

und zu einer siedenden Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge 2.4-Dinitro-chlor-benzol und Natriumacetat in Alkohol gegeben. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wurde der Alkohol abdestilliert, die wäßrige Lösung abgekühlt und der Niederschlag (N) abgenutscht. Aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure die [Dinitro-phenyl]-[selen-glykolsäure] in gelben Flocken abgeschieden, die durch Absaugen von der Lösung (L) getrennt wurden. Lange, gelbe Nadeln aus Wasser, Blättchen aus Alkohol; Schmp. 168°.

0.184 g Sbst.: 0.048 g Se. — 0.1388 g Sbst.: 0.0357 g Se.

$C_8H_6O_8N_2Se$. Ber. Se 25.95. Gef. Se 26.09, 25.72.

2.4, 2'.4'-Tetranitro-diphenylselenid (III).

Der oben erwähnte Niederschlag N wurde mit lauwarmem Alkohol gewaschen, in dem sich hauptsächlich das im Überschuß vorhandene Dinitro-chlor-benzol löste. Das zurückbleibende Tetranitro-diphenylselenid schied sich aus 90-proz. Essigsäure in bräunlich-gelben Nadeln aus. Schmp. 195—196°.

0.0855 g Sbst.: 0.0167 g Se.

$C_{12}H_6O_8N_4Se$. Ber. Se 19.16. Gef. Se 19.53.

429. Oskar Baudisch: Die Bedeutung von Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen bei katalytischen Vorgängen.

[Aus d. Rockefeller-Institut für medizin. Forschung, New-York.]

(Eingegangen am 13. Juni 1929.)

In der vorliegenden Abhandlung werden unsere früheren experimentellen Befunde und ihre theoretischen Auswertungen bezügl. der Bedeutung von Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen bei katalytischen Oxydations-Vorgängen weiter gestützt, was uns einen immer tieferen Einblick in den Mechanismus derartiger katalytischer Sauerstoff-Übertragungen durch Eisensalze gestattet. Die Pentacyan-aquo-salze eignen sich für derartige Untersuchungen besonders gut, da sie leicht chemisch rein hergestellt werden können und ihre Konstitution bekannt ist¹⁾. Mit ihnen arbeiten wir sozusagen mit wasser-löslichen Katalysatoren von bestimmter Struktur. Die Pentacyan-aquo-ferroat-Ionen unterscheiden sich von gewöhnlichen Ferro-Ionen vor allem dadurch, daß sie in neutraler, besonders aber in schwach saurer Lösung Sauerstoff sehr intensiv absorbieren, ohne sich sofort zur Ferristufe aufzuoxydieren. Sie besitzen gegenüber sehr verd. Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen eine bedeutend intensivere Katalase-Wirkung²⁾ als gewöhnliche Ferrosalze und können schon in dieser Hinsicht als „aktiv“ bezeichnet werden. Die freie Koordinationsstelle im Ferro-aquo-salz zeigt als solche, besonders aber nach

¹⁾ K. A. Hofmann, A. **312**, I [1900].

²⁾ Unter Katalase-Wirkung haben wir immer nur die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd verstanden; vergl. über die Katalase-Wirkung von Natrium-pentacyan-ammino-ferroat, Baudisch u. Davidson; Journ. biol. Chem. **71**, 501 [1927]; Arch. Intern. Med. **40**, 504 [1927].

Bindung eines Moleküls Sauerstoff, ausgesprochene selektive Aktivität gegenüber den verschiedensten stickstoff-haltigen Verbindungen, was zu mehr oder weniger beständigen Komplexen führt, welche chemisch und physikalisch auffallende Eigenschaften zeigen.

Zu einem eingehenderen magnetometrischen Studium der Penta-cyanferro- und -ferriverbindungen führte uns vor allem unsere prinzipiell neue Beobachtung, daß Nitroprussidnatrium (Natrium-pentacyan-nitroso-ferriat) ausgesprochene diamagnetische Eigenschaften besitzt, während alle anderen von uns magnetometrisch untersuchten Penta- und Hexaferri-cyanide paramagnetisch sind. Magnetisch gehört somit das Nitroprussidnatrium, obwohl es Eisen im 3-wertigen Zustand enthält, zu den komplexen Ferrocyaniden. Ferro-aquo-salz bindet primär das Stickoxyd (NO) an das 2-wertige Eisen mit Nebervalenzen, es erfolgt aber sekundär eine Oxydation, und es wird das gewöhnliche Nitroprussidnatrium mit 3-wertigem Eisen gebildet.

