

394. Alfons Krause: Die Hemmung der „Katalase“- und „Peroxydase“-Wirkung des amorphen EisenIII-hydroxyds. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XLVII. Mittel.*); mitbearbeitet von Zofia Alaszewska und Alfred Sobota).

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

(Eingegangen am 5. Oktober 1938.)

Nachdem wir die „Katalase“- und „Peroxydase“-Eigenschaften des röntgenographisch amorphen Orthoferrihydroxyds erkannt hatten¹⁾, erhob sich naturgemäß die Frage, ob die Ähnlichkeit des EisenIII-hydroxyds mit den Fermenten sich auch in bezug auf gewisse Hemmungskörper äußern würde.

I) Der Einfluß der H⁺-Konzentration.

Es wurde schon früher festgestellt²⁾, daß die durch amorphes EisenIII-hydroxyd hervorgerufene H₂O₂-Zersetzung durch H⁺-Ionen verlangsamt wird, da diese die in den OH-Wirkgruppen der Ferrihydroxydmoleküle vorhandenen reaktionsfähigen Wasserstoffe inaktivieren³⁾.

Aus demselben Grunde ist es auch verständlich, daß die katalysierte Oxydation der Ameisensäure und Essigsäure⁴⁾ mit H₂O₂ um so langsamer verläuft, je größer die Konzentration der betreffenden Säuren ist⁵⁾. Es ist

Tafel 1. Oxydation von Ameisensäure verschiedener Konzentration. 150 ccm etwa 0.06-n.—0.14-n.HCOOH + 150 ccm etwa 0.6-proz. H₂O₂ + 0.2 g Orthohydroxyd. t = 20°; 10 ccm Lösung = a₀ ccm n/50-NaOH.

Zeit	Oxydation		Sorption		Oxydation		Sorption		Oxydation		Sorption	
a ₀ →	35.78	K.10 ³	35.65	28.53	K.10 ³	28.73	25.00	K.10 ³	25.00	14.98	K.10 ³	14.73
50 Min.	34.75	—	35.28	27.38	—	24.43	23.78	—	24.62	13.63	—	14.48
100 „	33.73	0.46	35.20	26.60	0.54	28.30	22.99	0.67	24.60	12.93	1.22	14.40
150 „	32.83	0.46	35.08	25.70	0.58	28.28	22.19	0.62	24.41	11.98	1.30	14.38
200 „	32.18	0.43	35.00	24.73	0.60	28.15	21.39	0.64	24.40	11.38	1.20	14.33
250 „	31.03	0.47	34.88	23.98	0.59	28.08	20.51	0.68	24.40	10.15	1.35	14.18
400 „	27.73	—	34.70	20.63	—	28.00	—	—	—	7.95	—	14.03
24 Stdn.	5.03	—	34.70	0.95	—	27.95	0.30	—	24.36	0.23	—	14.00

Anm. zu Tafel 1. Die Zugabe des Katalysators erfolgte nach Entnahme der ersten 10-ccm-Probe a₀, d. h. zu einem Gesamtvolumen von 290 ccm. — Die aus HCOOH + H₂O₂ bestehenden Blindproben blieben während der Versuchsdauer unverändert. — Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten K geschah unter Berücksichtigung der Sorptionswerte.

*) XLVI. Mittel, vergl. A. Krause u. A. Lewandowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **239**, 305 [1938].

1) Vergl. z. B. A. Krause u. A. Sobota, B. **71**, 1296 [1938] u. frühere Arbeiten.

2) A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].

3) OH⁻-Ionen dagegen beschleunigen den H₂O₂-Zerfall bedeutend; vergl. Fußnote 2.

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

5) Säuren, insbesondere starke Mineralsäuren, wirken bei entsprechend hoher Konzentration destruktiv, da sie infolge Auflösung des EisenIII-hydroxyds das feste Katalysatorgebäude zerstören, wobei die OH-Wirkgruppen der Ferrihydroxydmoleküle verschwinden. Vergl. darüber auch A. Krause, F. Koczyński u. J. Rajewski, B. **71**, 1229 [1938].

allerdings bemerkenswert, daß die absoluten Mengen oxydierter Ameisensäure in sämtlichen Fällen etwa gleich sind. Tafel 1 bringt darüber nähere Angaben.

Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf eine Reaktion erster Ordnung, womit übrigens die früheren diesbezüglichen Angaben übereinstimmen. Im Bereich der angegebenen Versuchsbedingungen stehen die Konstanten im umgekehrten Verhältnis zu den HCOOH-Anfangskonzentrationen, und es besteht annähernd die einfache Beziehung:

$$\frac{K}{K'} = \frac{C'_{\text{HCOOH}}}{C_{\text{HCOOH}}}$$

II) Die spezifische hemmende Wirkung gewisser Säuren.

Neben dem Einfluß der H⁺-Konzentration zeigen manche Säuren noch eine andere hemmende Wirkung, die mit der Natur ihres Anions zusammenhängt. Sie bilden offenbar Sorptions- oder Komplexverbindungen mit dem Orthoferrihydroxyd, dessen OH-Wirkgruppen demzufolge in nichtaktive Ol-Gruppen übergehen, so daß der Aufbau des in Frage kommenden Red-Ox-Systems nicht mehr möglich ist⁶⁾.

