

6-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmolz die Verbindung bei 191.5—192° (korr.), Lit. 182—183° (!).

*p, p'*-Acetamino-dimethylamino-azobenzol: Nach W. A. Jacobs und M. Heidelberger<sup>18)</sup> durch Kuppeln von diazotiertem *p*-Amino-acetanilid mit Dimethylanilin hergestellt und 6-mal abwechselnd aus Xylol und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 226—227° (korr.), Lit. 226—227°.

*p*-Azobenzol-trimethylammoniumjodid: Nach D. Vorländer und E. Mumme<sup>19)</sup>, durch 3-stdg. Erhitzen von Azobenzol in Methyljodid. Das Reaktionsprodukt wird 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 185.6—186.0° (korr.), Lit. 185°.

*p, p'*-Acetamino-azobenzol-trimethylammoniumjodid: 1 g Azobenzol wird mit 3 ccm Methyljodid 3 Stdn. in der Wasserbadkanone erhitzt; die Umsetzung ist nach dieser Zeit keineswegs eine vollständige. Der Eindunstrückstand wird mit Wasser aufgenommen und das klare Filtrat soweit eingengt, bis Krystallisation eintritt. Dann wird noch ein zweites Mal aus Wasser umkrystallisiert. Schöne gelbbraune Krystalle. Ausb. 0.19 g. Schmp. 197° (korr.).

3.876 mg Sbst.: 1.66 mg H<sub>2</sub>O, 6.74 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>J. Ber. C 48.10, H 4.99. Gef. C 47.54, H 4.80.

Meinem Freunde und Kollegen M. Pestemer bin ich für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## 211. Alfons Krause und Alfred Sobota: Magnesiumhydroxyd als Verstärker der peroxydativen Eigenschaften des amorphen EisenIII-hydroxyd-Katalysators. Die Geschwindigkeit der Ameisensäure-Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 20°. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XLIII. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 16. Mai 1938.)

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, hat das röntgenographisch amorphe EisenIII-hydroxyd (Orthoferrihydroxyd) sowohl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-zersetzende Eigenschaften als auch die Fähigkeit, den Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds auf verschiedene Acceptoren zu übertragen. In seiner Eigenschaft als Red-Ox-Katalysator vermittelt es z. B. die Oxydation der Ameisensäure sowie anderer aliphatischer Säuren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indem diese schon bei Zimmertemperatur, und zwar in beliebigen Mengen, zu CO<sub>2</sub> verbrannt werden können<sup>2)</sup>. Im Laufe weiterer Untersuchungen fanden wir, daß manche Fremdhydroxyde die katalysatorischen Eigenschaften des Orthohydroxyds bedeutend verstärkten. So bewirkte die Zugabe von etwas Kupferhydroxyd oder Kupferoxyd zum Orthohydroxyd eine deutliche Beschleunigung der Ameisensäure-Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wir werden über diese, mit J. Rajewski ausgeführten Versuche gesondert und an anderer Stelle berichten. Abgesehen von Kupferhydroxyd war jedoch der Einfluß anderer, mechanisch beigemengter

<sup>18)</sup> Journ. biol. Chem. **21**, 122 [1915].

<sup>19)</sup> B. **36**, 1486 [1903].

<sup>1)</sup> XLII. Mitteil. vergl. A. Krause, F. Kocpczyński u. J. Rajewski, B. **71**, 1229 [1938].

<sup>2)</sup> A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937].

Hydroxyde und Oxyde äußerst schwach oder gar negativ. Es wurde z. B. beobachtet, daß eine gewöhnliche lufttrockne Mischung von Orthoferrihydroxyd +  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  keine bessere Wirkung hervorrief als reines Orthoferrihydroxyd. Um so überraschender war daher die Feststellung, daß gemeinsam ausgefällte Mischhydroxyde des FeIII und Mg Katalysatoren von außerordentlicher peroxydativer Wirksamkeit lieferten.

