich die anderen Inhibitoren, deren Wirkung auf die durch Kupfer katalysierte Chemiluminescenz des Luminols untersucht wurde. Wir konnten dabei, ähnlich wie bei der Löschung der Fluorescenz des Luminols, folgende Gruppierung vornehmen: 1) Löschung durch Halogen-Ionen; 2) Löschung durch organische Inhibitoren; 3) Löschung durch organische Lösungsmittel; 4) Löschung durch Komplexbildung mit dem Katalysator. Es ergeben sich hier gewisse Beziehungen zur Fluoreszenzlöschung<sup>5)</sup> mit denselben Stoffen, wenn auch nur mehr qualitativer Art, da eine quantitative Übereinstimmung der Wirkungen auf die Fluorescenz und Chemiluminescenz schon mit Rücksicht auf die verschiedene Acidität der Lösungen bei beiden Lumineszenzarten überhaupt nicht zu erwarten ist. Außerdem konnte eine Löschung durch Fremdstoffe, die die Acidität der Lösung verändern, bei den Versuchen über die Chemiluminescenz nicht beobachtet werden, da der stets vorhandene verhältnismäßig große Überschuß an Ammoniak eine solche Wirkung wohl immer ausschaltet.

Bei den Versuchen mit Halogen-Ionen als Inhibitoren wurde zunächst — so wie bei der Fluorescenz — eine starke löschende Wirkung durch das Jod-Ion und Rhodan-Ion festgestellt, während das Brom-Ion kaum und das Chlor-Ion die Chemiluminescenz des Luminols überhaupt nicht auslöscht. Für die ersten beiden Ionen ist die allgemeine Inhibitorgleichung ziemlich gut erfüllt (Tafel 2), dem KCNS kommt aber eine größere Inhibitor-konstante ( $\beta$ ) und kleinere Halbwertkonzentration ( $\bar{c}$ ) zu (Tafel 3), obzwar es bei anderen Reaktionen gewöhnlich umgekehrt der Fall ist. Dies kann man vielleicht damit erklären, daß elementares Jod — oder aber das  $J_3^-$  —, das sich sicher bei der Hemmung der Reaktion durch Jod-Ionen vorübergehend bildet, positiv katalytisch auf die Reaktion zu wirken vermag, wodurch dann die negative Katalyse teilweise als geschwächt erscheint. Bei Anwesenheit von Halogen-

<sup>5)</sup> Vergl. die I. Mitteil.: B. 75, 568 [1942].

Ionen setzt das Leuchten in einer maximalen Helligkeit, die der betreffenden Inhibitorkonzentration entspricht, sogleich nach dem Zusammenmischen der Reaktionskomponenten ein; es ist keine Blockierung und also auch keine Blockierungszeit zu beobachten. Außerdem wird die Leuchtdauer ganz wesentlich erhöht, und zwar um so mehr, je größer die Inhibitorkonzentration und also je kleiner die maximale Helligkeit der Lumineszenz ist. Die Lichtsumme wird dabei wohl kaum verändert. Es ist also beim Einfluß der Halogen-Ionen auf die Chemilumineszenz ein ganz wesentlicher Unterschied gegenüber der Wirkung des KCN festzustellen.

Über den Mechanismus der löschenden Wirkung der Halogen-Ionen kann nun hier festgelegt werden, daß diese Inhibitoren prinzipiell sowohl auf die anregende Reaktion als auch auf die angeregten lumineszenzfähigen Moleküle wirken können<sup>6)</sup>. Sie können also irgendeine Teilreaktion der Reaktionsfolge<sup>1)</sup>, die zu angeregten Molekülen der Carbonyl-Form des Luminols führt, verhindern bzw. verlangsamen, und sie können auch den angeregten Molekülen selbst die Anregungsenergie entziehen. Letzterer Vorgang wäre ganz analog der Fluoreszenzlöschung. Da nun, außer dem schon besprochenen Verhalten (Verlängerung der Lumineszenzdauer), die Halogen-Ionen die Chemilumineszenz auch noch wesentlich stärker auslöschen als die Fluoreszenz (die Halbwertkonzentrationen sind im ersten Fall mehr als 10-mal kleiner), obwohl es mit Rücksicht auf die stark alkalische Reaktion bei der Chemilumineszenz umgekehrt zu erwarten wäre, steht wohl sicher fest, daß durch die genannten

Tafel 2.

