

**31. Alfons Krause: Ein Dreistoffkatalysator aus den Hydroxyden des dreiwertigen Eisens, zweiwertigen Kupfers und des Magnesiums als anorganisches Ferment von außerordentlicher Wirksamkeit. Amorphe und krystallisierte Oxyhydrate und Oxyde (L. Mitteil.\*); mitbearbeitet von Ludwina Kwintkiewiczówna, Adela Grochowska und Zbigniew Trzeciakowski).**

[Aus d. Institut f. Anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]  
(Eingegangen am 21. Dezember 1938.)

In einer unserer letzten Veröffentlichungen\*,<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, daß die katalytischen Fähigkeiten des festen Orthoferrihydroxyds durch eine mechanische Beimengung von lufttrocknem, wasserhaltigem CuO bedeutend verbessert werden konnten<sup>2)</sup>. Da wir von früheren Versuchen hier wußten, daß die aktivierende Wirkung von gemeinsam gefällten amphoteren Metallhydroxyden stärker war als bei deren mechanischer Vermischung<sup>1)</sup>, so gingen wir dazu über, Gemeinschaftsfällungen von amorphem Orthoferrihydroxyd + KupferII-hydroxyd + Magnesiumhydroxyd als Katalysatoren zu untersuchen, welche eine bisher noch nicht erreichte Leistungsfähigkeit erzielen. Die aktivierende Wirkung von  $Mg(OH)_2$  auf Orthoferrihydroxyd ist bekannt<sup>1)</sup>.  $Cu(OH)_2$  wirkt als Aktivator noch stärker. Wir konnten mit diesem Dreistoff-Ferment katalytische und peroxydative Reaktionen, und zwar mit sehr kleinen Katalysatormengen bei Raumtemperatur in Gang bringen. Untersucht wurde der  $H_2O_2$ -Zerfall und die Ameisensäure-Oxydation mit  $H_2O_2$ .

#### Herstellung des Dreistoffkatalysators.

5 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  + 1.34 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  + 1.37 g  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (Fe: Cu:Mg = 1:0.3:0.3) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit  $n/1$ -NaOH in geringem Überschuß bei etwa 20° versetzt, so daß deren Konzentration über dem gefällten Mischhydroxyd rund 0.005- $n$ . betrug. Nach 5 Min. langem Rühren des Reaktionsgemisches wurde das Hydrogel filtriert, möglichst schnell von der Hauptmenge der NaOH befreit und anschließend durch ständigen Wasserzulauf innerhalb von 5—6 Stdn. gründlich ausgewaschen. Die schmutzigbraunen Hydrogele trockneten an der Luft als schwarzbraune Brocken, die nach dem Zerpulvern im Achatmörser für die Katalyse verwendet wurden. Die Zusammensetzung des lufttrocknen Dreihydroxyds war folgende: 43.9%  $Fe_2O_3$ ; 13.4% CuO; 5.0% MgO; 37.9%  $H_2O$  (Glühverlust). Das Atomverhältnis Fe:Cu:Mg ist demnach = 1:0.31:0.22<sup>3)</sup>. Pulveraufnahmen ergaben ein amorphes Röntgendiagramm. Es wurden auch Fällungen aus Salzgemischen anderer Zusammensetzung untersucht, die jedoch nicht so gut katalysierten (Tafel 2). Vergleichsweise wurden noch Einzelfällungen der genannten drei Hydroxyde sowie sämtliche Kombinationen von Zweihydroxyd-Mischfällungen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen vorgenommen und als Katalysatoren geprüft.

\* ) XLIX. Mitteil. vergl. A. Krause, Roczniki Chem. (im Druck).

<sup>1)</sup> A. Krause u. A. Sobota, B. **71**, 1296 [1938].

<sup>2)</sup> vergl. auch J. Rajewski, Diplomarbeit 1938.

<sup>3)</sup>  $Mg(OH)_2$  ist diejenige Komponente, die beim Auswaschen am leichtesten in Lösung geht.