Zur Herstellung dieser Mischkatalysatoren wurde folgendermaßen verfahren: Eine wäßrige Lösung, die in 100 ccm Wasser 5 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in wechselnden, aber bestimmten Mengen enthielt, wurde mit 15 ccm einer 25-proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung versetzt und 5 Min. gerührt. Der filtrierte Hydroxyd-Niederschlag wurde bis zur  $\text{NH}_3$ -,  $\text{Cl}'$ - und  $\text{SO}_4''$ -Freiheit gewaschen, was ungefähr 20—30 Stdn. dauerte. Nach dem Lufttrocknen zerrieben wir die Präparate im Achatmörser und bestimmten den Fe- und Mg-Gehalt. Tafel 1 enthält nähere Angaben über Fällungsbedingungen und die Zusammensetzung der Präparate.

Tafel 1. Das System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /Orthoferrihydroxyd.

Nr. des Präparats	Mol. Mischungsverhältnis $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} :$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Alkalität nach Fällung (20°)	Die lufttrocknen Mischhydroxyde				Röntgenograph. Befund
			% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{MgO}$	% $\text{H}_2\text{O}$ (Diff.)	Fe: Mg	
I	1 : $\frac{1}{6}$	0.98-n. $\text{NH}_3$	73.3	2.1	24.6	1:0.06	amorph
II	1 : $\frac{1}{4}$	0.90-n. $\text{NH}_3$	67.6	3.8	28.6	1:0.11	amorph
III	1 : $\frac{1}{2}$	0.84-n. $\text{NH}_3$	61.6	8.3	30.1	1:0.27	amorph
IV	1 : 1	0.81-n. $\text{NH}_3$	48.3	17.2	34.5	1:0.71	praktisch amorph (zwei kaum wahrnehmbare Linien, die wahrscheinlich dem Mg-Ferrit angehören)
V	1 : 5	0.02-n. $\text{NaOH}$	—	—	43.8	1:5	Mg-Ferrit-Diagramm
VI	1 : 20	0.10-n. $\text{NaOH}$	—	—	42.8	1:20	Mg(OH) <sub>2</sub> -Diagramm

Anm. zu Tafel 1. Reines Orthoferrihydroxyd enthält lufttrocken rund 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und ist röntgenographisch amorph. Präparate I bis IV wurden mit Ammoniak, Präparate V u. VI mit  $\text{NaOH}$  gefällt und im Vakuumexsiccator über Ätznatron getrocknet. Präparate V u. VI nach Versuchen von M. Rychlewska, Röntgenaufnahmen von Z. Ernst im hiesigen Institut.

Die Prüfung unserer neuen Mischkatalysatoren in bezug auf ihre peroxydative Wirkung geschah mit Hilfe der bereits erprobten  $\text{HCOOH}$ -Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Zwecks näherer Einzelheiten betreffend Ausführung dieser Versuche sei auf die XXXI. Mitteilung<sup>2)</sup> verwiesen. Wir möchten hier nur kurz bemerken, daß nach Zugabe des festen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Mg-Hydroxyds und Umschwenken des Reaktionsgemisches dasselbe ruhig bis zu Ende des Versuches im Thermostaten bei 20° stehengelassen wurde.

Die in bestimmten Zeitabständen entnommenen 10-ccm-Proben wurden mit  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{NaOH}$  und Phenolphthalein als Indicator titriert. Die Ergebnisse finden sich in Tafel 2.

Tafel 2. 150 ccm etwa  $n_{10}$ -HCOOH + 150 ccm etwa 0.6-proz.  $H_2O_2$  + 0.4 g Magnesium-Ferrihydroxyd als Katalysator.

Nr. I, II, III, IV sind lufttrockene Mischhydroxyde mit verschiedenem  $Mg(OH)_2$ -Gehalt (ber. auf MgO).  
 $t = 20^\circ$ ; 10 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n_{50}$ -NaOH.

