

Vermutung fanden wir in vollem Umfange bestätigt, als wir äquimolekulare Mengen von Essigsäure, Propionsäure oder Benzoesäure und Anilin 24 Stdn. an der Quarzlampe belichteten. Wir erhielten dabei fast quantitative Ausbeuten an Acetanilid, von etwa $\frac{2}{3}$ der theoretischen Menge Propionanilid, aber erheblich geringere Mengen von Benzanilid. Daß diese Umsetzung lediglich auf die Wirkung der ultravioletten Strahlen zurückzuführen ist, und nicht etwa auf die in der Nähe der Lampe innerhalb des Lampengehäuses herrschende Temperatur, wurde dadurch sichergestellt, daß beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Essigsäure und Anilin auf 50—60° im Ölbad während 24 Stdn. nur 2—3% Acetanilid entstanden und bei der Benzoesäure so überhaupt kein Benzanilid gebildet wurde.

Amid-Bildungen erfolgen an der Quarzlampe sehr viel schwieriger. Eine Lösung von Ammoniumacetat, dargestellt aus Essigsäure und Ammoniumcarbonat, die noch mit überschüssigem konz. Ammoniak versetzt war und nach der Belichtung destilliert wurde, ergab nur etwa 5.3% Acetamid, während bei einer einfachen Destillation von Ammoniumacetat überhaupt nur Spuren von Acetamid nachweisbar waren.

Noch geringer war die Bildung von Benzamid bei der Belichtung einer konz. ammoniakalischen Lösung von Ammoniumbenzoat.

Über weitere Versuche dieser Richtung, welche zwecks genauerer Ermittlung der hier obwaltenden Verhältnisse im Gange sind, wird später berichtet werden.

Rostock, Februar 1922.

**129. Robert Schwarz und Walter Friedrich:
Über die Beeinflussung der Platin-Katalyse des Hydroperoxyds durch Röntgen-Strahlen
(nach Versuchen in Gemeinschaft mit H. Wunnerlich).**

[Aus d. Chem. u. Radiolog. Institut. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 6. März 1922.)

Da bekanntlich Röntgen-Strahlen im Organismus tiefgreifende biologische Veränderungen hervorrufen, welche in vielen Fällen auf kolloid-chemische Vorgänge zurückzuführen oder zum mindesten von solchen begleitet sein dürften, erscheint es wünschenswert, an möglichst einfachen Systemen den Einfluß dieser Strahlenart auf kolloid-chemische Prozesse zu verfolgen. Als erstes Untersuchungsobjekt wurde die bekannte Bredigsche Katalyse des Hydroperoxyds durch Platinsol ausgewählt. Sie erschien uns deshalb besonders geeignet, weil hier erstens sehr einfache che-

mische Verhältnisse vorliegen und zweitens beim Ersatz des Metallsols durch organische Fermente der Anschluß an Untersuchungen bei biologischen Prozessen gewonnen wird.

Die Bredigsche Reaktion läßt sich, wie im Folgenden gezeigt wird, durch Röntgen-Strahlen in ähnlicher Weise lähmend beeinflussen, wie dies die substanziellen Kontaktgifte Blausäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff u. a. vermögen. Setzt man Platinsol eine Zeitlang der Wirkung der Röntgen-Strahlen aus, so wird es »vergiftet«. Die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds verläuft wesentlich langsamer als im unbestrahlten Kontrollversuch. Hierbei ist es für die Erzielung des Effektes gleichgültig, ob man Hydroperoxyd und Platinsol gemeinsam bestrahlt, oder das Sol allein und dieses dann kurz nach der Bestrahlung dem Hydroperoxyd zusetzt. Für den ersten Fall ist dabei von Bedeutung, daß Hydroperoxyd für sich allein unter dem Einfluß der Röntgen-Strahlen bei den gewählten Versuchsbedingungen keine merkliche Veränderung, d. h. weder Zersetzung noch Neubildung, erleidet. Die Verzögerung der Zersetzung beträgt im Maximum (auf $\%$ Hydroperoxyd bezogen) 77%. Die höchsten Werte liegen hierbei in der 6. und 7. Stunde der Beobachtung. Aus der angegebenen Tatsache, daß das für sich allein bestrahlte Sol in genau gleicher Weise imstande ist, die Katalyse des Hydroperoxyds zu verzögern, geht hervor, daß an der Gesamterscheinung lediglich der Einfluß schuld ist, den die Strahlen auf das Platinsol ausüben. Der Grund für die Erscheinung konnte somit in einer Koagulation, einer Verringerung des Dispersitätsgrades, oder auch in einer Umladung des Soles gesucht werden. Versuche an Hand der Kataphorese zeigten jedoch, daß der Ladungssinn und auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Soles im Röntgen-Strahlungsfeld nicht verändert wird. Das Auftreten derartiger Erscheinungen wurde auch durch die Feststellung unwahrscheinlich gemacht, daß das bestrahlte Sol sich innerhalb etwa 16 Stdn. vollständig zu erholen vermag.