## Die peroxydativen Eigenschaften des Dreistoffkatalysators.

Zur Prüfung der Peroxydase-Wirkung des neuen Katalysators wurde die Geschwindigkeit der Ameisensäure-Oxydation mit  $H_2O_2$  ähnlich wie früher gemessen. Nähere Einzelheiten betr. Versuchsführung sind in der XXXI. Mitteil. angegeben<sup>4)</sup>. Die Anfangskonzentration der  $HCOOH$  betrug etwa  $n/_{20}$ - $HCOOH$ . Die im Verlauf der Oxydation jeweils vorhandene Konzentration der Säure wurde durch Titration mit  $n/_{50}$ -NaOH und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Der Unterschied gegen die früheren Versuche bestand aber darin, daß die Menge des Katalysators infolge der überaus starken Wirkung bis auf 1 mg beschränkt werden konnte. Die Ergebnisse finden sich in Tafel 1.

Tafel 1. Oxydation von Ameisensäure mit 1 mg Dreihydroxyd-Katalysator ( $Fe:Cu:Mg = 1:0.3:0.3$ ) bei verschiedenen Temperaturen. 150 ccm  $n/10$ - $HCOOH$  + 150 ccm 0.6-proz.  $H_2O_2$ . 10 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{50}$ -NaOH.

Zeit	20°		37°		50°		Zeit	60°		80°	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption		Oxydation	Blindprobe	Oxydation	Blindprobe
$a_0 \rightarrow \dots$	24.8	24.9	25.0	$K \cdot 10^3$	24.9	25.0	$K \cdot 10^3$	24.9	$a_0 \rightarrow \dots$	24.9	$K \cdot 10^3$
50 Min.	—	.	23.5	1.24	.	22.0	2.56	.	10 Min.	—	—
100 "	—	.	21.7	1.41	.	18.4	3.07	.	20 "	23.6	2.58
150 "	—	.	19.7	1.59	.	14.2	3.77	.	30 "	—	—
200 "	24.05	.	17.5	1.78	.	9.5	4.84	.	40 "	21.8	3.32
250 "	—	.	15.7	1.86	.	6.0	5.71	.	50 "	—	—
300 "	—	.	14.0	1.93	.	2.5	7.68	.	60 "	19.5	3.89
400 "	23.45	24.9	11.9		24.9	1.2	—	24.9	80 "	17.4	—
									100 "	14.9	5.13
									120 "	12.3	—
									140 "	9.9	6.59
											24.4

Anm. zu Tafel 1. Die Zugabe des Katalysators erfolgte nach Entnahme der ersten 10-ccm-Probe  $a_0$ , d. h. zu einem Gesamtvolumen von 290 ccm. —In allen Fällen (Tafeln 1, 2, 4, 5) konnte im Laufe der Zeit eine vollständige Oxydation der Ameisensäure erzielt werden.

Höhere Temperatur wirkt geschwindigkeitserhöhend, und zwar ganz bedeutend (Tafel 1). Bei 37° werden auf jedes Fe-Atom, gerechnet in 1 Min., rund 3 Mol. Ameisensäure oxydiert, bei 50° durchschnittlich 7 und bei 80° sogar 37 Mol.  $HCOOH$ . (Tafel 7.) Damit rückt dieser Katalysator tatsächlich in den Kreis fermentartiger Stoffe und übertrifft in seiner Wirkung viele organische künstliche Fermentmodelle<sup>5)</sup>. Wir möchten noch hervorheben, daß infolge Unlöslichkeit unseres Katalysators in dem sauren Reaktionsgemisch weder  $Fe^{+++}$  noch  $Cu^{++}$ -Ionen in der übrigens klaren und farblosen Außenlösung nachweisbar waren<sup>6)</sup>. Es handelt sich also auch in diesem Fall

<sup>4)</sup> A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937].

<sup>5)</sup> W. Langenbeck, „Die organischen Katalysatoren“, Berlin 1935; Ergebn. Enzymforschg. **2**, 314 [1933]; vergl. ferner Th. Börsig, „Kurzes Lehrbuch der Enzymologie“, Leipzig 1938, S. 6.