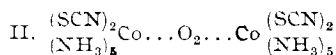
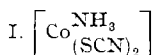
In alkalischer Lösung bildet sich daraus bekanntlich Ferro-pentacyan-nitrit-natrium, $[\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}(\text{NC})_5(\text{NO}_2)]\text{Na}_4$, welches durch Oxydation mit Permanganat zu der Ferriverbindung ($[\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}(\text{NC})_5(\text{NO}_2)]\text{Na}_3$ oxydiert wird³⁾. Diese ist im Gegensatz zu Nitroprussidnatrium paramagnetisch.

Beim molekularen Sauerstoff sind die magnetischen Verhältnisse viel komplizierter als beim Stickoxyd. Beide sind jedoch paramagnetische Gase und ähnlich wie beim Stickoxyd, wo das eine Elektron sich außerhalb eines Systems von 10 Elektronen befindet und sich deshalb wie ein Valenz-Elektron verhält, eben so verhalten sich überraschenderweise zwei äußere Elektronen — wenn auch nicht so ausgesprochen — im Sauerstoff-Molekül.

Wir sehen somit, daß sowohl in der Elektronen-Architektur, als auch im magnetischen Verhalten der beiden Gase eine gewisse Ähnlichkeit besteht. Wir suchten nach Beweisen, ob molekularer Sauerstoff, ähnlich dem Stickoxyd, an zweiwertiges Eisen primär koordinativ gebunden wird, und ob relativ beständige Ferro-Sauerstoff-Verbindungen (Eisen-Peroxo-Verbindungen) entstehen, deren Existenz man wenigstens qualitativ nachweisen könnte. Als sekundärer Vorgang war natürlich eine Oxydation des komplexen Ferro- zum Ferri-Eisen zu erwarten, ein Vorgang, der bekanntlich bei gewöhnlichen Ferro-Ionen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung rasch eintritt. Es war zu vermuten, daß Eisen-Peroxo-Oxydationen⁴⁾ viel eher jener Art der Amin- bzw. Imin-Oxydation gleichen würden, die von jenen leicht atomaren Sauerstoff abspaltenden Oxydationsmitteln (wie z. B. Carosche Säure) hervorgerufen werden und z. B. beim Anilin über Anilin-oxyd bzw. Phenyl-hydroxylamin zum Nitroso-benzolführen.

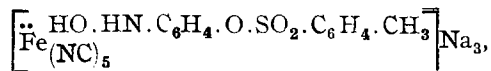
³⁾ K. A. Hofmann, l. c.

⁴⁾ Obwohl wir über die Konstitution der primär entstandenen labilen Ferro-Sauerstoff-Verbindungen nichts Bestimmtes aussagen können, nehmen wir an, daß es sich um Eisen-Peroxo-Verbindungen handelt. Beim Kobalt hat man ähnliche Verbindungen isoliert; so entsteht z. B. bei der Autoxydation des komplexen Kobaltsalzes von der Formel I in ammoniakalischer Lösung die Peroxoverbindung II.



Aus unserer Kenntnis über die Konstitution der tief gefärbten stabilen Komplexe von Natrium-pentacyan-aquo-ferroat⁵⁾ (Ferro-aquo-salz) mit Hydroxylaminen oder Nitrosoverbindungen schlossen wir, daß vielleicht jene bei der Oxydation von Pyrimidinen und Hydantoinen mit Ferro-aquo-salz auftretenden intensiven scharlachroten und violetten Färbungen der Bildung derartiger Zwischenstufen, welche wir bei Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen isoliert haben, zuzuschreiben sind. Für die Prüfung dieser Frage erwiesen sich zwei Amine als besonders geeignet, nämlich *ps*-Cumidin und 5-Amino-uracil.

Beim *ps*-Cumidin ist die Hydroxylaminverbindung infolge der hemmenden Methylgruppen relativ beständig, während beim 5-Amino-uracil die im Benzolkern auftretenden komplizierten Kern-Kondensationen und Farbstoff-Bildungen ausbleiben bzw. viel langsamer erfolgen. Oxydiert man *ps*-Cumidin mit einer autoxydierten Ferro-aquo-Lösung, so entsteht anfangs eine tief blutrot gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe aber sehr rasch in blaugrün und blau übergeht, indem sich unter Zerfall und Oxydation des primär entstehenden tiefroten Hydroxylamin-Eisen-Komplexes blaue Farbstoffe bilden. Bei allen derartigen Oxydationen mit Aminen vom Typus des Anilins, Benzidins und Naphthylamins usw. müssen wir bei Oxydationen auch mit komplizierten Kern-Kondensationen und Farbstoff-Bildungen rechnen, doch gelingt es, bei relativ beständigeren Hydroxylaminen die labilen Zwischenkörper zu isolieren. Die Oxydation von *p*-Toluol-sulfonsäure-*[m*-aminophenyl]-ester führt zu dem Zwischenprodukt



welches scharlachrot ist⁶⁾.