Versucht man die gefundenen Erscheinungen theoretisch zu deuten, so wird man auf Grund der eben geschilderten Tatsachen die Annahme machen können, daß das Platinsol während seiner Bestrahlung eine reversible Veränderung seiner Oberfläche erleidet, welche auf die Anwesenheit des Wassers zurückgeführt werden muß. Da an den Platinteilchen während der Einwirkung der Röntgen-Strahlen eine Emission von β -Strahlen einsetzt, welche imstande ist, die Wassermoleküle zu zerlegen, so wird

entweder die Bildung eines Platinoxids oder aber die Aufnahme von Wasserstoff in das Platinsol möglich sein. Nimmt man mit Haber an, daß zur Platin-Katalyse des Hydroperoxyds das Vorhandensein von in Platin gelöstem oder chemisch gebundenem Sauerstoff nötig ist, dann müßte, falls die erste Erklärungsweise zu Recht bestände, eher eine Beschleunigung als eine Verzögerung eintreten. Die zweite, an sich schon wahrscheinlichere Annahme, daß bei der Bestrahlung Wasserstoff in Platin gelöst wird, würde zu der Schlußfolgerung führen, daß die erste Stufe der Katalyse:



verhindert oder verzögert wird, weil das mit Wasserstoff beladene Platin zur Bildung des Zwischenproduktes Pt_nO_y nicht fähig ist. Als erste Stufe der Reaktion wäre in diesem Falle zunächst eine Verbrennung des in Platin gelösten Wasserstoffes durch den Sauerstoff des Hydroperoxyds notwendig, worauf erst dann das vom Wasserstoff befreite Platin im Sinne der von Haber aufgestellten Theorie die Hydroperoxyd-Katalyse vollziehen könnte. Die Erholung des Platinsols innerhalb von 16 Stdn. müßte dann so gedeutet werden, daß die Platin-Wasserstoff-Legierung im Laufe dieser Zeit wieder zerfällt, eine Hypothese, die deshalb annehmbar erscheint, weil bei 100° der von Platin absorbierte Wasserstoff momentan abgespalten wird. Es muß in diesem Zusammenhange auf die unten beschriebenen Versuche hingewiesen werden, welche zeigten, daß das reine Wasser bei der Bestrahlung keinerlei Zersetzungen derart erleidet, daß ein Kontaktgift in ihm entstände. Denn setzt man mehrere Stunden bestrahltes Wasser dem reinen Platinsol zu, so werden seine Eigenschaften in keiner Weise verändert; somit kann die Ursache der Lähmungserscheinung nicht in einem in oder außerhalb des Wassers im Röntgen-Strahlungsfelde entstandenen Kontaktgifte (wie Ozon oder Stickoxyde) gesucht werden. Anstelle des oben angenommenen allmählichen Zerfalles der Platin-Wasserstoff-Legierung wäre es auch möglich, daß der Wasserstoff durch den Luftsauerstoff bzw. den im Dispersionsmittel gelösten Luftsauerstoff verbrannt würde. Daher wurde versucht, die Erholung des bestrahlten Platins durch eine Stickstoff-Atmosphäre zu verhindern. Es trat jedoch auch unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff, sowohl während der Bestrahlung wie auch in der Erholungszeit, die sonst beobachtete Erholung in genau gleicher Weise ein. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß dieser Versuch nicht vollkommen einwandfrei ist, da eine restlose Verdrängung des gelösten Sauerstoffes aus dem Platin, welches ja nicht erhitzt werden darf, unmöglich ist, und

geringe zurückbleibende Spuren des Gases bereits genügend wirken, um den gedachten Effekt hervorzurufen.

Im Hinblick auf die oben angedeuteten Ziele unserer Studie untersuchten wir weiterhin den Einfluß der Röntgen-Strahlen auf organische Fermente, die ebenfalls Hydroperoxyd zu zersetzen vermögen. Bei der Katalase, die wir für unseren Zweck auswählten, stellte sich nun heraus, daß auch sie in derselben Weise wie Platinsol durch Röntgen-Strahlen eine derartige Veränderung erleidet, daß ihre Wirksamkeit als Katalysator der Hydroperoxyd-Zersetzung geschwächt wird. Ebenso wie beim Platinsol tritt auch hier nach einigen Stunden eine vollständige Erholung des Enzyms ein.