<sup>6)</sup> Die betr. Lösungen ließen sich daher mit  $n/_{50}$ -NaOH ganz ausgezeichnet titrieren.

um eine Katalyse im heterogenen System<sup>7)</sup>. Man vergleiche ferner das Verhalten der in Frage kommenden Einzelhydroxyde und auch der Zwei-hydroxyd-Kombinationen, die durchweg schwächere Wirkung zeigten, in einigen Fällen sogar wirkungslos waren. Jedenfalls wird die Summe dieser Teilwirkungen von dem Dreistoff-Mischhydroxyd bei weitem übertroffen (Tafel 3). Hierzu sei übrigens bemerkt, daß unter den untersuchten  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Mg}$ -Hydroxyden verschiedener Zusammensetzung gerade das mit dem Atomverhältnis  $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Mg} = 1:0.3:0.3$  die beste Wirkung zu verzeichnen hatte (Tafel 2)<sup>8)</sup>.

Tafel 2. Verhalten von Dreihydroxyd-Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung bei der Ameisensäure-Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 0.001 g Katalysator,  $t = 37^\circ$ , weiteres wie in Tafel 1.

Zeit	Fe:Cu:Mg 1:0.2:0.2		Fe:Cu:Mg 1:0.3:0.3		Fe:Cu:Mg 1:0.5:0.5	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow \dots$	24.4	24.4	24.5	24.6	24.4	24.4
100 Min.	22.7	.	21.2	.	22.7	.
200 „	20.2	.	17.1	.	19.4	.
400 „	15.7	24.4	11.9	24.6	12.75	24.4

Anm. zu Tafel 2. Die aus  $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  bestehenden Blindproben blieben unverändert.

Die für eine Reaktion erster Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten werden im Bereich derselben Temperatur mit zunehmender Reaktionsdauer immer größer, woraus zu folgern ist, daß es sich hier — neben einer autokatalytischen Beschleunigung — um eine Kettenreaktion komplizierter Charakters handelt, deren einzelne Glieder durch die Hydroxyde des dreiwertigen Eisens, des zweiwertigen Kupfers, des Magnesiums sowie durch die Peroxyde der beiden ersten repräsentiert werden. Derartige miteinander gekoppelte Red-Ox-Systeme, die sich durch die verschiedene Größe und Lage ihrer Oxydationspotentiale unterscheiden, sind wohl geeignet, um eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. Das ist in diesem Falle so zu erklären, daß unter dem Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  KupferII-peroxyd leichter entsteht als EisenIII-peroxyd. Letzteres bildet sich aber durch Vermittlung

<sup>7)</sup> vergl. A. Krause u. Mitarbb., B. 71, 1033, 2392 [1938]. Auch die Wirkung der betr. Enzyme, d. h. der Katalase und Peroxydase, die eine „heterogene“ ist, hat mit dem ionogenen Zustand des Eisens nichts zu tun. Die von J. Weiß, Journ. physic. Chem. 41, 1107 [1937], diesbezüglich angegebene Kettenreaktion in Ionenform des Eisens kann daher keinen Anspruch darauf erheben, als Modellreaktion der beiden genannten Enzyme zu gelten.

<sup>8)</sup> Die in den Tafeln vorhandenen Ergebnisse beziehen sich durchweg auf diesen bestwirkenden Dreistoffkatalysator, kurz auch Dreihydroxyd-Katalysator oder ähnlich genannt, dessen wahre Zusammensetzung dem Atomverhältnis  $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{Mg} = 1:0.31:0.22$  entspricht (S. 161). Wenn im Text und in den Tafeln dennoch das Verhältnis  $1:0.3:0.3$  angegeben ist, so geschieht das aus praktischen Gründen, da ein solches Verhältnis der Zusammensetzung des Salzgemisches entspricht, aus dem das Mischhydroxyd gefällt wurde.

und Mithilfe (Zwischenschaltung) von KupferII-peroxyd leichter als aus EisenIII-hydroxyd +  $H_2O_2$ . Es werden also Bedingungen geschaffen, die in quantitativer Beziehung für die HCOOH-Dehydrierung günstiger sind. Man bedenke, daß bei 20° 0.01 g unseres Dreistoff-Katalysators beinahe die Wirkung erzielt wie 0.4 g Orthoferrihydroxyd (Tafel 4). Nachstehendes

Tafel 3. HCOOH-Oxydation in Gegenwart von Einstoff- und Mehrstoff-Katalysatoren (je 1 mg),  $t = 37^\circ$ , weiteres wie in Tafel 1.