Etwas anders liegen die Verhältnisse beim 5-Amino-uracil. Hier haben wir zwar eine Aminogruppe vom Charakter des Anilins, aber es fehlen dem Pyrimidinring die charakteristischen Eigenschaften des Benzolkerns, weshalb die entsprechende Hydroxylaminverbindung stabiler ist, was aus der Bildung relativ beständiger scharlachroter Koordinationsverbindungen zu schließen ist. Es läßt sich mit *ps*-Cumidin, besonders aber mit 5-Amino-uracil demonstrieren, daß eine kurze Zeit autoxydierte Natrium-pentacyan-aquo-ferroat-Lösung⁷⁾ (Ferro-aquo-Lösung) unter Umständen ein prinzipiell anderes Oxydationsvermögen besitzt, als die aus ihr bei der Oxydation entstehende Ferriverbindung, d. i. das tiefviolett gefärbte Ferri-aquo-salz.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob eine autoxydierte Ferro-aquo-Lösung überhaupt Ferri-komplex-ionen enthält? Ihre Gegenwart müßte sich eigentlich durch ihre intensive violette Färbung verraten⁸⁾. Das ist aber

⁵⁾ Die Pentacyan-aquo-ferroate sind in den klassischen Arbeiten von K. A. Hofmann, A. **312**, 1 [1900], ausführlich beschrieben worden.

⁶⁾ Der *p*-Toluol-sulfonsäure-*[m*-hydroxylamino-phenyl]-ester ist ein äußerst beständiges Hydroxylamin, welches, in Aceton gelöst, mit Pentacyan-ferroaten tief scharlachrot gefärbte Einlagerungs-Verbindungen von der obigen Struktur bildet.

⁷⁾ K. A. Hofmann, A. **312**, 1 [1900].

⁸⁾ K. A. Hofmann, l. c.

Tabelle I.

Verwendete Amine in wäßriger Lösung	Verdünnte wäßrige Ferro-aquo-lösung, $\frac{1}{2}$ Sde. an der Luft gestanden, Farbe: hellgelb	Verdünnte wäßrige Ferri-aquo-lösung, ebenfalls $\frac{1}{2}$ Sde. an der Luft gestanden, Farbe: tiefviolett
Benzidin-Hydrochlorid 0.3-proz. Lösung	blitzartig tief blau	blitzartig tief blau
<i>ps</i> -Cumidin, kalt gesättigte wäßrige Lösung	anfangs farblos bzw. hellgelb, in wenigen Sekunden tief blutrot, dann fast blitzartig grün, nach und nach blau (wie Methylblau)	unverändert violett. Nach stundenlangem Stehen vollkommene Entfärbung der violetten Lösung
5-Amino-uracil, kalt gesättigte wäßrige Lösung	sofort tief blutrot	unverändert violett. Nach und nach Entfärbung und Rotfärbung von der Oberfläche her. (Bildung von Ferro-aquo-salz).

