

23. A. S. Loevenhart: Ueber die Beschleunigung gewisser Oxydationsreactionen durch Blausäure.

(Eingegangen am 23. October 1905.)

Kastle und Loevenhart¹⁾ haben in einer früheren Arbeit gefunden, dass alle die Substanzen — soweit sie in den Bereich der Untersuchung gezogen wurden —, die Wasserstoffsperoxyd katalysirten, auch im Stande waren, Oxydationsreactionen vermittelt des Wasserstoffsperoxyds herbeizuführen²⁾. Es wurde nachgewiesen, dass neben manchen anderen Substanzen Platinschwarz, Jodkalium, Kupfer, Eisen und deren Salze, sowie Thierkohle diese beiden Reactionen verursachen können. Wir kamen zu dem Schlusse, dass die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in Wasser und molekularen Sauerstoff³⁾ und die indirecten Oxydationen durch Wasserstoffsperoxyd nahe mit einander verwandte Erscheinungen sind, und dass die ersten Etappen der beiden Reactionen identisch sind. Die Gründe, die uns veranlassten, eine solche Correlation der beiden Reactionen anzunehmen, sind kurz folgende:

1. Alle Substanzen — soweit bis jetzt untersucht —, die Wasserstoffsperoxyd katalysiren, vermögen auch indirecte Oxydationen durch diesen Körper herbeizuführen.

2. Die beiden Prozesse werden durch die Temperatur gleichmässig beeinflusst.

3. Substanzen, die eine dieser Reactionen, herbeigeführt durch einen gegebenen Katalysator, verlangsamten, verlangsamten auch die andere. Blausäure z. B. verzögert die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Platinschwarz ebenso wie die durch diese Substanz vermittelt des Wasserstoffsperoxyds herbeigeführten Oxydationen. Wir zeigten die eigenthümliche Wirkung der Blausäure auf die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Kupfer, Eisen und deren Salze. Während die Blausäure die Katalyse durch Platin, Silber und die Extracte lebender Gewebe verzögert, beschleunigt sie sie wesentlich, wenn Kupfer, Eisen und deren Salze als Katalysatoren zur Anwendung kommen. Ganz abgesehen von irgend einer Erklärung dieser Be-

1) Amer. chem. Journ. 29, 397 u. 563 [1903].

2) Soweit bekannt, bildet das Enzym Katalase die einzige Ausnahme, denn es gelang bisher nie, zu zeigen, dass dieses Enzym irgend welche Oxydationen vermittelt Wasserstoffsperoxyd herbeiführen kann.

3) Liebermann (Pflüger's Archiv, 104, 176 [1904]) bestätigte unsere Resultate, dass bei der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Organextracte unmittelbar molekularer und nicht atomistischer Sauerstoff frei wird. Ihm war offenbar unsere Arbeit nicht bekannt.

schleunigung, im Sinne unserer Theorie, musste die Blausäure auch jene Oxydationen, die durch das Wasserstoffsperoxyd mit Hilfe von Kupfer, Eisen und deren Salzen herbeigeführt werden, beschleunigen.

Ich bediente mich im allgemeinen derselben Reaction und derselben Methode, die wir in unserer früheren Arbeit benutzten. Normale Ameisensäure wird durch Wasserstoffsperoxyd bei einer Temperatur unter 100° nur sehr langsam oxydirt. Die Reaction verläuft jedoch bei Anwesenheit kleiner Mengen Kupfersulfat viel rascher. Um die Wirkung der Blausäure auf diese Reaction zu demonstrieren, wurden folgende Mischungen zubereitet:

| (1) | (2) | (3) |
|--|--|--|
| 5.0 ccm <i>n.</i> -H.COOH | 5.0 ccm <i>n.</i> -H.COOH | 5.0 ccm <i>n.</i> -H.COOH |
| 5.0 » <i>n.</i> -H ₂ O ₂ | 5.0 » <i>n.</i> -H ₂ O ₂ | 5.0 » <i>n.</i> -H ₂ O ₂ |
| 2.0 » Wasser | 1.0 » Wasser | 1.0 » $\frac{n}{10}$ -CuSO ₄ |
| | 1.0 » $\frac{n}{10}$ -CuSO ₄ | 1.0 » $\frac{n}{5}$ -HCN |

Die Mischungen wurden 1 Stunde lang auf 60° erhitzt und dann titirt. Die Abnahme der Acidität, ausgerechnet in Procenten der oxydirten Ameisensäure, ergab sich wie folgt:

| | (1) | (2) | (3) |
|------------------------------|-----|-----|---------|
| Ameisensäure oxydirt | 2 | 10 | 19 pCt. |

Eine zweite Reihe von Mischungen, in denen jedoch $\frac{n}{20}$ -CuSO₄ anstatt $\frac{n}{10}$ zugegeben wurde, wurde 1 Stunde lang auf 60° erwärmt:

| | (1) | (2) | (3) |
|------------------------------|-----|------|---------|
| Ameisensäure oxydirt | 1.8 | 10.4 | 17 pCt. |

Eine weitere Reihe, ebenso zubereitet, wurde $4\frac{1}{2}$ Stunden auf 60° erwärmt:

| | (1) | (2) | (3) |
|------------------------------|-----|-----|-----------|
| Ameisensäure oxydirt | 7 | 38 | 58.8 pCt. |

Eine grosse Anzahl ähnlicher Experimente bei Temperaturen zwischen 40° und 90° gaben alle dasselbe Resultat, das darin bestand, dass die Blausäure diese Oxydation jedesmal beschleunigte.

Diese Resultate geben unserer Theorie eine weitere wesentliche Stütze. Die einfachste Erklärung dieser Correlation ist die, dass die ersten Stadien der beiden Prozesse identisch sind, und dass es zunächst zur Bildung eines Additionsproductes des Wasserstoffsperoxyds und des Katalysators kommt¹⁾.