Zeit	$Mg(OH)_2$		$Cu(OH)_2$		$Cu^{II}-Mg$ - Hydro- xyd ( $Cu:Mg = 1:1$ )		Ortho- ferri- hydro- xyd		$Fe^{III}-Mg$ - Hydro- xyd ( $Fe:Mg = 1:0.3$ )		$Fe^{III}-Cu^{II}$ - Hydro- xyd ( $Fe:Cu = 1:0.3$ )		$Fe^{III}-Cu^{II}$ - Mg- Hydro- xyd ( $Fe:Cu: Mg = 1: 0.3: 0.3$ )	
	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion
$a_0 \rightarrow \dots$	25.0	24.9	25.0	25.0	25.0	25.0	24.7	24.6	24.7	24.6	24.8	24.6	25.0	24.9
200 Min.	24.7	.	24.8	.	22.6	.	24.2	.	24.1	.	21.4	.	17.5	.
300 „	24.7	.	24.6	.	21.8	.	23.3	.	23.2	.	18.8	.	14.0	.
400 „	24.6	24.9	24.2	25.0	21.2	25.0	22.9	24.6	22.7	24.6	15.7	24.6	11.9	24.9

Tafel 4. Oxydation von Ameisensäure in Gegenwart von Orthoferrihydroxyd und Dreihydroxyd-Katalysator (1:0.3:0.3),  $t = 20^\circ$ , weiteres wie in Tafel 1.

Zeit	0.4 g Orthoferri- hydroxyd		0.01 g Dreihydroxyd- Katalysator		0.4 g Dreihydroxyd- Katalysator	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow \dots$	24.5	24.45	24.8	24.6	21.5	21.4
50 Min.	—	—	—	—	5.7	20.2
200 „	18.2	23.4	21.2	24.5	—	—
300 „	15.4	23.35	17.25	24.5	—	—
400 „	12.1	23.35	13.0	24.5	—	—

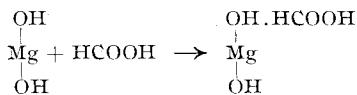
Anm. zu Tafel 4. Bei 0.4 g Dreihydroxyd-Katalysator ist die dabei gleichzeitig stattfindende  $H_2O_2$ -Zersetzung ebenfalls sehr stark.

Schema bringt die hier obwaltenden Verhältnisse zum Ausdruck<sup>9)</sup>. Wir möchten bei der Gelegenheit erwähnen, daß unter ähnlichen Voraussetzungen, d. h. nach dem Prinzip einer Stufenkatalyse, auch die an der Atmung beteiligten Fermente arbeiten<sup>10)</sup>.

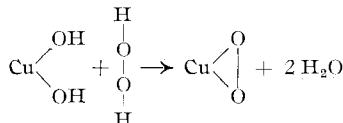
<sup>9)</sup> Genaues über „Handlangerdienste“ und die Verstärkerrolle des  $Mg(OH)_2$  (Aufweitung und Vergrößerung der inneren Oberfläche des Katalysators, Bildung einer Art elektrischer Doppelschicht usw.) vergl. bei A. Krause u. A. Sobota, I. c. Auch  $Cu(OH)_2$  dürfte z. Tl. ähnliche Funktionen ausüben, doch liegt seine Haupttätigkeit in der verhältnismäßig leichten  $Cu^{II}$ -peroxyd-Bildung, so daß es die Rolle eines Zwischenkatalysators übernehmen kann; vergl. obige Gleichungen.