Macht schon die Erklärung der Erscheinung bei Platinsol Schwierigkeiten, so erscheint ein Erklärungsversuch über die Beeinflussung der Fermente durch Röntgen-Strahlen verfrüht, wenn auch die vollkommene Analogie beider Prozesse eine gleiche Erklärung nahelegt. Das vorliegende Versuchsmaterial kann noch nicht ausreichen, um eine vollkommene Erklärung der verwickelten Verhältnisse zu geben, zumal auch bei unseren Versuchen, die nur einen ersten orientierenden Schritt darstellen, darauf verzichtet wurde, physikalische Faktoren, wie etwa die Abhängigkeit des Effektes von der Dosis, d. h. der absorbierten Strahlen-Energie, und der Wellenlänge der Strahlen in den Bereich der Untersuchung zu ziehen.

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit Platinsol.

a. Arbeitsmethode: Das zu den Versuchen benutzte Hydroperoxyd war das Mercksche 30-proz. Perhydrol, welches gegebenenfalls mit 3-fach destilliertem Wasser verdünnt wurde. Das Platinsol wurde uns von der Firma Heyden A.-G. in Radebeul zur Verfügung gestellt. Nach deren Angaben war es elektro-kolloidales Platinsol ohne Schutzkolloid und besaß eine Konzentration von 0.02 g Pt im Liter. Als Gefäßmaterial benutzten wir für diesen Zweck besonders hergestellte Krystallisierschalen aus Jenaer Glas mit einem Durchmesser von 60 mm. Diese Schalen wurden ebenso wie alles andere Glasmaterial einer gründlichen Reinigung durch Ausdämpfen und Säurebehandlung unterworfen. Sie wurden mit Hilfe der von Karczag¹⁾ angegebenen Methode mit Fuchsin-Lösung auf Autokatalyse geprüft; eine einzige vor-

¹⁾ Bio. Z. 117, 69 [1921].

10 Schalen mußte infolge autokatalytischer Eigenschaften ausgesondert werden. Kontrollversuche mit Gefäßen aus gewöhnlichem Glase zeigten, daß diese sämtlich Autokatalyse hervorriefen. Für die Bestrahlung wurden teils Siederöhren mit einer Platin-Antikathode, teils Coolidge-Röhren mit einer Wolfram-Antikathode verwendet. Der Abstand des Bestrahlungsgefäßes von der Röntgen-Röhre betrug 15 cm. Während des Versuches befand sich die Krystallisierschale in einem mit Wasser gefüllten Thermostaten. Sie wurde, um eine Einwirkung ultravioletter Strahlen sowie sonstiger schädigender Einflüsse fernzuhalten, mit einem dünnen Deckglas und einem Deckel aus weißem Kartonpapier bedeckt gehalten. Einmal benutzte Schalen wurden vor einer neuen Verwendung gründlichster Reinigung unterworfen und auf die Abwesenheit letzter Spuren von Platinsol geprüft. Sämtliche Schalen wurden vor Beginn der Hauptversuche untereinander auf gleichmäßiges Verhalten bei der Hydroperoxyd-Katalyse mit und ohne Bestrahlung verglichen.

Zur näheren Kennzeichnung der Arbeitsmethode sei ein Versuch (vergl. Tabelle 6 und Fig. 2) eingehender beschrieben:

10 ccm Platinsol (Konzentration 0.02 g pro Liter) wurden in einer Krystallisierschale im Abstand von 15 cm von der Antikathode 45 Min. bestrahlt. Unmittelbar nach der Bestrahlung wurden 3 ccm herauspipettiert und zu 10 ccm ebenfalls in einer Krystallisierschale befindlichem Hydroperoxyd (30-proz.) zugesetzt. Nach Ablauf einer Minute wurde 1 ccm der Lösung mit Kaliumpermanganat ($\frac{1}{2}$) titriert. $a = 30.3$ ccm. Hierauf wurde die Schale mit einem dünnen Deckglase bedeckt, 1 Stde. stehen gelassen und darauf abermals 1 ccm titriert. 7 derartige stündliche Titrationsen wurden im ganzen ausgeführt. Gleichzeitig wurde unter vollkommen gleichen Bedingungen ein Parallelversuch mit unbestrahltem Platinsol vorgenommen. (Versuch b). Aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganat wurde in Anlehnung an die Untersuchung von Bredig und Müller von Berneck der Wert der $\frac{a}{a-x}$ berechnet, wobei a den Anfangstiter nach einer Minute des Versuchsbeginns und x den Titer zur Zeit t bedeutet. Bei der graphischen Darstellung wurde als Abszisse die Zeit in Stunden und als Ordinate der Wert $\log \frac{a}{a-x}$ aufgetragen.

