

Man sieht, in wie ausgezeichneter Weise durch diese Theorie, die durchaus plausibel und einfach ist, auch die Ausbleichversüche an Phenolphthalein (von Kauffmann an<sup>22)</sup>) wiedergegeben werden und erkennt an der Geschwindigkeitskonstanten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Hydroxylionenkonzentration sinkt

<sup>22)</sup> H. Kauffmann, Ztschr. angew. Chem. 43, 840 [1930].

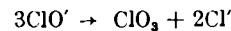
## Zur Kinetik der Chlorbleiche.

Von Prof. Dr. H. Kauffmann, Reutlingen.

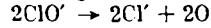
Zu der vorstehenden Arbeit habe ich ebenso wie zu der Abhandlung, die Herr Dr. Weiß in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie erscheinen ließ<sup>1)</sup>, zu sagen, daß sie rein spekulativ und ohne experimentelles Fundament ist. Er geht von einer Annahme aus, die er für sehr einfach hält und die angeblich mit allen bisher vorliegenden Ergebnissen über die Zersetzung alkalischer Bleichlauge übereinstimme. Daß sie in Wirklichkeit in vollem Widerspruch zu den experimentellen Befunden steht, sei im folgenden in den Hauptpunkten kurz dargelegt. Auch die Verbrämung mit der Brönstedschen Theorie gereicht seiner Annahme nicht zum Vorteil.

### 1. Aus den Bruttoreaktionen

a) Chloratbildung:



b) Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung:



leitet er die Gleichung:

$$\frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{[\text{ClO}']} - \frac{1}{[\text{ClO}']}_{\text{o}} \right\} = \underbrace{k_2 \frac{f_1^2}{f_2}}_a + \underbrace{\frac{k_2'' f^2 \text{HOCl}}{[\text{OH}']}_b}$$

ab. Er schließt dann, daß bei meinen Versuchen der Term a (Chloratbildung) gegenüber Term b zu vernachlässigen sei, und daß deshalb der Ausdruck:

$$\frac{k_2'' f^2 \text{HOCl}}{[\text{OH}']}$$

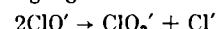
die von mir beobachtete Konstante bedeute.

Diese Überlegung ist völlig unzutreffend, denn die Sachlage ist gerade umgekehrt. Die Chloratbildung ist nicht zu vernachlässigen, sondern die Hauptsache. Bei den von mir mitgeteilten Versuchen mit Barytbleichlauge, bei denen wir auch die Chloratbildung verfolgten, machte sie im Durchschnitt 82% aus. Damit ist die Hinfälligkeit der Weißschen Annahme erwiesen.

2. Jede Annahme über die Selbstzersetzung, die den großen Einfluß der Hydroxylionen unbeachtet läßt, ist zur Aussichtslosigkeit verurteilt; daher ist der von Weiß verfochtene Vorgang:



in welchem der Teilvorgang:



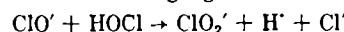
zeitbestimmend sei, mit oder ohne Brönstedsche Theorie, zur Erklärung untauglich. In die daraus abgeleitete Gleichung:

$$-\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = k_2 \frac{f_1^2}{f_2} [\text{ClO}']^2$$

geht der Alkaligehalt nicht ein.

Seine Behauptung, daß das Alkali nur als Salz bzw. als Elektrolyt aufzufassen sei<sup>2)</sup>, ist unhaltbar, denn Alkali und Salze üben einander gerade entgegengesetzte Einflüsse aus. Alkali hemmt die Selbstzersetzung, und zwar sehr stark, während umgekehrt Salze sie beschleunigen.

3. Ganz anders wirkt sich die von mir vertretene Annahme aus, nach welcher der Teilvorgang:



zeitbestimmend ist und mit der Gleichung:

$$-\frac{d[\text{ClO}']}{dt} = k [\text{ClO}'] [\text{HOCl}] \\ = \frac{k K}{[\text{OH}']} [\text{ClO}']^2$$

<sup>1)</sup> 192, 97 [1930].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192, 100 [1930].

— also die Ausbleichzeiten steigen —, und daß Neutralsalze ebenso, im Sinne des Quadrates des Aktivitätskoeffizienten<sup>23)</sup> der unterchlorigen Säure die Geschwindigkeit steigern bzw. die Ausbleichzeit abkürzen, also in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. [A. 165.]

<sup>23)</sup> J. Weiß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 192, 97 [1930].

zur Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden führt. Klar tritt hervor, warum Alkali verlangsamt.