<sup>10)</sup> O. Warburg, W. Christian u. A. Griese, Biochem. Ztschr. **282**, 157 [1935] u. andere Arbeiten; vergl. ferner Th. Börsig, I. c.; W. Frankenburger, „Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen“, Leipzig 1937; K. Noack, Angew. Chem. **49**, 677 [1936].

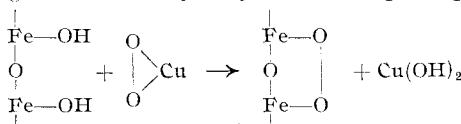
1) „Anlocken“ der  $\text{HCOOH}$ -Moleküle an die Oberfläche des Katalysators:



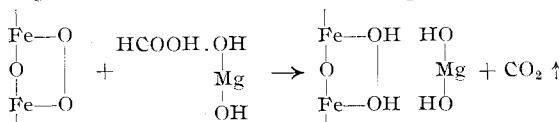
2) Dehydrierung des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



3) Dehydrierung des EisenIII-hydroxyds durch KupferII-peroxyd:



4) Dehydrierung der Ameisensäure durch EisenIII-peroxyd:



In den Gleichungen wurde nicht berücksichtigt, daß daneben auch, wie aus früheren Veröffentlichungen hervorgeht, eine direkte, obschon langsamere EisenIII-peroxyd-Bildung stattfinden kann. Der angegebene Kettenmechanismus ist als sicher anzusehen, da es uns gelungen ist, die Bildung von KupferII-peroxyd- und EisenIII-peroxyd-Verbindungen nachzuweisen<sup>11)</sup>.

Verwendet man größere Mengen unseres neuen Katalysators, so kommt es schon bei  $20^\circ$  zu einer Schnellverbrennung der Ameisensäure (Tafel 4). Bei  $37^\circ$  war unter diesen Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Reaktion so groß, daß ihr stark exothermer Verlauf in einfacher Weise beobachtet werden konnte. Bei 0.4 g Katalysatormenge in 300 ccm  $n/20$ - $\text{HCOOH}$  betrug die nach Ablauf von 5 Min. erreichte Temperaturerhöhung  $1.7^\circ$  (Tafel 5). Das bedeutet, daß das vorliegende System durch eine sehr niedrige Aktivierungsenergie ausgezeichnet ist.

11) Über den Nachweis von CuII-peroxyd-Verbindungen während der  $\text{HCOOH}$ -Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vergl. A. Krause, F. Kopczyński u. J. Rajewski, B. 71, 1231 [1938]. Ganz ähnlich wurde auch die Bildung von EisenIII-peroxyd-Verbindungen nachgewiesen. Gut ausgewaschenes, feuchtes Orthoferrihydroxyd-Gel wurde mit einer Lösung von 150 ccm 0.1- $n$ .  $\text{HCOOH}$  + 150 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.6 %) versetzt und 4 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Nach gründlichem Auswaschen des so behandelten Gels, was bei ständigem Wasserzulauf bis 20 Stdn. dauern konnte, ergab das Filtrat keine Reaktion mit Titanschweifelsäure. Wurde nun der Filterinhalt mit 2- $n$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen, so zeigte die daraus gewonnene Lösung Gelbfärbung mit Titan. Noch deutlicher war die FeIII-peroxyd-Bildung, wenn das Ferrihydroxyd-Gel 15 Min. mit 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  im alkalischen Medium (2- $n$ . NaOH) behandelt, dann ausgewaschen und weiter wie oben in Schweifelsäure gelöst und schließlich mit Titanschweifelsäure geprüft wurde, wobei sehr deutliche Gelbfärbung eintrat. Eine noch stärkere diesbezügliche Reaktion — sowohl in saurem als auch in alkalischem Medium — gibt KupferII-hydroxyd oder wasserhaltiges  $\text{CuO}$ , und zwar sogar in lufttrocknem Zustand (l. c.).