nicht der Fall, da sich, wie Davidson⁹⁾ gezeigt hat, Ferro- und Ferri-aquo-ionen zu einem neuen Komplex von der vermutlichen Zusammensetzung $\text{Na}_3 \left[\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}} \left(\overset{\cdot\cdot}{\text{OH}}_2 \right) \left(\overset{\cdot\cdot}{\text{NC}} \right)_5 \right]$, $3\text{Na}_2 \left[\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}} \left(\overset{\cdot\cdot}{\text{OH}}_2 \right) \left(\overset{\cdot\cdot}{\text{NC}} \right)_5 \right]$ verbinden, der nur gelb gefärbt ist. Man mußte deshalb nach anderen Reaktionen suchen, um geringe Mengen Ferri-aquo- neben viel Ferro-aquo-ionen mit Sicherheit nachweisen zu können. Ein spezifisches Reagens auf Ferrikomplex-ionen fanden wir im reduzierten Phenolphthalein. Dieses sog. Kastlesche Blutreagens¹⁰⁾ (Phenol-phthalin + H_2O_2) gibt in Abwesenheit von Wasserstoffsperoxyd mit Ferricyan-Komplexen auch in starker Verdünnung (0.01%) eine Rotfärbung. Während sich in künstlichen Gemischen von Ferro- und Ferri-aquo-salz das letztere mit diesem Reagens leicht nachweisen läßt, ist die Reaktion bei autoxydierten Ferro-aquo-lösungen negativ. Erst nach längerer Zeit, besonders in der Wärme, zersetzt sich die Peroxoverbindung, und es entsteht ein Ferri-Komplex, der nun Phenol-phthalin oxydiert. Die charakteristische Peroxo-Oxydation geht dabei gleichzeitig ganz verloren oder wird stark geschwächt. In Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd versagt die Reaktion, weil dann Ferri-Komplexe sofort zu Ferro-Komplexen reduziert werden, welche die Reaktion mit Phenol-phthalin nicht geben.

Zur weiteren Untersuchung des Mechanismus der katalytischen Sauerstoff-Übertragung durch Eisensalze wurden die Azide herangezogen. Sie sind sowohl in schwach saurer als auch in schwach alkalischer Lösung gegen Oxydationsmittel relativ beständig, und es war zu erwarten, daß sie von Peroxo-Sauerstoff nicht angegriffen würden. Wie im Wernerschen Institut¹¹⁾ gezeigt wurde, bildet Natriumazid, NaN_3 , bzw. Stickstoffwasserstoffsäure

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2722 [1928].

¹⁰⁾ Glaister, John, Brit. Med. Journ. **1**, 650 [1926].

¹¹⁾ Salomea Lorie, Stickstoffwasserstoffsäure und ihre anorganischen Verbindungen, Inaug.-Dissertat., Zürich 1912.

Tabelle II.

	frisch hergestellte wäßrige Ferro-aquo-salz-Lösung + festes $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (Lösg. A): schwach eigelb	Lösg. A, 2 Min. mit Luft geschüttelt: Lösg. Ao_2 , schwach eigelb	Lösg. Ao_2 + Zugabe sehr geringer Mengen Ferri- aquo-salz: eigelb mit olivgrünem Stich
5-Amino- uracil (farb- lose wäßrige Lösung)	unverändert (schwach eigelb)	tief blutrot	deutliche Verzögerung der Rotfärbung
Phenol- phthalin- Reagens	farblos	farblos	sofort tiefrot

mit 3-wertigem Kobalt Komplexe, in denen die Gruppe N_3 sowohl mit Haupt- als auch mit Nebenvalenzen in innerer oder äußerer Sphäre oder gleichzeitig in beiden gebunden sein kann¹²⁾. Es war anzunehmen, daß sowohl 2-wertiges als auch 3-wertiges Eisen Affinität zur N_3 -Gruppe besitzt und relativ beständige Komplexe gebildet werden¹³⁾. Wir interessierten uns vor allem für die Affinität des Stickstoffs in der Form des Azides zu einer der freien Koordinationsstellen im Ferro- und Ferri-aquo-salz, weil man derartige Verbindungen, welche N_3 oder (NC) an Eisen sowohl koordinativ, als auch mit Hauptvalenzen gebunden enthalten, als die einfachste Form jener in der Natur so wichtigen Eisen-Stickstoff-Komplexe ansehen kann, welche im Blutfarbstoff den Gipfel ihrer Entwicklung erreicht haben. Wie tief bereits die koordinativ gebundenen NC-Gruppen die Elektronen-Konfiguration des Eisenatoms beeinflussen können, haben wir an zahlreichen Beispielen durch Messung der magnetometrischen Eigenschaften komplexer Eisen-cyanide bewiesen¹⁴⁾. Es wäre von besonderem Interesse, die komplexen Eisenazide zu isolieren und magnetometrisch zu untersuchen, um den Einfluß der Bindung der N_3 -Gruppe auf das zentrale Eisenatom näher kennen zu lernen.