Zeit	Reines Orthohydroxyd		I (mit 2.1% MgO)		II (mit 3.8% MgO)		III (mit 8.3% MgO)		IV (mit 17.2% MgO)						
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption					
$a_0 \rightarrow$	24.53	K. $10^3$	24.45	24.55	K. $10^3$	24.75	24.69	K. $10^3$	24.95	24.60	K. $10^3$	24.65	24.80	K. $10^3$	24.83
50'	22.24	—	23.95	21.25	2.29	24.10	21.23	2.35	24.23	19.95	—	23.20	17.18	—	22.20
100'	21.08	1.24	23.86	18.78	2.30	24.03	19.05	2.13	24.05	16.10	3.35	23.15	13.85	3.99	22.03
150'	19.58	1.23	23.63	15.94	2.56	23.96	15.53	2.66	23.92	13.80	3.14	23.09	11.25	3.74	21.93
200'	18.18	1.22	23.43	14.50	2.28	23.70	13.27	2.66	23.73	11.80	3.02	23.00	9.35	3.51	21.88
250'	17.13	1.19	23.38	12.55	2.37	23.73	12.78	2.26	23.68	8.59	3.48	22.95	7.25	3.44	21.58
350'	13.80	1.34	23.35	7.95	—	23.55	7.79	—	23.35	5.25	—	22.68	5.18	—	20.90
24 Stdn.	0.19	—	23.23	0.19	—	23.30	0.24	—	22.88	0.22	—	22.03	0.12	—	19.83

Ann. zu Tafel 2. Die Zugabe des Katalysators erfolgte nach Entnahme der ersten 10-ccm-Probe  $a_0$ , d. h. zu einem Gesamtvolumen von 290 ccm. — Die aus HCOOH +  $H_2O_2$  bestehende Blindprobe blieb während der Versuchsdauer unverändert. — Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten K geschah unter Berücksichtigung der Sorptionswerte.

Im Vergleich mit reinem Orthohydroxyd beschleunigen die magnesiumhaltigen Eisenhydroxyde die Oxydationsgeschwindigkeit ganz bedeutend, worüber die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten Aufschluß geben. Diese wurden nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnet. Mit wachsendem  $Mg(OH)_2$ -Gehalt im EisenIII-hydroxyd bemerkt man eine deutliche Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit. Es genügen aber schon 2.1% MgO [= 3.0%  $Mg(OH)_2$ ], um die katalysatorischen Fähigkeiten des amorphen Orthoferrihydroxyds beträchtlich zu steigern. Es ist zu erwarten, daß ein bestimmter optimaler  $Mg(OH)_2$ -Gehalt am günstigsten ist.

Im Anschluß an diese Versuche untersuchten wir auch den  $H_2O_2$ -Zerfall in „neutraler“ Lösung, wobei es sich zeigte, daß die  $Mg(OH)_2$ -haltigen Präparate etwas schwächer wirkten als reines Orthoferrihydroxyd<sup>3)</sup> (Taf. 3).

Tafel 3.  $H_2O_2$ -Zersetzung durch lufttrockne Magnesium-Ferrihydroxyde. 0.4 g Substanz + 210 ccm  $H_2O_2$ -Lösung (etwa 0.3-proz.).  $t = 20^\circ$ ; 10 ccm  $H_2O_2$ -Lösung =  $a_0$  ccm  $n_{10}$ - $KMnO_4$ .

Zeit	I (mit 2.1% MgO)	II (mit 3.8% MgO)	III (mit 8.3% MgO)	IV (mit 17.2% MgO)	Reines Orthoferrihydroxyd	
					0.4 g	0.3 g
$a_0 \rightarrow$	20.28	20.20	20.04	19.98	19.95	19.50
50'	11.20	10.92	12.21	14.55	10.40	12.90
$a_0 - 50'$	9.08	9.28	7.83	5.43	9.55	6.60

Ann. zu Tafel 3. Die Blindproben blieben während der Versuchsdauer unverändert. Präparat IV ist mit 0.3 g Orthohydroxyd zu vergleichen, da beiderseits etwa die gleiche  $Fe_2O_3$ -Menge vorhanden ist; vergl. dazu Tafel 1.

<sup>3)</sup> vergl. auch A. Quartaroli, Gazz. chim. Ital. 55, 252 [1925]; die Versuchsmethodik siehe bei A. Krause u. D. Kaniowska, B. 69, 1982 [1936].