Daß dieser Ansatz die Neutralsalzwirkung nicht erkläre, ist unrichtig, denn man kann ihn selbstverständlich gleichfalls mit Aktivitätskoeffizienten anschreiben. Die Hauptsache ist und bleibt aber, daß er den Einfluß des Alkalis erfaßt und richtig wiedergibt.

Woher Weiß den Satz hat: „Diese Abweichungen werden von Kauffmann einzig und allein dem Carbonatgehalt zugeschrieben“, ist mir unerfindlich. Er bedeutet so ziemlich das Gegenteil dessen, was ich vortrug und schrieb. Ich habe nachgewiesen, daß Abweichungen, die je nach den Umständen bei Barytbleichlauge auftreten, von Neutralsalzen des Bariums herühren und durch Zugabe solcher sich willkürlich steigern lassen. Gerade deshalb, um vom Kohlensäureeinfluß loszukommen, haben wir zur Barytbleichlauge gegriffen.

Bei den Natronbleichlauen, in denen der Alkaligehalt bisweilen zu mehr als der Hälfte aus Carbonat besteht, treten Komplikationen ein, weil das Carbonat nicht nur als Neutralsalz wirkt, sondern auch der Hydrolyse unterliegt.

4. Was Weiß über Grenzflächen, Diffusion, Oxycellulose, Abkochzahl und anderes sagt, sind altbekannte Dinge. Diese Fragen wurden von uns eingehend untersucht, und wir sind über die Grenzen und die Zuverlässigkeit unserer Methodik völlig im Bilde. In Aussprache mit Dr. Clibbens habe ich in diese Methodik auch die schöne Viscositätsmethode des Shirley Institute, Didsbury, einbezogen und damit eine weitere Vertiefung unserer Anschauungen erreicht.

5. Gegen die von mir entwickelte Arbeitshypothese, daß die Faserschädigung über ein instabiles Zwischenprodukt von der Zusammensetzung: HOCl, ClO' gehe, vermag Weiß nichts Tatsächliches vorzubringen. Er führt die Behauptung ins Feld, daß man rein rechnerisch nicht auf eine endliche Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration extremer Reaktionsgeschwindigkeit komme. Diese unhaltbare Behauptung beruht auf einem mathematischen Fehler. Weiß hat nämlich versäumt, die Hydrolyse des Hypochlorits mit einzurechnen. Beträgt der Gesamthypochloritgehalt einer Bleichlauge a Mole pro Liter, so ist:

$$[\text{ClO}'] + [\text{HOCl}] = a.$$

Bei Variationen des Hydroxylionengehaltes gilt dann:

$$\frac{d[\text{ClO}']}{d[\text{HO}']} + \frac{d[\text{HOCl}]}{d[\text{HO}']} = 0$$

Für das Konzentrationsmaximum der Zwischensubstanz HOCl, ClO' ist der Differentialquotient des Produktes:

$$[\text{HOCl}] [\text{ClO}']$$

gleich Null zu setzen:

$$\frac{d[\text{HOCl}]}{d[\text{HO}']} [\text{ClO}'] + [\text{HOCl}] \frac{d[\text{ClO}']}{d[\text{HO}']} = 0,$$

woraus mit obiger Differentialgleichung die einfache Beziehung:

$$[\text{HOCl}] = [\text{ClO}']$$

entspringt. Angewandt auf das Hydrolysengleichgewicht:

$$[\text{HOCl}] [\text{OH}'] = K[\text{ClO}'] \\ [OH'] = K.$$

Nimmt man mit Soper für K den Wert  $10^{-6}$ , so ergibt sich das Maximum bei der Hydroxylionenkonzentration von  $10^{-6}$  oder einem pH von 8.

Hieraus leitet man leicht ab, daß die betreffende Bleichlauge so beschaffen sein muß, daß auf 1 Mol Cl, nun 1,5 Mole NaOH kommen. Man kann diese mathematische Betrachtung, die ich möglichst elementar gehalten habe, Erweiterungen unterwerfen und auch Aktivitätskoeffizienten heranziehen, ein Maximum tritt aber stets auf.

6. Eine ausführliche physikalisch-chemische Darlegung unter eingehender Besprechung der aufgestapelten Versuchsergebnisse wird zu gegebener Zeit im Zusammenhang mit unseren sonstigen Bleichforschungen veröffentlicht werden.

**Bemerkung zu obigen  
Ausführungen von Prof. Dr. H. Kauffmann-Reutlingen.**

Von Dr. Joseph Weiß.