## Die katalytischen Eigenschaften des Dreistoffkatalysators.

Der  $H_2O_2$ -Zerfall war ebenfalls exotherm; die Temperaturerhöhung betrug in diesem Falle unter ähnlichen Versuchsbedingungen  $0.9^\circ$ . Auch bei 1 mg Katalysatormenge und 300 ccm 0.3-proz.  $H_2O_2$ -Lösung war die  $H_2O_2$ -Zersetzung stark, wie aus Tafel 6 hervorgeht. Bei  $37^\circ$  werden auf jedes Fe-Atom gerechnet 5—6 Mol.  $H_2O_2$  zersetzt, bei  $50^\circ$  bis zu 14 Mol. in 1 Min. (Tafel 7)<sup>12)</sup>.

Tafel 5. Oxydation von Ameisensäure bei  $37^\circ$ . — 150 ccm  $n/10$ -HCOOH + 150 ccm 0.6-proz.  $H_2O_2$  + 0.4 g Dreihydroxyd-Katalysator.

Zeit	Oxydation	Sorption	Temperatur während	
			der Oxydation	der Sorption
$a_0 \rightarrow \dots$	24.9	24.8	37.0°	37.0°
3 Min. ....	15.5	23.5	38.2	37.1
5 „ „	11.9	23.2	38.7	36.95
10 „ „	7.0	23.0	38.25	36.6
15 „ „	4.7	22.8	37.65	36.6
20 „ „	—	—	37.4	36.6

Anm. zu Tafel 5. Die Temperatur des Wasserthermostaten betrug während der ganzen Versuchsdauer  $37^\circ$ .

Tafel 6.  $H_2O_2$ -Zersetzung durch lufttrocknes Dreistoff-Hydroxyd (1:0.3:0.3). 300 ccm 0.3-proz.  $H_2O_2$ ;  $t = 37^\circ$ ; 10 ccm  $H_2O_2$ -Lösung =  $a_0$  ccm  $n/10$ -KMnO<sub>4</sub>.

0.4 g Dreihydroxyd			0.001 g Dreihydroxyd	
Zeit	$H_2O_2$ -Zersetzung	Temperaturmessung	Zeit	$H_2O_2$ -Zersetzung
$a_0 \rightarrow \dots$	20.7	37.0°	$a_0 \rightarrow \dots$	22.2
2 Min. ....	8.3	37.75	190 Min. ....	19.5
4 „ „	3.6	37.9	200 „ „	17.1
6 „ „	1.5	37.7	400 „ „	13.3
8 „ „	0.8	37.5		

Tafel 7. Durchschnittliche Anzahl der zersetzenen Moleküle  $H_2O_2$  und HCOOH betrug in 1 Min. auf 1 Fe-Atom gerechnet:

Katalysator	Temperatur	$H_2O_2$ -Mol.	HCOOH-Mol.
Orthoferrihydroxyd ....	20°	0.05	0.005
„ „	50°	bis 1	0.25
„ „	60°	—	bis 0.5
„ „	80°	—	bis 1.5
Dreihydroxyd ....	20°	—	0.4
„ „	37°	5 bis 6	rund 3
„ „	50°	bis 14	6 bis 7
„ „	60°	—	12 bis 13
„ „	80°	—	rund 37

<sup>12)</sup> Es ist zu erwarten, daß die  $H_2O_2$ -Zersetzung in alkalischer Lösung viel stärker ist. (Vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, B. 69, 1982 [1936].) Bisher wurde noch nicht geprüft, wie unter diesen Umständen ein Vergleich unseres Dreistoff-Katalysators mit den Bredigschen Platinsoleen ausfallen würde. Vergl. G. Bredig, „Anorganische Fermente“, Leipzig 1901.

Wir möchten bemerken, daß bei dieser Temperatur die Ergebnisse nicht so gut reproduzierbar waren wie bei niedrigeren Temperaturen. Dagegen war die Reproduzierbarkeit der Ameisensäure-Oxydation sogar bei noch höheren Temperaturen zufriedenstellend.