Diese Ergebnisse sind deshalb von Bedeutung, da sie den Zusammenhang zwischen katalytischen und peroxydativen Eigenschaften des neuen anorganischen „Mischferments“ erkennen lassen. Die Tatsache, daß bei gesteigerter Peroxydase-Wirkung der betr. Präparate ihre katalytische Wirksamkeit abnimmt, ist aus der Enzymchemie bekannt<sup>4)</sup>, so daß hier also eine weitere Analogie zwischen wahren Enzymen und anorganischen Fermenten zu verzeichnen ist. Wir haben übrigens ein ganz ähnliches Verhalten auch beim KupferII-hydroxyd bezüglich seiner katalytischen und peroxydativen Eigenschaften neuerdings festgestellt<sup>1)</sup>.

Daraus glauben wir entnehmen zu können, daß für das Zustandekommen der katalytischen (peroxydativen) Oxydationsreaktion ein gewisser Rhythmus notwendig ist, der auf einer angemessenen Beteiligung und Verkettung der einzelnen Teilvorgänge beruht. Andernfalls hat der betr. Katalysator keine Überträger Eigenschaften, was z. B. beim  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{MnO}_2$  der Fall ist<sup>5)</sup>, welche deshalb keine Ameisensäure-Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirken, weil sie die Wasserstoffperoxydlösung allzu schnell zersetzen.

Welches sind nun die näheren Gründe für die erhöhte peroxydative Befähigung der  $\text{Mg(OH)}_2$ -haltigen EisenIII-hydroxyde? Zunächst überzeugten wir uns, daß  $\text{Mg}^{++}$ -Ionen keinen Einfluß in diesem System ausüben (Tafel 4).

Tafel 4. Verhalten von  $\text{Mg}^{++}$  und festem  $\text{Mg(OH)}_2$  im System  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ . 150 ccm etwa  $n_{10}$ -HCOOH + 150 ccm etwa 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0.2 g  $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oder 0.2 g  $\text{Mg(OH)}_2$ .  $t = 20^\circ$ ; 10 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Zeit	Mit Mg-Nitrat		Mit Mg-Hydroxyd	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$ .....	23.45	23.55	23.48	23.45
50' .....	23.45	23.53	23.23	23.40
300' .....	23.43	23.58	23.30	23.15
24 Stdn. ....	23.43	23.53	23.05	23.03

Anm. zu Tafel 4.  $\text{Mg(OH)}_2$  wurde aus  $\text{MgSO}_4$ -Lösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt und im Exsiccator über Ätznatron getrocknet. Mit NaOH gefälltes  $\text{Mg(OH)}_2$  verhielt sich ganz ähnlich. — Wir verwendeten für die Herstellung unserer Präparate, falls nicht anders vermerkt, Mercks reinste Chemikalien.

Die Wirkungsweise unseres neuen Katalysators gehört also unbedingt in das Gebiet der heterogenen Katalyse, und zwar gilt das in bezug auf beide Komponenten. Die „Heterogenität“ des EisenIII-hydroxyd-Katalysators wurde bereits in der XXXI.<sup>2)</sup>, XXXIII.<sup>3)</sup> und XLI.<sup>7)</sup> Mitteilung ausführlich behandelt. Was das Magnesiumhydroxyd anbetrifft, so stellten wir fest, daß seine Verstärkerwirkung ebenfalls an den festen Zustand gebunden ist. Sie geht verloren, wenn unter dem Einfluß einer genügend sauren Außenlösung das  $\text{Mg(OH)}_2$  aus dem Bodenkörper herausgelöst wird. Unsere lufttrocknen Mischhydroxyde erwiesen sich in dem untersuchten Milieu als recht

4) R. Kuhn, vergl. Th. Bersin, „Kurzes Lehrbuch d. Enzymologie“, Leipzig 1938, S. 6.

5) Nach Versuchen von F. Kopczyński u. J. Rajewski im hiesigen Institut.

6) A. Krause u. Z. Jankowski, B. 70, 1744 [1937].