Zu obigen Ausführungen von Herrn Prof. Kauffmann, mit denen ich mich keineswegs einverstanden erklären kann, möchte ich nur folgendes bemerken:

Meine Theorie stützt sich hauptsächlich auf die bekannten, klassischen Arbeiten von F. Foerster; insbesondere bezüglich der Kinetik in alkalischer Lösung auf die Arbeit: F. Foerster, Ztschr. Elektrochem. 23, 137 [1917].

Im übrigen verweise ich auf meine eben erschienene Arbeit: „Zur Kinetik der Chlorbleiche und der Hypochloritlösungen“ in der Ztschr. Elektrochem. 37, 20 [1931], wo alle diese Verhältnisse an Hand von experimentellen Daten eingehend erörtert sind.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Münchener Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 27. November 1930.

W. Graßmann: „Zur Kenntnis des proteolytischen Systems der Tier- und Pflanzenzelle.“

Die für die Systematik der proteolytischen Pflanzenenzyme lange Zeit maßgebenden Trennungsversuche des englischen Botanikers Vines hatten Willestätter und seine Mitarbeiter nicht reproduzieren können. Die bisher schwer verständlichen experimentellen Differenzen lassen sich aber, wie gezeigt wird, auf die verschiedenartige Methodik zurückführen, die zum Nachweis der ereptischen Wirkung (Peptonspaltung) in den Versuchen der beiden Autoren angewandt wurde. Das Auftreten von freiem Tryptophan, das bei Vines als Kennzeichen der eingetreteten ereptischen Wirkung dient, ist nicht eindeutig. Man beobachtet es nur bei der Spaltung mit Carboxy-Polypeptidase, während andere Enzyme, z. B. aktivierte Papain, Pankreas-Proteinase, Amino-Polypeptidase das Pepton z. T. ebenso weitgehend, aber ohne Bildung von freiem Tryptophan zerlegen. Die Ereptase von Vines muß demnach mit der Carboxy-Polypeptidase identifiziert werden, während die Peptase von Vines im wesentlichen der Proteinase vom Typus des Kathepsins entspricht, aber daneben noch andere ereptische Enzyme enthalten haben kann.

Als Kennzeichen der dem Papain nahestehenden proteolytischen Enzyme, denen auch das für den Eiweißabbau der tierischen Organzelle wesentliche Enzym (Kathepsin) angehört, gilt u. a. die seit langem bekannte Aktivierbarkeit durch HCN und H<sub>2</sub>S, zu der neuerdings noch die vom Vortr. aufgefundene Aktivierung durch Cystein und reduziertes Glutathion getreten ist. Der zuerst von Ambros und Harteneck beschriebene natürliche Aktivator dieser Enzyme, Phyto- bzw. Zookinase, konnte in der Tat sowohl beim tierischen Organ (Waldschmidt-Leitz) wie in der Hefe (Graßmann) mit reduziertem Glutathion identifiziert werden. Doch sind wahrscheinlich noch andere Stoffe an der Aktivierung beteiligt. Die natürlichen SH-Systeme vermitteln eine zwangsläufige Koppelung zwischen Atmung und Proteolyse, deren physiologische Bedeutung diskutiert wird. — Da die als Aktivatoren des Papains und Kathepsins bekannten Substanzen sämtlich mit Schwermetallionen reagieren, liegt es nahe, die Aktivierung mit der Ausschaltung von anwesenden Metallgiften in Zusammenhang zu bringen, eine Auffassung, die neuerdings besonders von H. A. Krebs vertreten wurde. Nach den Ergebnissen von Krebs enthalten die angewandten Substrate Schwermetall in der zur Erklärung des Effektes erforderlichen Menge. Den von Waldschmidt-Leitz gegenüber der Methodik von Krebs geäußerten Einwänden schließt sich Vortr. auf Grund eigener Versuche an. Darüber hinaus ist aber besonders noch geltend zu machen, daß der HCN-Aktivierung gar nicht eine Reaktion mit dem Substrat, sondern mit dem Enzymmaterial zugrunde liegt. Der maximale Aktivierungseffekt wird nämlich nur nach längerer Einwirkung des Aktivators auf das Enzymmaterial erhalten, während eine Vorbehandlung des Substrates wirkungslos ist. Ein etwa vorhandener Hemmungskörper war also im Enzymmaterial, nicht im Substrat zu suchen. Analytisch lassen sich aber in der Papainasche keine in Betracht kommenden Mengen von hemmenden Metallen nachweisen. Zusätzl. gelöster Papainasche zu den Verdauungsansätzen beeinflußt auch in hoher Konzentration die Papainwirkung nicht im mindesten. Auf Grund der folgenden Beobachtungen läßt sich indessen vor-