Im folgenden werden einige Versuche beschrieben, welche zeigen, daß die Azide eine schwache Affinität, sowohl zu 2- als auch zu 3-wertigem Eisen besitzen: Wird eine frische Lösung von Ferro-aquo-salz in 2 Tle. geteilt und der eine Teil mit Natriumazid versetzt, so wird auf Zusatz einer acetonischen Lösung von *p*-Toluol-sulfonsäure-[*o*-nitrosophenyl]-ester zu beiden ganz schwach gelb gefärbten Lösungen die eine sofort tiefrot (Bildung der früher erwähnten Einlagerungs-Verbindung)¹⁵⁾, während die andere, welche das Azid enthält, farblos bleibt und erst allmählich Rötung stattfindet. Das Natriumazid verhindert den Eintritt der Nitrosoverbindung in die innere Sphäre. Die Affinität von Natriumazid zu 3-wertigem,

¹²⁾ $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{en})_2 \\ (\text{N}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{N}_3$. ¹³⁾ Bekanntlich gibt N_3H tiefrote Färbungen mit Ferrisalzen, Dennis u. Brown, Ztschr. anorgan. Chem. **40**, 68 [1904].

¹⁴⁾ Lars A. Welø, Nature **116**, 359 [1925]; Philos. Magazine **6**, 481 [1928]. — Es sei auch an dieser Stelle den HHrn. Prof. Weinland und Prof. Pfeiffer für die Überlassung wertvoller komplexer Metallsalze herzlichst gedankt.

¹⁵⁾ siehe die auf S. 2706 folgende Arbeit „Über die Wirkung des Lichtes auf Ferrocyanalkalium-Lösungen“, II. Mitteil.

komplex gebundenem Eisen läßt sich noch folgendermaßen anschaulich demonstrieren: Gibt man Bicarbonate oder kaustische Alkalien zu einer schwach rötlichgelb gefärbten Kalium-pentacyan-ammino-ferriat-Lösung, so tritt keine auffallende äußere Veränderung ein. Auf Zusatz von Natriumazid hingegen färbt sich die Lösung blitzartig tiefviolett, was auf Bildung von Ferri-aquo-salz hinweist. Die Lösung gibt jetzt auch die charakteristischen Reaktionen des Ferri-aquo-ions. Natriumazid ist somit imstande, ein NH_3 -Molekül aus der inneren Sphäre zu verdrängen und durch ein Aquo-Molekül zu ersetzen. Es bildet sich zweifellos ein Gleichgewicht zwischen Azido- und Aquo-Komplexen aus.

Sehr anschaulich ist folgende Reaktion: Versetzt man eine frische Ferro-ammino-lösung, $[\ddot{\text{F}}\text{e}(\text{NC})_5(\text{NH}_3)]\text{Na}_3$, mit Natriumazid, so autoxydiert sie sich sehr rasch und färbt sich an der Oberfläche tiefviolett. Daß die Autoxydation in Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure sogar in schwach schwefelsaurer Lösung erfolgt, wird durch folgendes Experiment demonstriert: Eine frisch hergestellte, gelbe, wäßrige Lösung von Ferro-ammin-salz bleibt auf Zusatz von festem NaHCO_3 unverändert gelb, während NaN_3 sofort eine weinrote Färbung erzeugt. Verdünnt man beide Lösungen mit Wasser und bestrahlt sie unter sehr guter Kühlung nur wenige Minuten mit Bogenlicht, so bleibt die NaHCO_3 enthaltende Lösung unverändert, während die NaN_3 -Lösung schwach getrübt wird. Interessant sind die Reaktionen, wenn man die bestrahlten Lösungen in verd. Schwefelsäure gießt. Die NaHCO_3 -Lösung wird anfangs gleichmäßig blaugrün gefärbt (Berlinerblau). Die NaN_3 -Lösung entfärbt sich zuerst vollkommen und wird hierauf nach wenigen Sekunden an der Oberfläche vorübergehend tiefviolett (Ferri-aquo-salz). Aus dem Versuch ist zu entnehmen, daß durch den Einfluß des Lichtes in Gegenwart von NaHCO_3 Ferri-Ionen gebildet werden, während im NaN_3 -Versuch der Komplex intakt bleibt und nur die NH_3 -Gruppe aus der inneren Sphäre verdrängt wird. Das gebildete Ferro-aquo-salz autoxydiert sich an der Oberfläche in der sauren Lösung in Gegenwart von NaN_3 direkt zu Ferri-aquo-salz, was die violette Färbung bedingt.

Alle diese Versuche beweisen, daß der Stickstoff im Natriumazid eine besondere Affinität zum Eisenatom besitzt und dadurch imstande ist, jene von mir früher beschriebenen Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen der komplexen Eisencyanide direkt oder indirekt zu beeinflussen.