Inhibitor- konzentration Mol/l	KJ		KCNS	
	Maximale Helligkeit G <sub>m</sub>	$\beta$	Maximale Helligkeit G <sub>m</sub>	$\beta$
—	460	—	460	—
$2 \times 10^{-4}$	380	1050	—	—
$6 \times 10^{-4}$	300	888	310	807
$1 \times 10^{-3}$	260	769	230	1000
$2 \times 10^{-3}$	210	595	175	814
$4 \times 10^{-3}$	161	464	123	685
$6 \times 10^{-3}$	144	366	101	592
$1 \times 10^{-2}$	113	307	67	586

Tafel 3.

Inhibitor	$\bar{c}$	$\beta$	$1/\bar{c}$
Na <sub>2</sub> S .....	$9.2 \times 10^{-5}$	14452	10861
Hydrochinon .....	$1.2 \times 10^{-5}$	95261	84030
KJ .....	$1.6 \times 10^{-3}$	634	602
KCNS .....	$1.1 \times 10^{-3}$	747	909
Mannit .....	$6 \times 10^{-3}$	177	167
Phenol .....	$9.5 \times 10^{-4}$	1452	1052
Salicylsäure .....	$1.4 \times 10^{-4}$	8667	7244

<sup>6)</sup> Vergl. darüber K. Weber, Ztschr. physik. Chem. [B] 50, 100 [1941].

Ionen die anregende Reaktion in irgendeiner Phase ganz wesentlich gehemmt wird. Die Wirkung der Halogen-Ionen kann sich natürlich auch auf den Katalysator beziehen, sie wird aber dann ganz anderer Art sein als die Wirkung des KCN, da die dafür notwendigen Konzentrationen der Halogen-Ionen wesentlich höher sind, die Wirkung eine unvollständige ist und mit einer Konzentrationsabhängigkeit erfolgt, die der allgemeinen Inhibitorgleichung entspricht.

Die Inhibitorkonstanten und Halbwertkonzentrationen der organischen Inhibitoren, deren Wirkung mit derjenigen der Halogen-Ionen vergleichbar ist, sind gleichfalls in der Tafel 3 angeführt. Es ist bezeichnend, daß Mannit — dem die Fähigkeit zugeschrieben wird, Kupfer komplex zu binden — durchaus keine Blockierung verursacht und also nicht so wirkt wie KCN. Seine Wirkung ist vielmehr qualitativ in jeder Beziehung gleich der Reaktionshemmung durch die Halogen-Ionen und durch Phenol.

Tafel 4.

Inhibitor	Aceton	Glycerin	Pyridin	Äthyl- alkohol	Methyl- alkohol
$\bar{c}$ Mol/l	0.013	0.017	0.114	1.0	1.4

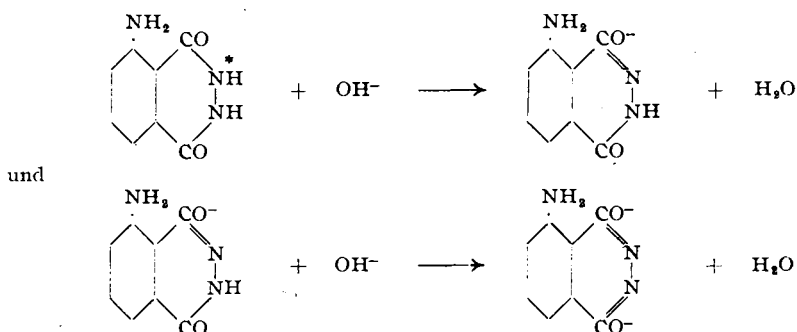
Einige organische Flüssigkeiten, die auf die Chemiluminescenz gleichfalls löschend wirken, aber für eine 50-proz. Löschung eine wesentlich höhere molare Konzentration ( $\bar{c}$ ) benötigen, sind in der Tafel 4 verzeichnet. Während nun bei der Fluorescenz die Wirkung derselben Stoffe als ein reiner Lösungsmittelleffekt gedeutet werden konnte, wird dies für die Chemiluminescenz wohl nicht zutreffen, obwohl — außer den beobachteten verhältnismäßig großen Inhibitorkonzentrationen — auch festgestellt wurde, daß z. B. Aceton bei der einen und anderen Luminescenzart wesentlich stärker löscht als die Alkohole. Wir nehmen an, daß den organischen Flüssigkeiten der Tafel 4 sowohl eine Lösungsmittel- als auch eine, wenn auch geringfügigere, eigentliche Inhibitorwirkung zukommt. Es ist dann noch zu bemerken, daß die Versuche besonders bei Zusatz von Alkoholen nicht immer gut reproduzierbar waren, was anscheinend mit der leichten Oxydierbarkeit dieser Stoffe bei den gegebenen Versuchsbedingungen zusammenhängt.