b. Versuchsergebnisse: Wie oben bereits geschildert wurde, tritt der Effekt der Lähmung sowohl bei gleichzeitiger Bestrahlung von Hydroperoxyd und Platinsol, wie auch bei der Bestrahlung des Platinsols für sich allein auf. Die Versuchsergebnisse im ersten Sinne sind in Tabelle 1 und 2 nebst zugehörigem Kurvenbild, Fig. 1 auf S. 1049, die im zweiten Sinne in Tabelle 3—9 (Fig. 2) wiedergegeben, und zwar betrug die Bestrahlungsdauer bei den Reihen 3 und 4 1 Stde., bei 9 2 Stdn. und bei 5—8 45—15 Min.

Pt + H₂O₂, zusammen 1 Stde. bestrahlt, 30-proz. H₂O₂ (Fig. 1).(ccm in Tabelle 1—10 = ccm $\frac{2}{9}$ -KMnO₄.)(> > > 11—17 = > $\frac{2}{10}$ -KMnO₄.)

1a			1b			2a			2b		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$									
1'	29.2		1'	28.9		1'	28.9		1'	28.4	
1 h	6.5	0.78319	1 h	5.1	0.7535	1 h	10.1	0.4563	1 h	8.3	0.5352
2 >	4.8	0.9095	2 >	3.2	0.9556	2 >	8.6	0.5269	2 >	4.7	0.7818
3 >	3.6	1.0588	3 >	2.1	1.1833	3 >	7.0	0.6162	3 >	2.9	0.9912
4 >	2.55	1.1245	4 >	1.6	1.2564	4 >	6.1	0.6758	4 >	2.1	1.1313
5 >	2.2	1.1861	5 >	1.2	1.3820	5 >	5.5	0.7209	5 >	1.7	1.2285
6 >	1.9	1.2135	6 >	0.9	1.5070	6 >	4.9	0.7649	6 >	1.4	1.3075
7 >	1.8	1.2350	7 >	0.8	1.5576	7 >	4.3	0.8228	7 >	1.0	1.4533
8 >	1.7		8 >	0.7		8 >	3.9	0.8704	8 >	—	

30-proz. H₂O₂,

Pt-Sol allein 1 Stde. bestrahlt.

Pt-Sol allein 1 Stde. bestrahlt.

3a			3b			4a			4b		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$									
1'	30.4		1'	29.2		1'	29.0		1'	29.0	
1 h	8.2	0.5694	1 h	2.8	1.0183	1 h	7.3	0.5993	1 h	3.3	0.9448
2 >	4.95	0.7889	2 >	1.7	1.2348	2 >	4.6	0.7952	2 >	2.0	1.1614
3 >	3.8	0.9647	3 >	1.2	1.3867	3 >	3.3	0.9445	3 >	1.5	1.2721
4 >	2.5	1.0846	4 >	0.8	1.5623	4 >	2.6	1.0473	4 >	1.2	1.3838
5 >	1.85	1.2162	5 >	0.55	1.7257	5 >	2.0	1.1614	5 >	0.8	1.5448
6 >	1.3	1.3692	6 >	0.4	1.8632	6 >	1.55	1.2722	6 >	0.6	1.6844
7 >	1.0	1.4829	7 >	0.3	1.9886	7 >	1.2	1.3838	7 >	0.4	1.8609

30-proz. H₂O₂,Pt-Sol allein $\frac{3}{4}$ Stde. bestrahlt.Pt-Sol allein $\frac{3}{4}$ Stde. bestrahlt (Fig. 2).

