

Eine benzolische Lösung von Tetranitro-methan war gelb und lieferte bei einer Konzentration von $f_1 = 0.9422\%$ folgende Werte:

d_4^{25}	ϵ	n^2	$P_{1.2}$	$P''_{1.2}$	P_2	P''_2	μ
0.8821	2.272	2.2413	26.712	26.264	37.5	33.6	0.48×10^{-18} e. s. E.

139. Albert Wassermann: Übertragung von peroxydisch gebundenem Sauerstoff auf Schwefelwasserstoff durch Eisen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 18. März 1932.)

Es ist bekannt, daß Schwefelwasserstoff durch Hydroperoxyd dehydriert wird¹⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch in hohem Maße von der Anwesenheit von Katalysatoren abhängig. Während in gewöhnlichem destillierten Wasser in 15 Min. ein Umsatz von 70% erfolgt, sind in dieser Zeit nach sorgfältiger Reinigung (Ausfrieren) nur 12% des Hydroperoxyds dehydriert worden. Zugabe von Eisen in Form von Ferrichlorid bewirkt eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch Hämin ist wirksam.

Je 51 mg H_2S + 174 mg NaCl in 37 ccm Wasser wurden mit 400 ccm Luft bei 13° geschüttelt. (1) mit 1.7 mg Fe (Ferrichlorid), (2) mit 124 mg H_2O_2 , (3) mit 1.7 mg Fe + 124 mg H_2O_2 .

Zeit (Min.)	mg H_2S verbraucht		mg H_2O_2 verbraucht		mg S entstanden		mg H_2SO_4 entstanden		
	(1) ^{a)}	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
15	0.0	6.0	51	10	85	4	44	5	33

51 mg H_2S + 174 mg NaCl in 36 ccm H_2O wurden mit 400 ccm Luft bei 13° geschüttelt. (1) mit 1 mg Hämin, gelöst in 1 ccm $m/50$ sek.-Phosphat, (2) mit 124 mg H_2O_2 + 1 ccm $m/50$ -sek.-Phosphat, (3) mit 124 mg H_2O_2 + 1 mg Hämin in 1 ccm $m/50$ -sek.-Phosphat^{b)}.

Zeit (Min.)	$ccm H_2S$ ^{c)} + $ccm O_2$ verbraucht (13° , 745 mm)		
	(1)	(2)	(3)
45	1.5	2.2	8

Ebenso wie Hämin ist auch das Enzym Peroxydase eine Eisen-Porphyrin-Verbindung^{d)}. Die H_2S -Hemmung der enzymatischen Wirksamkeit

¹⁾ A. Classen u. E. Bauer, B. 16, 1062 [1883]. Über die Oxydation organischer Sulphydrylverbindungen durch H_2O_2 vergl. A. Schöberl, Ztschr. physiol. Chem. 201, 167 [1931], Verhdl. medizin.-physikal. Ges. Würzburg 58, Heft 1, S. 57 [1931].

²⁾ vergl. H. A. Krebs, Biochem. Ztschr. 204, 340, 343 [1929].

³⁾ Die katalatische H_2O_2 -Zersetzung durch das Hämin braucht unter den Bedingungen der Versuche nicht berücksichtigt zu werden; vergl. R. Kuhn u. L. Brann, B. 59, 2370 [1926], L. Brann, Dissertat., München 1928.

⁴⁾ Der Partialdruck des H_2S entspricht einem Volumen von 26 ccm.

⁵⁾ R. Kuhn, D. B. Hand u. M. Florkin, Ztschr. physiol. Chem. 201, 255 (1931).

beweist jedoch, daß hier, im Gegensatz zum Eisen-Ion und Hämin, keine peroxydatische Sauerstoff-Übertragung auf Schwefelwasserstoff erfolgt.

Es wird besonders im Hinblick auf die Theorie der Radikalketten in Lösung⁶⁾ zu untersuchen sein, ob bei der O_2^- - und H_2O_2 -Aktivierung mit H_2S als Acceptor verschiedene Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit dieselbe Abstufung zeigen.

140. James Kenner: Zur Theorie der Oxydationsprozesse; Bemerkungen zu der Abhandlung von F. Haber und R. Willstätter: „Unpaarigkeit und Radikalketten im Reaktionsmechanismus organischer und enzymatischer Vorgänge“.

(Eingegangen am 27. Februar 1932.)

Die Abhandlung der HHrn. Haber und Willstätter¹⁾ gibt mir Veranlassung, Ansichten zu äußern, zu denen ich vor einiger Zeit gelangt bin, die sich aber wesentlich von denen der HHrn. Haber und Willstätter unterscheiden.

Sie schreiben: „Die Fälle, die wir im folgenden behandeln, sind alle auf dasselbe Schema gebracht, demzufolge der Kontaktstoff (Enzym) monovalent reduziert wird (Übergang von [Ferri] in [Ferro]), während das Substrat monovalent oxydiert wird“, und sie stützen sich auf den Ferri-Zustand des Eisens im Hämin. Aber selbst wenn die hierüber unlängst gehegten Bedenken²⁾ als endgültig beseitigt gelten sollen, so zeigt schon die Tatsache, daß, wie sie auch betonen, und wie sehr klar aus der Untersuchung von R. Kuhn und L. Braun³⁾ hervorgeht, die Peroxydasen nicht als Katalase zu funktionieren vermögen, daß das betreffende Schema sehr gewichtige Umstände außer acht läßt. Meines Erachtens wissen wir eben zu wenig über die Natur der Enzyme als daß ein neues Prinzip in der organischen Chemie auf ihr Verhalten begründet werden könnte, und ich glaube, es wäre vorteilhafter, die im Betracht kommenden Vorgänge vom rein chemischen Standpunkt aus zu untersuchen, um eventuell vielleicht daraus Schlüsse auf das Wesen der Enzym-Gebilde und ihrer Wirkungsweise zu ziehen. Denn die enzymatischen Reaktionen müssen den allgemeinen chemischen Prinzipien gehorchen.

Betrachtet man nun die bekannte Umwandlung von Diazonium-Ionen in Kohlenwasserstoffe durch Alkohol, so wird offenbar dem Kation ein Wasserstoffkern mit zwei Elektronen von einem Molekül Alkohol

⁶⁾ F. Haber, Naturwiss. **19**, 450 [1931]; J. Franck u. F. Haber, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wissenschaft. **1931**, 250; F. Haber u. R. Willstätter, B. **64**, 2844 [1931]; vergl. auch H. Kauffmann, B. **65**, 179 [1932].

¹⁾ B. **64**, 2844 [1931]. ²⁾ vergl. B. **60**, 2622 [1927]. ³⁾ B. **59**, 2370 [1926].