Besonders auffallend und als Vorlesungs-Experiment zu empfehlen ist die Verdrängung einer Cyangruppe aus Ferrocyanokalium durch Licht-Energie in Gegenwart von Natriumazid. Schon nach wenigen Sekunden Bestrahlung mit einer Bogenlampe kann man an dem mit Luft in Berührung befindlichen Teil des Gemisches eine tief violette Färbung beobachten, wodurch augenscheinlich demonstriert wird, daß sowohl eine Gruppe aus dem Verband verdrängt wird, als auch eine Oxydation im Komplex stattfindet und Kalium-pentacyan-aquo-ferriat gebildet wird.

In der auf S. 2706 folgenden Abhandlung „Über die Wirkung des Lichtes auf Ferrocyanokalium-Lösungen“ sind diese Verhältnisse weiter ausgeführt worden, und es ist leicht zu erkennen, daß die früher von E. Baur in seiner „Notiz über die Licht-Empfindlichkeit des gelben Blutlaugensalzes“¹⁶⁾ ge-

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 8, 403 [1925]; siehe auch Haber, Ztschr. Elektrochem. 11, 846 [1906].

machten Angaben nicht richtig sein können. Die Bedeutung von Spuren Sauerstoff ist bei diesem licht-chemischen Vorgang besonders erwähnenswert und gerade bei den Hexacyaniden durch folgendes Experiment leicht zu demonstrieren: Alkalinitrite reagieren mit Pentacyan-aquo-ferroat unter Bildung von Nitroprussidalkali. Das letztere gibt bekanntlich mit Ammoniumsulfid auch in stärkster Verdünnung eine tiefe Violettfärbung, die auf der Bildung des Ions $[\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}(\text{NC})_5(\text{NOS})]^{17)}$ beruht.

Wie wir fanden, eignet sich die Reaktion zum Nachweis von Spuren Nitrit neben Nitrat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung. Versetzt man eine Lösung von Ferrocyankalium mit Nitrit und bestrahlt wenige Minuten unter guter Kühlung, so bekommt man mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ die charakteristische Nitroprussid-Reaktion. Schließt man aber den Luft-Sauerstoff aus, arbeitet also anaerob, so unterbleibt der Nachweis des Nitroprussids, d. h. das Nitrit reagiert nun mit Ferrocyankalium überhaupt nicht.

Es ist zu vermuten, daß auch bei gewissen, in der Natur vorkommenden katalytischen Prozessen ein ähnlicher Mechanismus, was Aktivierung durch Komplexbildung anbelangt, vorliegt. Eisen, als Zentralatom eines Komplexes, kann durch Mobilisierung oder Neutralisierung von Koordinationskräften aktiv oder inaktiv sein. Licht und Sauerstoff können unter Umständen sehr viel zur Mobilisierung von Koordinationskräften beitragen, während sich im Dunkeln und im luft-freien Zustand wieder koordinativ gesättigte, „inaktive“ Eisensalze bilden.

Ein diesbezüglich ganz einfaches Beispiel ist die licht-chemische Veränderung von gelbem Blutlaugensalz. Die aus Ferrocyankalium luftfrei im Licht entstandene Pentacyan-aquo-Verbindung, oder die in Gegenwart von Sauerstoff gebildete Peroxoverbindung, sind „aktive“ Formen des zentralen Eisenatoms, im Gegensatz zu der „inaktiven“ Form im gelben Blutlaugensalz. Der große Unterschied zwischen einem luft-freien und einem luft-haltigen System kommt schon bei diesem einfachen Beispiel zum Ausdruck und ist früher von uns auch bei anderen, ähnlich gebauten Komplexen gezeigt worden.

Während im luft-freien System das Aquo-Molekül im Ferro-aquo-salz infolge der Absättigung sämtlicher Elektronen-Valenzen nicht imstande ist, eine Brückenbindung zu bilden, ist der Peroxo-Sauerstoff dazu befähigt. Oxydable Substanzen können, wie wir gezeigt haben, selektiv an Peroxo-Sauerstoff gebunden und oxydativ verändert werden¹⁸⁾.

¹⁷⁾ G. Scagliarni u. P. Pratesi, „Über die Reaktion zwischen Nitroprussidnatrium und Sulfiden, Atti R. Accad. Lincei [6] 7, 75 [1929].

¹⁸⁾ O. Baudisch u. Lars A. Welø, On the Mechanism of the catalytic action of iron salts, Journ. biol. Chem. 61, I [1924].