5a			5b			6a			6b		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$									
1'	31.0	0.4793	1'	31.5		1'	30.3		1'	31.3	
1 h	10.3	0.6990	1 h	6.9	0.6684	1 h	9.1	0.5224	1 h	7.5	0.6201
2 >	6.2	0.8011	2 >	4.2	0.8751	2 >	6.8	0.6830	2 >	4.5	0.8423
3 >	4.9	0.9469	3 >	2.6	1.0864	3 >	4.8	0.9007	3 >	2.6	1.0642
4 >	3.5	1.0726	4 >	1.8	1.2430	4 >	3.8	0.9017	4 >	1.8	1.2405
5 >	2.6	1.1294	5 >	1.2	1.4191	5 >	2.7	1.0512	5 >	1.1	1.4586
6 >	2.3		6 >	0.9	1.5441	6 >	2.1	1.1590	6 >	0.7	1.6508

30-proz. H₂O₂,

Pt-Sol, 1/2 Stde. allein bestrahlt.

7a

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	30.1	
1 h	7.7	0.5911
2 »	4.9	0.7882
3 »	3.6	0.9292
4 »	2.4	1.0993
5 »	1.7	1.2463
6 »	1.2	1.3990
7 »	0.9	1.5237

7b

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	29.7	
1 h	5.5	0.7324
2 »	3.8	0.8932
3 »	2.7	1.0414
4 »	2.0	1.1726
5 »	1.4	1.3263
6 »	0.9	1.5185
7 »	0.7	1.6284

Pt-Sol, 1/4 Stde. bestrahlt.

8a

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	29.0	
1 h	7.4	0.5933
2 »	4.8	0.7810
3 »	3.2	0.9581
4 »	2.1	1.1405
5 »	1.6	1.2584

8b

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	30.7	
1 h	7.4	0.6196
2 »	4.8	0.8075
3 »	3.2	0.9836
4 »	2.1	1.1664
5 »	1.7	1.2577

30-proz. H₂O₂,

Pt-Sol allein 2 Stdn. bestrahlt.

9a

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	30.6	
1 h	8.0	0.5938
2 »	5.6	0.7372
3 »	4.0	0.8837
4 »	3.0	1.0386
5 »	2.3	1.1245
6 »	1.85	1.2191

9b

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	31.4	
1 h	6.6	0.6767
2 »	4.6	0.8949
3 »	2.4	1.1173
4 »	1.9	1.2188
5 »	1.4	1.3506
6 »	1.0	1.4969

Erholungsversuch

Pt-Sol bestrahlt,

10a

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	31.0	0.4786
1 h	10.3	0.6990
2 »	6.2	0.8014
3 »	4.9	0.9470
4 »	3.5	1.0766
5 »	2.6	1.1303
6 »	2.3	

unbestrahlt (Fig. 3).

10b

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	31.5	—
1 h	6.9	0.6599
2 »	4.2	0.8750
3 »	2.6	1.0828
4 »	1.8	1.2430
5 »	1.2	1.4199
6 »	0.9	1.4441

30-proz. H₂O₂,

Pt bestrahlt und

8 Stdn. erholt

(Fig. 3).

10c

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	30.8	
1 h	8.8	0.5459
2 »	4.8	0.8075
3 »	3.6	0.9345
4 »	2.5	1.0917
5 »	1.9	1.2108
6 »	1.4	1.3440

Pt bestrahlt und

24 Stdn. erholt.

10d

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	30.6	—
1 h	7.5	0.6112
2 »	3.45	0.9484
3 »	2.3	0.1238
4 »	1.6	1.2817
5 »	1.1	1.4448
6 »	0.7	1.6405

10-proz. H₂O₂,

Pt-Sol allein 1 Stde. bestrahlt.

11a

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	24.5	—
1 h	19.9	0.0899
2 »	15.3	0.2049
3 »	11.6	0.3249
4 »	8.9	0.4401
5 »	6.9	0.5502
6 »	5.3	0.6656

11b

t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	25.3	—
1 h	19.4	0.1153
2 »	14.2	0.2504
3 »	10.6	0.3766
4 »	7.9	0.5358
5 »	5.8	0.6395
6 »	4.6	0.7404

Wie aus Fig. 1 u. 2 (S. 1049) hervorgeht, folgen die Versuche mit unbestrahltem Platinsol den Gesetzen einer Gleichung erster Ordnung, die Versuche mit bestrahltem Sol bis zur 4. Stunde ebenfalls, um dann, kenntlich an einer konkaven Krümmung zur Abszissenachse einen ein wenig abweichenden Verlauf zu nehmen. Aus dem Abstand der beiden Kurven ergibt sich der Grad der Lähmung. Ein Vergleich der Tabelle 9 mit 3 und 4 lehrt, daß 2-stündige Bestrahlung keinen größeren Effekt hervorruft als 1-stündige, wohingegen Tabelle 8a und 6 zeigt, daß eine Bestrahlungsdauer von 15 Min. nur eine sehr geringe Wirkung hat. Nach $\frac{1}{2}$ -stündiger Bestrahlung ist der Effekt bereits deutlich wahrnehmbar.