Als letzte Stoffgruppe untersuchten wir die Wirkung von Trilon A und Trilon B auf die Chemiluminescenz. Diese Verbindungen, die chemisch Natriumsalze der Nitritotriessigsäure bzw. der Äthylen-bis-iminodiiessigsäure darstellen, sind befähigt, Kupfer komplex zu binden<sup>7)</sup>, und werden in der chemischen Praxis zum Entfernen von Kupferspuren aus Geweben verwendet. Wir konnten bei unseren Versuchen feststellen, daß beide Trilone die durch Kupfer katalysierte Chemiluminescenz des Luminols auslöschen. Sie setzen dabei die Anfangshelligkeit herab und erhöhen die Leuchtdauer. Sie wirken also so wie die Halogen-Ionen, Mannit und Phenol; eine Blockierung der Reaktion konnte hingegen nicht beobachtet werden. In quantitativer Beziehung waren aber auch diese Versuchsergebnisse nicht immer gleich, weshalb wir sie nicht näher mitteilen.

Betrachtet man die Versuchsergebnisse dieser Arbeit bezüglich der Reaktionsfolge, die in der II. Mitteil. angegeben wurde, so steht fest, daß die

<sup>7)</sup> Vergl. P. Pfeiffer u. W. Offermann, B. **75**, 1 [1942].

Reaktionsfolge in unveränderter Form auch auf die Katalyse mit Kupfersalzen angewandt werden kann. Es ist nur in die Teilreaktion (2) statt des Eisensalzes das Kupfer II-Salz zu setzen, das dann zum Kupfer I-Salz reduziert wird. Die Teilreaktion (4) — also die Rückoxydation des Kupfer I-Salzes zum Kupfer II-Salz — dürfte hingegen in diesem Fall, mit Rücksicht auf die kurze Lumineszenzdauer und kleine Lichtausbeute, wohl nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit vor sich gehen, weshalb das Kupfersalz — so ähnlich wie das Kalium-Eisen III-cyanid — wohl richtiger als Reaktionskomponente und nicht als eigentlicher Katalysator im strengen Sinne des Begriffs zu betrachten wäre. Zur Teilreaktion (7a) wäre noch ergänzend, ohne Rücksicht auf die Art des verwendeten „Katalysators“, zu bemerken, daß die angegebene Formulierung einem Bruttovorgang entspricht, der noch in zwei elementare Teilreaktionen zerlegt werden kann, nach:

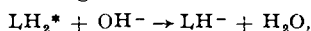


Für die Geschwindigkeit, mit welcher die angeregten Moleküle der Carbynyl-Form des Luminols verschwinden, ist dann nur die erste dieser Teilreaktionen maßgebend<sup>8)</sup> und die Laugenkonzentration geht — wie auch angegeben — in erster Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Diese Reaktion bestimmt auch vorwiegend die Abnahme der Lumineszenzhelligkeit mit zunehmender Ammoniakkonzentration bei Anwesenheit von Kupfersalz als Katalysator.

Bezüglich der Beschreibung der Versuche sei hauptsächlich auf die früheren Mitteilungen hingewiesen. Alle neuen Versuche wurden mit folgenden Konzentrationen im Reaktionsgemisch vorgenommen: Luminol  $8 \times 10^{-4}$  Mol/l, Wasserstoffperoxyd  $1.76 \times 10^{-2}$  Mol/l, Ammoniak 0.24 Mol/l (mit Ausnahme der Versuche über den Einfluß der Ammoniakkonzentration),  $\text{CuSO}_4$   $1 \times 10^{-4}$  Mol/l (mit Ausnahme der Versuche über den Einfluß der Katalysatorkonzentration).