7) A. Krause, Z. Ałaszewska u. Z. Jankowski, B. 71, 1033 [1938].

stabil, indem die Präparate II und I (mit 3.8% bzw. 2.1% MgO) im Reaktionsgemisch von 100 ccm  $n_{10}$ -HCOOH + 100 ccm 0.6-proz.  $H_2O_2$  und 350 Min. langer Einwirkungsdauer bei 20° keine Mg-Ionen im Ultrafiltrat erkennen ließen<sup>8)</sup>. Aber auch im festen Zustand ist  $Mg(OH)_2$  an sich noch kein Katalysator, auch dann nicht, wenn man es mechanisch mit dem Orthoferrihydroxyd vermischt, worauf wir übrigens eingangs hingewiesen hatten. Die positive Verstärkerrolle, die das in den Gemeinschaftsfällungen vorhandene  $Mg(OH)_2$  spielt, hängt vielmehr mit den individuellen Eigenschaften des Systems  $Mg(OH)_2$ /Orthoferrihydroxyd aufs engste zusammen, dessen Untersuchung wir uns nunmehr zuwandten. Man vergleiche hierzu die Angaben in Tafel 1. Wichtig war die Feststellung, daß die als Katalysatoren in Frage kommenden Mischhydroxyde amorphe Struktur hatten. Fällungen, welche 8.3% MgO [= 12.0%  $Mg(OH)_2$ ] enthielten, waren röntgenographisch amorph, während mechanische Mischungen gleicher Zusammensetzung schwache, aber deutliche Interferenzen des  $Mg(OH)_2$  zeigten, da dasselbe als solches bekanntlich gut kristallisiert. Die Gemeinschaftsfällungen verdanken ihren amorphen Zustand der Amorphie des in ihnen vorhandenen Magnesiumhydroxyds, was entweder in der Zerstörung des  $Mg(OH)_2$ -Gitters, oder auch in der feinen Zerteilung des in „*statu nascendi*“ gefällten Magnesiumhydroxyds seinen Grund hat. Das amorphe Orthoferrihydroxyd, auf welchem das gefällte Magnesiumhydroxyd sozusagen „fixiert“ wird, kann hier auch als Schutzkolloid auftreten. Jedenfalls wird das  $Mg(OH)_2$  in das EisenIII-hydroxyd eingebaut oder auch umgekehrt. Es ist merkwürdig, daß sogar das Mischhydroxyd mit 17.2% MgO [= 24.9%  $Mg(OH)_2$ ] noch immer ein praktisch amorphes Röntgenogramm zeigt. Dieser „hochamorphe“ Zustand ist zweifellos als ein sehr aktiver Zwischenzustand auf dem Wege zur Magnesiumferrit-Bildung zu betrachten. Das wurde daran erkannt, daß Gemeinschaftsfällungen, die Magnesiumhydroxyd in genügendem Überschuß enthielten, ein deutliches Diagramm des Magnesiumferrits ergaben (Tafel 1).

Unseres Erachtens reicht jedoch die sonst übliche aber wenig überzeugende und rein formale Erklärung, der aktive Zwischenzustand sei für die erhöhte katalytische Wirksamkeit verantwortlich zu machen, nicht aus. Denn es gibt amorphe Zustände, die weniger aktiv sein können als kristalline Körper, da sie nicht im Besitz der erforderlichen Wirkgruppen sind<sup>9)</sup>. Man muß vielmehr in solchen Fällen die Konstitution des festen Körpers kennen, welche im vorliegenden Fall etwa folgendermaßen zu deuten ist: Nach den Röntgenuntersuchungen zu urteilen, sind die Mischhydroxyde durch eine weitgehende Zerteilung ausgezeichnet, was übrigens auch durch Peptisationsversuche<sup>10)</sup> bestätigt wurde. Die Zerteilung kann offenbar bis in die Einzelmoleküle der beiden Komponenten gehen, da zwischen den reaktionsfähigen Wasserstoffen (bzw. OH-Wirkgruppen) der EisenIII-

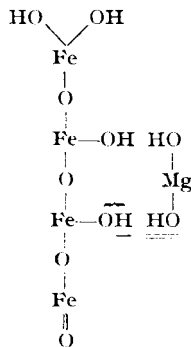
<sup>8)</sup> Präparate III u. IV ließen unter gleichen Versuchsbedingungen  $Mg^{++}$ -Ionen in der Außenflüssigkeit erkennen. Geprüft wurde mit Natriumphosphat sowie mit Hilfe der Tüpfelprobe bei Anwesenheit von Jod und KOH.