aussichtlich die Aktivierung durch HCN- und SH-Verbindungen in anderer Weise einheitlich deuten: Läßt man auf die Disulfidform des Glutathions Cyanid einwirken, so kommt es rasch zum Auftreten einer positiven Nitroprussidreaktion, was offenbar auf die Entstehung der SH-Form zurückzuführen ist. Der Mechanismus der Reaktion ist noch zu untersuchen. Es ist also damit zu rechnen, daß unter dem Einfluß von Cyanid aus anwesenden Disulfidgruppen (des Enzymmaterials oder der Substrate) Sulfhydrylgruppen entstehen. Die untersuchten Papainpräparate des Handels, die übrigens auch einen auffallend hohen S-Gehalt aufweisen, geben in der Tat an sich keine oder nur eine schwache, nach der Behandlung mit Cyanid aber eine sehr starke Nitroprussidreaktion. Die Vermutung liegt nahe, daß in den Papainpräparaten eine S-Verbindung enthalten ist, die unter dem Einfluß von HCN in eine Sulfhydrylverbindung von phytokinaseartiger Wirkung übergeht. Versuche zur Isolierung dieser Substanz sind in Angriff genommen.

### Deutscher Verein für Öffentliche Gesundheitspflege.

Berlin, 25. November 1930.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. M. Hahn, Berlin.

Dr. Borinski, Berlin: „Gefahren des Quecksilbers im täglichen Leben.“

Plinius mahnt zur Vorsicht gegenüber dem Argentum vivum. Galenus verbot die Anwendung des Quecksilbers. Im Mittelalter war es zur Bekämpfung der Lues verbreitet. Da aber das Quecksilber kein Werkstoff ist, so spielt es eigentlich im Alltag keine Rolle, es kommt nur in Thermometern vor, wo Gefahren erst auftreten, wenn sie zerbrechen, dann kommen noch in Frage die Quecksilberbarometer, deren Gebrauch im Haushalt zu verwerfen ist, schließlich kommt das Quecksilber in Kinderspielzeugen, Geduldsspielen vor. Rechnet man hierzu noch die geringe Verwendung von Quecksilber als Arzneimittel oder Desinfektionsmittel, als Verstärker bei photographischen Prozessen, so sind die Möglichkeiten erschöpft bis auf eine, die die Kernfrage der Gefahren im täglichen Leben darstellt, nämlich die Amalgame bei Zahnfüllungen. Prof. Stock hat vor vier Jahren diese Frage aufgegriffen. Nach Stock rufen schon Bruchteile eines tausendstel Milligramms Gesundheitsstörungen hervor. Daß man in der Toxikologie so kleine Mengen bisher nicht beachtet hatte, war kein Wunder, da doch Stock erst sie nachweisen gelehrt hat<sup>1)</sup>. Durch die Zuordnung der Amalgame wurde der Kreis der Gefährdeten sehr erweitert, und Stock beschrieb neue Symptome. Eine Nachprüfung wurde im Hauptgesundheitsamt der Stadt Berlin durchgeführt. Von der klinischen Seite erfolgte sie durch Fleischmann, während Maschke auf experimental-psychologischem Wege den Nachweis zu erbringen versuchte, daß nach Entfernung der Amalgamplombe eine Leistungssteigerung bis zu 400% eintrat. Der augenblickliche Stand ist etwa der, daß Fleischmann die Ansicht vertritt, der Quecksilbernachweis in den Ausscheidungen könne fortfallen, während nach Hertz, Hamburg, nur der negative Ausfall der Untersuchung die Quecksilbervergiftung ausschließt. Hierzu kommt, daß einerseits die Quecksilberausscheidungen schubweise erfolgen, und daß es kaum Fälle gibt, die nicht positiv wären. Es war dies bei den Untersuchungen von Hertz in 90% der Fall. Bei dieser Sachlage bemühte sich das Hauptgesundheitsamt, festzustellen, wo die Grenze der Schädlichkeit des Quecksilbers beginnt. Im Hauptgesundheitsamt wurde eine Quecksilberuntersuchungsstelle eingerichtet. Es wurden hier sowohl Harn- wie Stuhlproben an

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 40, 546 u. 1336 [1927].