Überläßt man das Platinsol nach der Bestrahlung sich selbst, so tritt, wie bereits oben bemerkt wurde, eine Erholung desselben ein. Die Tabellen 10a—d geben über den Verlauf der Erholung Aufschluß. Aus ihnen und Fig. 3 geht hervor, daß nach ca. 8 Stdn. das Platinsol die Hälfte seiner Aktivität eingeholt und nach 24 Stdn. sich vollkommen erholt hat. Da die 24-Stdn.-Kurve in den meisten Fällen ein wenig steiler als die Kurve des unbestrahlten Soles verläuft, kann man den Schluß ziehen, daß die vorübergehende Vergiftung eine nachträgliche erhöhte Aktivität des Katalysators zur Folge hat. Diese Erscheinung macht sich besonders auffallend und außerhalb des Bereiches aller Versuchsfehler liegend bei den weiter unten beschriebenen Versuchen über Katalase geltend.

Es mag vielleicht auffallend erscheinen, daß wir unsere Versuche im Gegensatz zu denen von Bredig mit einem so hochprozentigen Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen haben. Die Versuchsreihen 11 und 12 zeigen jedoch, daß mit 10- und 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd der von uns gefundene Effekt bei weitem nicht so auffallend in Erscheinung tritt. Die zu Tabelle 12 gehörige Kurve (Fig. 4) zeigt diese Tatsache deutlich und läßt weiterhin erkennen, daß das oben beschriebene Abbiegen der Kurve des Bestrahlungsversuches von der Geraden bei dieser geringeren Konzentration ausfällt. Wie im theoretischen Teile bereits angedeutet wurde, unternahmen wir einige Versuche, um nachzuweisen, daß das Wasser als solches bei der Bestrahlung keine Zersetzung unter Bildung eines Kontaktgiftes erleidet. Wir verfahren in der Weise, daß reines, mehrfach destilliertes Wasser unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen, d. h. in einer bedeckten KrySTALLISIERUNGSSCHALE, 1 Stde. den Wirkungen der Röntgen-Strahlen ausgesetzt und dann in 2 Versuchsreihen, einmal dem Wasserstoffsuperoxyd und weiter dem Platinsol zugegeben wurde. Irgend-

welche Beeinträchtigung des Platinsols bei nunmehr angestellten Kontrollversuchen wurde jedoch niemals beobachtet. Bemerkenswert ist fernerhin, daß Platinsol, 2 Stdn. in einer offenen Schale im Abstände von 10 cm den Einflüssen der längeren Funkenstrecke eines Induktoriums ausgesetzt, keinerlei Schädigungen erfährt. Aus allen diesen Versuchen folgt, daß der von uns beobachtete Effekt nicht irgendwelchen Begleiterscheinungen der Röntgen-Strahlen, sondern der Wirkung dieser Strahlen selbst zuzuschreiben ist.

II. Versuche mit Katalase.

a. Herstellung der Katalase¹⁾: 100 g Hammelleber wurden mit 200 g Sand und 25 g Kieselgur im Mörser verrieben und darauf mit 30 ccm 93-proz. Alkohol verrührt. Nach 15 Min. wurde der Brei in einer hydraulischen Presse unter 250 Atmosphären Druck gut ausgepreßt. Dieser Preßsaft wurde verworfen. Der zurückbleibende Kuchen wurde mit 30 ccm Wasser verrührt und abermals unter 300 Atmosphären gepreßt, dieser Prozeß noch einmal wiederholt und die beiden Preßsäfte vereinigt. Die mit einigen Tropfen Toluol versetzte Lösung wurde filtriert und in einer Verdünnung von 1 zu 5000 als Gebrauchslösung verwendet.