<sup>9)</sup> A. Krause, A. Szeliga u. H. Szczekocki, B. 70, 1973 [1937].

<sup>10)</sup> In der Tat waren zerpulverte Trockengele des  $Mg(OH)_2$ -haltigen Ferrihydroxyds besser peptisierbar als reines Orthoferrihydroxyd. Es wurden 0.1500 g Trockengel mit 300 ccm 0.3-n. HCOOH versetzt, gut vermischt und 6 Stdn. im Thermostaten bei 20° stehengelassen. Die trüben Sole enthielten 0.028 g (m) bzw. 0.016 g (n) im Liter. (m) bezieht sich auf ein Mischhydroxyd mit 2.1% MgO, (n) auf reines Orthoferrihydroxyd.

hydroxyd-Moleküle und den alkalischen OH-Gruppen der  $Mg(OH)_2$ -Moleküle sicher Anziehungskräfte vorhanden sind. Dadurch wird eine gründliche Durchmischung beider Molekülarten ermöglicht, etwa derart, daß in die Nähe eines  $Mg(OH)_2$ -Moleküls ein oder mehrere Orthoferrihydroxyd-Moleküle gelangen, ohne daß jedoch zunächst eine Substituierung der erwähnten reaktionsfähigen Wasserstoffe durch Mg eintritt. Die Moleküle nehmen aber im Hinblick auf die später stattfindende Magnesiumferrit-Reaktion eine schon vorbereitete Stellung ein, was von höchster Bedeutung für das katalytische Geschehen ist und strukturell in Formel I veranschaulicht ist.

Der hochaktive Zustand ist also dadurch gekennzeichnet, daß infolge Eindringens der  $Mg(OH)_2$ -Moleküle das ziemlich dichte Gefüge<sup>11)</sup> der beisammen liegenden Orthohydroxymoleküle gelockert und somit die innere Oberfläche des festen Eisenhydroxyds erheblich vergrößert wird. Demzufolge werden aktive Stellen bloßgelegt,



Formel I.

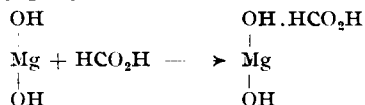
- $\overline{\text{OH}}$  = OH-Wirkgruppe
- $\underline{\text{H}}$  = ihr reaktionsfähiger Wasserstoff
- $\underline{\text{OH}}$  = alkalische OH-Gruppe des  $Mg(OH)_2$

und überdies unterliegen die schon bestehenden aktiven Wasserstoffe einer verstärkten Aktivierung, was durch die in der Nähe befindlichen  $Mg(OH)_2$ -Moleküle verursacht wird. So kommt eine Oberfläche von eigentümlicher Konstitution zustande, die infolge der bestehenden Potentialdifferenzen als „antineutral“ und „überempfindlich“ zu bezeichnen ist, da sie zugleich mit aktiven Wasserstoffen und alkalischen OH-Gruppen besetzt ist<sup>12)</sup>. Letztere „locken“ naturgemäß die in Lösung befindlichen Ameisensäuremoleküle an, so daß also ein verstärkter Transport derselben an die Oberfläche des Katalysators stattfindet, wo sie sofort durch das Orthohydroxyd bzw. durch das aus ihm entstehende Eisen-III-peroxyd „unschädlich“ gemacht (dehydriert) werden, bevor sie dazu kommen, das Magnesiumhydroxyd anzugreifen und zu neutralisieren. Folgende Gleichungen, die den Charakter einer Kette haben, bringen die geschilderten Vorgänge zum Ausdruck:

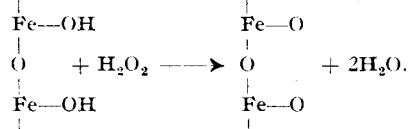
<sup>11)</sup> Das röntgenographisch amorphe Orthoferrihydroxyd hat im lufttrocknen Zustand eine große scheinbare Dichte, die bedeutend größer ist als die der gelben kristallinen Metaferrihydroxyde. A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

<sup>12)</sup> Die gleichzeitige Existenz von reaktionsfähigen Wasserstoffen und alkalischen OH-Gruppen ist nur an festen Grenzflächen möglich. Sie sind natürlich nicht mit  $H^-$  und  $OH^-$ -Ionen zu verwechseln. Letztere würden — gerade umgekehrt — zu einer schnellen Aufhebung des labilen Zustands drängen, da im Sinne der Gleichung  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$  das Gleichgewicht weit nach rechts verschoben ist. Es ist anzunehmen, daß die erwähnten aktiven Wasserstoffe und die alkalischen OH-Gruppen mehr oder weniger starke Deformationseffekte zeigen, indem sie je nach den Umständen — dem Rhythmus der Reaktion entsprechend — bald der Atombindung, bald der Ionenbindung näher stehen. Wir möchten in diesem Zusammenhang auf die Theorien von I. Langmuir und H. S. Taylor hinweisen.

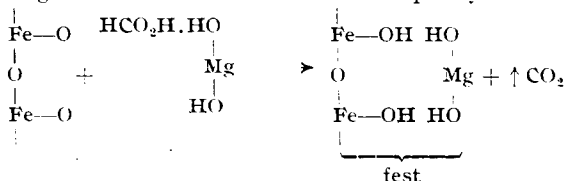
1) „Anlocken“ der HCOOH-Moleküle an die Oberfläche:



2) Dehydrierung des EisenIII-hydroxyds durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



3) Dehydrierung der Ameisensäure durch EisenIII-peroxyd.



Bei Redaktionsschluß der Arbeit wurde die unerwartete Beobachtung gemacht, daß man die Leistungsfähigkeit unseres Fe<sup>III</sup>-Mg-Mischhydroxyd-Katalysators noch weiter steigern kann, wenn man etwas KupferII-oxyd hinzufügt.

Die amphoteren Metallhydroxyde sind als anorganische Fermentmodelle und im Hinblick auf die heterogene Katalyse von außerordentlicher Bedeutung und beanspruchen in ihrer Eigenschaft als Einstoff- und Mehrstoffkatalysatoren ein neues und selbständiges Arbeitsgebiet.

## 212. Fritz Micheel und Gustav Bode: Zur Kenntnis der Schlangengifte (VI. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Münster i. W.]  
(Eingegangen am 13. Mai 1938.)

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> konnte bei der Einwirkung von Sulfit auf das Neurotoxin (*Naja tripudians*) auf Grund des Vergleiches der colorimetrisch gemessenen SH-Bildung mit der physiologischen Inaktivierung bei verschiedenem p<sub>H</sub> gezeigt werden, daß die Inaktivierung mit Sulfit wahrscheinlich ohne Bildung von Thiolgruppen vor sich geht. Damit war das Vorliegen von -S-S-Gruppen, thiolactonartigen Ringen oder Thiazolidin-Ringen in der aktiven Gruppe des die Atmung lähmenden Neurotoxins nahezu ausgeschlossen, denn, wie weiter gezeigt wurde, werden diese Atomgruppierungen durch Sulfit bei fallendem p<sub>H</sub> mit abnehmender Geschwindigkeit gespalten, während umgekehrt die Inaktivierung des Neurotoxins durch Sulfit mit abnehmendem p<sub>H</sub> bedeutend schneller vor sich geht<sup>2)</sup>. Bei der Einwirkung von Sulfit auf Neurotoxin in höheren Konzentrationen fällt ein Teil des Reaktionsproduktes als in Wasser nahezu

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: Micheel u. Bode, Naturwiss. **26**, 298 [1938].

<sup>2)</sup> s. die Kurven bei Micheel u. Bode, Naturwiss., I. c.