Von diesem Gesichtspunkte aus muss man annehmen, dass eine Substanz, die Wasserstoffsperoxyd katalysirt oder Oxydationen ver-

¹⁾ Siehe Bach (Moniteur Scientifique 17, 16 [1903]), der in seiner Arbeit Punkte berührt, die auch wir in Erwägung zogen. Seine Ansichten scheinen mir mit den unseren in gutem Einklang zu stehen.

mittelst des Wasserstoffsperoxyds herbeiführt, fähig ist, in zwei Zuständen der Oxydation zu bestehen. Die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher eine solche Substanz von einem Zustande der Oxydation in den anderen übergeht — und zwar nach beiden Richtungen —, bedingt den Grad ihrer Fähigkeit, diese beiden Reactionen zu veranlassen. Diese Annahme ermöglicht es uns, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die beschleunigende Wirkung der Blausäure auf die durch Kupfersulfat in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd herbeigeführte Oxydation und auf die Katalyse zu erklären. Während die beständigeren Cuprverbindungen nur unter der Wirkung sehr kräftiger Reductionsmittel in Cuproverbindungen übergeführt werden können, wird Cupricyanid leicht in seine Cuproverbindung umgewandelt. Die Beschleunigung der in Frage kommenden Reactionen beruht demnach auf der Bildung einer Cyanverbindung mit Kupfer oder auf der Bildung von Cyanverbindungen mit Kupfer und Wasserstoffsperoxyd, und diese Substanzen gehen dann leichter als die Cuprverbindung von einem Zustande der Oxydation in den anderen über.

Die Ansicht, dass die Blausäure die katalytischen Prozesse im allgemeinen verhindert, ist eine weit verbreitete¹⁾. Wir müssen uns auf Grund unserer Resultate gegen die Verallgemeinerung wenden, »dass chemische Vorgänge durch minimale Mengen von Blausäure aufgehalten werden«¹⁾.

Bredig²⁾ macht den Vorschlag, solche Substanzen, die katalytische Prozesse inhibiren, »Antikatalysatoren oder Paralytoren« zu nennen und giebt als schlagendes Beispiel die verzögernde Wirkung der Blausäure auf die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch colloidales Platin. Kastle und Loevenhart³⁾ erklären diese Verzögerung damit, dass sich die Platintheilchen mit einer dünnen, unlöslichen Schicht inactiven Platinocyanids überziehen und auf diese Weise von der weiteren Theilnahme an der Reaction ausgeschlossen werden. Wir haben seiner Zeit so viele Beweise für die Bildung dieses Ueberzuges beigebracht, dass dieser Vorgang mir beinahe über allen Zweifel erhaben scheint.

Benutzt man z. B. dünne Thalliumspähne, so kann man die Bildung des Ueberzuges unmittelbar beobachten.

¹⁾ Siehe Geppert, Zeitschr. f. klin. Med. 15, und auch Ehrlich, Sonderabdruck aus der v. Leyden-Festschrift 1, 21.

²⁾ Asher Spiro, Ergebnisse der Physiologie 1902, I, 1, 143.

³⁾ loc. cit.

Die Resultate der oben angeführten Experimente enthalten den Beweis, dass durchaus nicht alle katalytischen Oxydationen durch Blausäure verhindert werden, und es ist somit klar, dass man diese Substanz nicht im allgemeinen als Antikatalysator bezeichnen kann. Es ist überhaupt nicht möglich, eine Substanz ganz allgemein einen Antikatalysator oder Paralysator zu nennen, da dieselbe Substanz die Wirkung eines bestimmten Katalysators beschleunigen, die eines anderen verzögern kann.

Jene Oxydationen, die das Kupfersulfat vermittelt der Blausäure bei Abwesenheit von Wasserstoffsperoxyd herbeiführt, müssen natürlich von den oben angeführten Reactionen unterschieden werden. So war es wahrscheinlich schon zu Beginn des letzten Jahrhunderts bekannt, dass Blausäure dem Kupfersulfat die Fähigkeit verleiht, Guajakinctur zu Guajakblau zu oxydiren¹⁾.

Einige Experimente haben mir gezeigt, dass auch Phenolphthalin ein ausgezeichnetes Reagens ist, diese Wirkung der Blausäure zu demonstrieren. 0.2 ccm einer 0.5-proc. Lösung von Phenolphthalin in verdünnter Natronlauge und 0.5 ccm einer $\frac{1}{2000}$ Kupfersulfatlösung werden auf 25.0 ccm verdünnt und deutlich alkalisch gemacht. Darauf wird je eine Hälfte der Mischung in eine colorimetrische Röhre gegeben. Fügt man nun zu einer dieser Röhren eine Lösung, die 0.000054 g Blausäure enthält, zu, so tritt sofort eine Rosafärbung ein, indem das Phenolphthalin zu Phenolphtalein oxydirt wird. Die Reaction tritt noch deutlich auf einen Zusatz von 0.000002 g Blausäure ein.

Nach Beendigung dieser Arbeit fand ich das Referat einer Mittheilung von Weehuizen (Chem. Centralblatt 1905, I, 1191), der Phenolphthalin als Reagens auf Blausäure benutzte. Meine Befunde decken sich in allen Einzelheiten mit den seinigen.

Pharmakologisches Laboratorium, Johns Hopkins-Universität, Baltimore.

¹⁾ Siehe auch Schönbein, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 67 [1869]; Klunge, Schweizer Wochenschr. f. Pharm. 1882, 479 u. 1883, 2; Schaer, Arch. d. Pharmazie 238, 42 [1900].