Zur Stütze der gemachten Annahmen über die Wirkung des KCN auf die durch Kupfer katalysierte Chemilumineszenz des Luminols kann noch folgender qualitativer Versuch angeführt werden. Fügt man einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat im Überschuß eine KCN-Lösung hinzu, so wird die Kupferlösung sogleich entfärbt, da das Kupfer II-Salz mit großer Geschwindigkeit reduziert wird. Fügt man nun der entfärbten Lösung  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu, so

<sup>8)</sup> Die einfachere Formulierung derselben lautet dann:



womit wir gleichzeitig einen Druckfehler der II. Mitteil. berichtigen.



erfolgt lebhaftige Reaktion unter Sauerstoffentwicklung, und nach einer bestimmten Zeit, die von der verwendeten Kupfer- und Cyanidkonzentration abhängt, erscheint wieder die dunkelblaue Farbe des Tetramminkupfer-II-sulfats.

Bei den Versuchen mit Trilon A und B haben wir technische Handelsprodukte verwendet, die anscheinend gewisse Beimischungen enthalten. Wir beabsichtigen, die Versuche mit reinen Salzen der Nitrilotriessigsäure und Äthylen-bis-iminodiessigsäure zu wiederholen, um quantitativ einwandfreie Ergebnisse erhalten zu können.

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

## 278. H. Staudinger und H. W. Klever: Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule in Karlsruhe/Baden\*].

(Eingegangen am 20. November 1942.)

Im Jahre 1911 veröffentlichten wir über das gleiche Thema eine kurze Arbeit<sup>1)</sup>, in der wir zeigten, daß sich durch pyrogene Spaltung von Limonen bzw. Dipenten im Vak. in guter Ausbeute Isopren herstellen läßt. Diese vorläufige Mitteilung war durch eine Veröffentlichung von C. Harries und K. Gottlob<sup>2)</sup> angeregt worden, die ebenfalls, allerdings ohne Vak., die Zersetzung von Terpenen an glühenden Metalldrähten studierten und aus Limonen bzw. aus Dipenten 30—50% Isopren erhielten.

Nach unseren Versuchen erhält man bei der pyrogenen Zersetzung im Vak. ungefähr doppelt so große Ausbeuten wie unter Atmosphärendruck nach der Methode von Harries und Gottlob; dies ist verständlich, da Isopren bei hoher Temperatur leicht zersetzt wird und beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in einen Isoprenteer übergeht<sup>3)</sup>. Bei dieser Empfindlichkeit des Isoprens gegen hohe Temperatur ist es natürlich wichtig, den gebildeten Kohlenwasserstoff möglichst rasch von dem glühenden Platindraht zu entfernen.

Unser Verfahren zur Herstellung von Isopren aus Limonen bzw. Dipenten hatte damals eine gewisse Bedeutung; denn es bot der Technik zum ersten Male die Möglichkeit, auf einfache Weise größere Mengen von Isopren herzustellen und dessen Polymerisation zu Kautschuk zu studieren. So sagt A. Holt<sup>4)</sup> in seinem bekannten Vortrag darüber folgendes:

\*) Die nachstehenden Untersuchungen wurden im Jahre 1911 und 1912 unter Mitwirkung von J. Prodrom im Chem. Institut d. Techn. Hochschule in Karlsruhe durchgeführt; vergl. J. Prodrom, „Untersuchungen über die Autoxydation und über die Umwandlung verschiedener Terpene in Isopren“, Dissertat. Zürich 1913. Eine ausführliche Veröffentlichung unserer Versuche wurde damals zurückgestellt.

<sup>1)</sup> Vergl. H. Staudinger u. H. W. Klever, B. **44**, 2212 [1911].

<sup>2)</sup> A. **383**, 228 [1911].

<sup>3)</sup> Vergl. H. Staudinger, R. Endle u. J. Herold, B. **46**, 2466 [1913].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. **27**, 154 [1914].