#### Zusammenfassung.

$Mg(OH)_2$  und besonders  $Cu(OH_2)$  aktivieren das amorphe Orthoferrihydroxyd stark. Eine Gemeinschaftsfällung dieser drei Hydroxyde, welche die Zusammensetzung  $Fe:Cu:Mg = 1:0.31:0.22$  hatte und röntgenographisch amorph war, zeichnete sich durch eine überaus starke Katalase- und Peroxydase-Wirkung aus. Es genügte bereits 1 mg dieses Dreistoff-Katalysators in 300 ccm Flüssigkeit, um große Wirkungen zu erzielen. Bei 37° werden auf 1 Fe-Atom gerechnet in 1 Min. 5—6 Mol.  $H_2O_2$  zersetzt und rund 3 Mol.  $HCOOH$  im heterogenen System oxydiert, bei 50° rund 14 Mol.  $H_2O_2$  und 7 Mol.  $HCOOH$ , bei 80° sogar 37 Mol.  $HCOOH$ . In den Außenlösungen waren weder  $Fe^{+++}$ -noch  $Cu^{++}$ -Ionen nachweisbar. Verwendet man größere Katalysatormengen, so findet schon bei 20° eine Schnellverbrennung der Ameisensäure und Schnellzersetzung von  $H_2O_2$  statt. Dabei beobachtet man beträchtliche Temperaturerhöhung, woraus folgt, daß die Aktivierungsenergie dieses Systems bzw. seiner maßgebenden Teilprozesse sehr niedrig ist. Die katalytischen Vorgänge, bei denen Kupfer II-hydroxyd als Zwischenkatalysator eingeschaltet ist, verlaufen gemäß einer Kettenreaktion und umfassen miteinander gekoppelte Red-Ox-Systeme, zu deren Gliedern unter anderen Peroxydverbindungen des Fe (III) und Cu (II) gehören, deren Bildung experimentell nachgewiesen wurde.

### 32. Otto Schales: Die katalytische Beeinflussung der Luminescenz des 3-Amino-phthalsäurehydrazids durch Hämine und Häminderivate\*).

[Aus d. Biochem. Institut d. Universität Kopenhagen.]  
(Eingegangen am 16. Dezember 1938.)

Das blaue Leuchten, das bei der Oxydation von 3-Amino-phthalsäurehydrazid (Luminol) mit Wasserstoffperoxyd auftritt, wird, wie H. O. Albrecht<sup>1)</sup> angibt, durch Manganperoxyd, kolloides Platin, Blut sowie Peroxydase aus Kartoffeln katalytisch intensiviert. Besonders kräftig wird aber die Luminescenz, wenn man dem Reaktionsgemisch etwas Hämin zusetzt<sup>2)</sup>. Auch Meerrettich-Peroxydase ist nach R. Wegler<sup>3)</sup> wirksam; allerdings vermag sie keine derart starke Leuchterscheinung auszulösen wie Hämin. Daß auch einfachere Eisenkomplexsalze als Hämin hier katalytisch wirksam sein können, zeigten H. Thielert und P. Pfeiffer<sup>4)</sup> am Beispiel des Salicylaldehyd-äthylendiamin-ferrichlorids. Über die Beeinflussung der Luminescenz durch wasserlösliches c-Hämin und durch einige Metallsalze habe ich bereits früher berichtet<sup>5)</sup>; dort findet sich auch eine kritische Stellungnahme zu dem forensischen Blutnachweis mit Luminol, den W. Specht<sup>6)</sup> beschrieben hat.

Das Interesse, das dieser kräftigen Leuchterscheinung in verschiedener Richtung zukommt — als Modell für Bioluminescenzvorgänge, die ebenfalls mit einer Oxydation gekuppelt sind, als empfindliche Methode zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd und seiner Entstehung bei Dehydrierungsvorgängen

\* ) Mit Unterstützung der Ella-Sachs-Plotz-Foundation u. d. van't Hoff-Fonds. <sup>1)</sup> Ztschr. physik. Chem. **136**, 321 [1928].

<sup>2)</sup> K. Gleu u. G. Pfannstiel, Journ. prakt. Chem. [2] **146**, 137 [1936].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **148**, 135 [1937]. <sup>4)</sup> B. **71**, 1399 [1938].

<sup>5)</sup> O. Schales, B. **71**, 447 [1938]. <sup>6)</sup> Angew. Chem. **50**, 155 [1937].