b. Gang der Versuche: Die Konzentration des verwendeten Hydroperoxyds betrug teils 3, teils 1%, da hochprozentiges Hydroperoxyd die Katalase in wenigen Minuten zerstört. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie beim Platinsol. 10 ccm Hydroperoxyd wurden mit 4 ccm der Katalase-Lösung versetzt. Untersuchungen über den Einfluß der Bestrahlungszeit ergaben, daß ein kräftiger Effekt erst bei 2-stündiger Bestrahlung eintritt. Infolgedessen wurde, da in einer so langen Zeit das Wirkungsoptimum der Katalase längst überschritten war, von einer gleichzeitigen Bestrahlung abgesehen und die Katalase in Anlehnung an die oben beschriebenen Versuche mit Platinsol für sich allein bestrahlt. Sie wurde dann in dem oben angegebenen Mischungsverhältnis dem Hydroperoxyd zugesetzt und die Reaktion durch $\frac{1}{4}$ -stündliche Titration mit $\frac{n}{10}$ -KMnO₄ verfolgt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 13—15 nebst dazugehöriger Fig. 5 wiedergegeben. Aus ihnen und in ganz ähnlicher Weise aus den Versuchen mit 1-proz. Hydroperoxyd (Tabelle 16 und 17 und Fig. 6) geht hervor, daß eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Platinsol und dem Enzyme bezüglich der Vergiftung durch Röntgen-Strahlen herrscht. Wir sehen ferner, daß der Prozeß bei 3-proz.

¹⁾ nach Sörensen, Bio. Z. 21, 131.

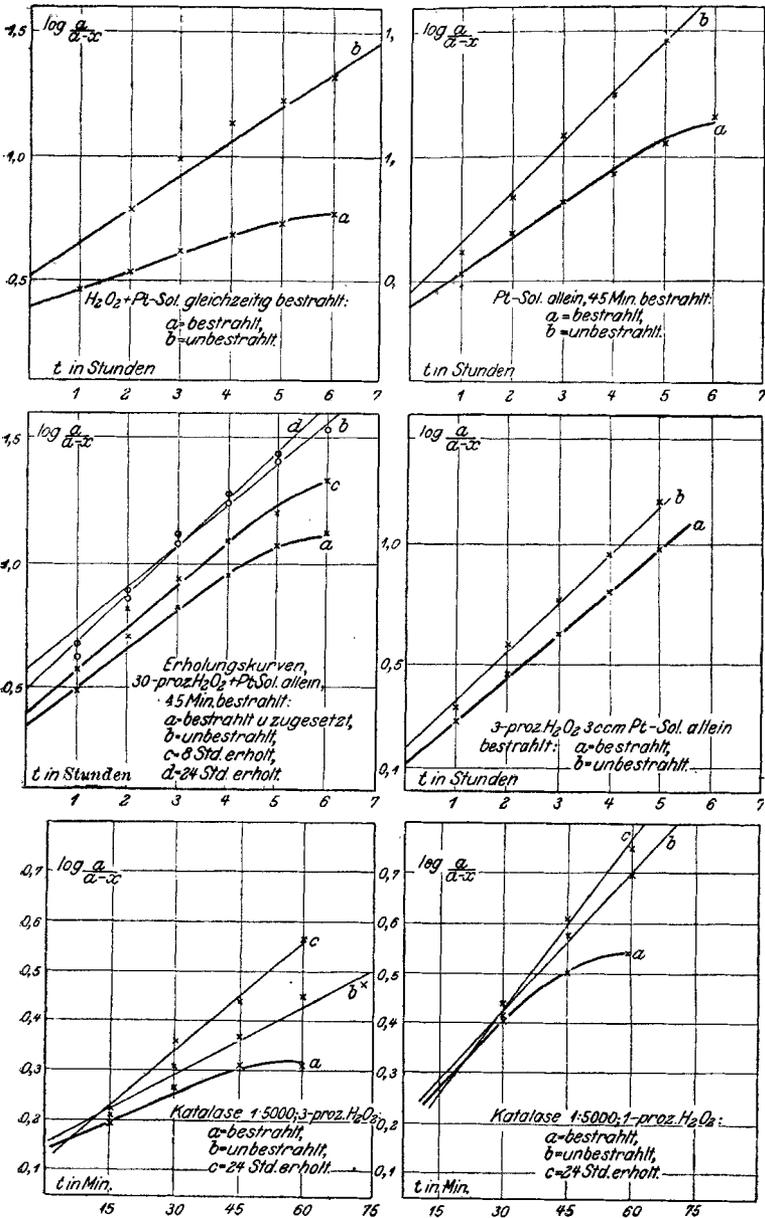


Fig. 1 bis 6.

Wasserstoffsperoxyd infolge der oxydierenden Eigenschaften dieser Lösung auf das Enzym bereits nach 45 Min. abgeklungen ist, während die 1-proz. Lösung eine Verfolgung bis zu 75 Min. gestattet. Besonders bemerkenswert ist, daß das bestrahlte Enzym nach einer 16-stündigen Erholung eine wesentlich größere Aktivität als das unbestrahlte Enzym besitzt, mithin also die Vergiftung nicht nur nicht überwunden wird, sondern danach eine Kräftigung des Enzyms eintritt.

3-proz. H_2O_2 ,

Pt-Sol allein 1 Stde. bestrahlt (Fig. 4).

Enzym allein 2 Stdn. bestrahlt (Fig. 5).

12a			12b			13a			13b		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$									
1'	15.7		1'	15.7		1'	13.5		1'	12.8	
1 h	11.1	0.1508	1 h	11.2	0.1471	15'	8.5	0.1987	15'	7.9	0.2059
2 »	8.2	0.2822	2 »	7.3	0.3324	30'	7.2	0.2730	30'	6.2	0.3188
3 »	5.4	0.4639	3 »	4.1	0.5832	45'	6.7	0.3117	45'	5.5	0.3711
4 »	3.7	0.6279	4 »	2.7	0.7649				60'	4.5	0.4533
5 »	2.5	0.7980	5 »	1.8	0.9405				75'	4.3	0.4742
6 »	1.7	0.9651	6 »	1.0	1.1959						

3-proz. H_2O_2 ,

Enzym.

Enzym allein 2 Stdn. bestrahlt.

13c			14a			14b			14c		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$									
1'	13.2		1'	13.2		1'	13.3		1'	12.7	
15'	7.9	0.2227	15'	7.9	0.2227	15'	8.6	0.1903	15'	7.8	0.2122
30'	5.8	0.3579	30'	6.1	0.3345	30'	7.6	0.2430	30'	5.5	0.3627
45'	4.8	0.4393	45'	5.7	0.3655	45'	7.5	0.2479	45'	4.9	0.4150
60'	3.6	0.5635	60'	4.6	0.4879	60'	7.3	0.2600	60'	4.0	0.5022
			75'	4.4	0.4771						

3-proz. H_2O_2 .

Enzym allein 2 Stdn. bestrahlt.

15a			15b			15c		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	13.2		1'	12.6		1'	13.4	
15'	8.7	0.1818	15'	7.6	0.2201	15'	7.8	0.2355
30'	7.7	0.2343	30'	6.2	0.3096	30'	5.7	0.3711
45'	7.5	0.2455	45'	5.7	0.3463	45'	4.8	0.4456
			60'	4.5	0.4472	60'	3.7	0.5587
			75'	4.2	0.4771			

1-proz. H₂O₂,
Enzym allein 2 Stdn. bestrahlt (Fig. 6).

16a			16b			16c		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	27.6		1'	26.2		1'	26.0	
15'	15.6	0.2479	15'	15.9	0.2167	15'	15.7	0.2201
30'	11.0	0.3988	30'	9.8	0.4260	30'	10.1	0.4099
45'	9.0	0.4862	45'	7.0	0.5729	45'	6.6	0.5955
60'	8.2	0.5276	60'	5.4	0.6857	60'	4.7	0.7435
75'	7.9	0.5428						

1-proz. H₂O₂,
Enzym allein 2 Stdn. bestrahlt.

17a			17b			17c		
t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	t	ccm	$\log \frac{a}{a-x}$
1'	27.3		1'	26.9		1'	26.5	
15'	15.3	0.2516	15'	16.3	0.2175	15'	15.8	0.2201
30'	11.3	0.3888	30'	10.1	0.4249	30'	10.3	0.4125
45'	9.0	0.4829	45'	7.4	0.5611	45'	7.4	0.5539
60'	8.0	0.5327	60'	5.3	0.7041	60'	5.4	0.6902
75'	7.8	0.5440						

180. Karl Rast: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung im Schmelzpunktsapparat.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. März 1922.)

Die gewöhnlichen organischen Lösungsmittel zeigen fast alle für 1 Mol. im kg nur einige Grade Schmelzpunktsdepression. Im Campher wurde nun ein Lösungsmittel gefunden, daß sich durch eine so außerordentlich hohe Depression auszeichnet, daß es die Möglichkeit eröffnet, statt des Beckmann-Thermometers ein gewöhnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer zu benutzen und die Messung in einem Schmelzpunktsapparat vorzunehmen; durch die minimalen Mengen, die hierzu benötigt werden, nimmt die Methode den Charakter einer Mikromethode an.

Die Gefrierpunktsdepression des Camphers beträgt 40° für eine Normalität (1 Mol. im kg)¹⁾. Die entsprechenden Zahlen sind ver-

¹⁾ Entnommen aus einem Diagramm (Landolt-Börnstein-Roth, 4. Aufl., S. 556), nachbestimmt zu 40°.