In der XLI. Mitteilung wurden in dieser Eigenschaft die phosphorige Säure und die Orthophosphorsäure beschrieben, deren Zugabe zum Reaktionsgemisch die H₂O₂-Zersetzung verhinderte und auch die Oxydation der Ameisensäure nicht zuließ⁷⁾. Wir fanden, daß ebenso die Schwefelsäure in diesen Systemen stark hemmend wirkte, während Salpetersäure nur schwache Hemmung hervorrief.

Tafel 2. Verhalten von Schwefelsäure, Salpetersäure und Jod bei der Ameisensäure-Oxydation mit H₂O₂. 150 ccm etwa *n*/₁₀-HCOOH + 150 ccm etwa 0.6-proz. H₂O₂ + Orthoferrihydroxyd. *t* = 20°; 10 ccm Lösung = *a*₀ ccm *n*/₅₀-NaOH.

Zeit	Mit 0.2 g Orthohydroxyd				Mit 0.4 g Orthohydroxyd		
	+ 10 ccm etwa 0.25- <i>n</i> . H ₂ SO ₄		+ 10 ccm etwa 0.25- <i>n</i> . HNO ₃		Oxydation ohne Hemmungskörper	Oxydation	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption		+ 5 ccm 0.01- <i>n</i> . Jod	ohne Jod
<i>a</i> ₀ →	24.72	24.77	24.14	24.08	28.53	21.58	21.63
0 Min.	27.73	27.76	28.63	28.84		28.53	
200 „	27.18	27.41	26.03	28.37	24.73	18.25	15.20
350 „	27.20	27.37	22.91	28.35	21.53	15.38	10.90
24 Stdn.	27.15	27.33	5.60	28.30	0.95	4.35	0.38

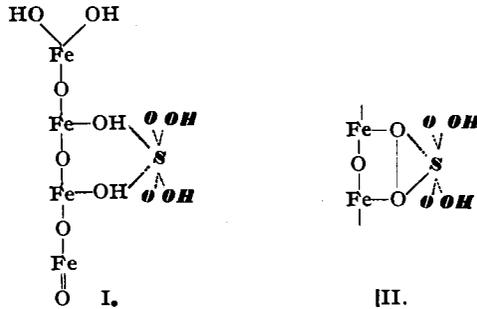
Anm. zu Tafel 2. Die Zugabe der Hemmungskörper erfolgte nach Bestimmung der HCOOH-Anfangskonzentration, zu der mit dem Doppelpfeil → gekennzeichneten Zeit. Darauf wurde abermals die Säurekonzentration ermittelt und dann lufttrocknes Orthoferrihydroxyd hinzugefügt.

Die Bildung einer Komplexverbindung zwischen Orthoferrihydroxyd und H₂SO₄ ist offenbar damit in Zusammenhang zu bringen, daß der Schwefel

⁶⁾ Einzelheiten darüber vergl. Fußnote 4 sowie A. Krause u. M. Gawrychowa, B. 70, 439 [1937].

⁷⁾ A. Krause u. Mitarbb., B. 71, 1033 [1938].

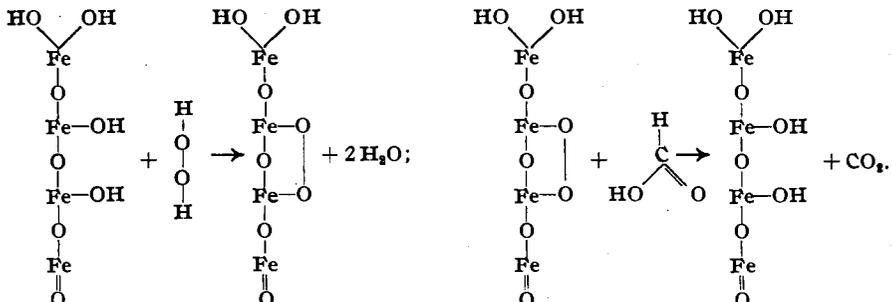
als Zentralatom koordinativ sechswertig sein kann (Formel I). Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß der Hemmungskörper auch mit dem EisenIII-peroxyd Komplexe bildet, das im Verlauf der katalytischen Umsetzungen entsteht und ein wichtiges Kettenglied des geschilderten Red-Ox-Systems bildet?) (Formel II).



Ganz ähnlich ist in strukturchemischer Beziehung die hemmende Wirkung von H_3PO_3 und H_3PO_4 zu erklären. Jedenfalls ist aus den obigen Formelbildern ersichtlich, daß die aktiven Reaktionsglieder (d. h. die „aktiven Stellen“) bei derartigen „Blockierungen“ paralytisiert werden und daher nicht in stande sind, die erforderliche Hydrierungs- und Dehydrierungsarbeit zu leisten, wodurch der für die Katalase- und Peroxydase-Wirkung notwendige Kettenmechanismus⁸⁾ abgebrochen wird.

Wir möchten gelegentlich dieser Untersuchungen noch auf eins hinweisen. Trotz der durch H_2SO_4 gehemmten Ameisensäure-Oxydation zeigt die Außenlösung eine deutliche Reaktion mit Rhodanammonium. Damit ist erneut bewiesen, daß die Wirkungsweise des Orthoferrihydroxyd-Katalysators (Tafel 1 u. 2) in das Gebiet der heterogenen Katalyse gehört⁷⁾. Man bemerkt ferner, daß Ferri-Ionen im System $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ nicht nur wirkungslos sind, sondern daß auch die von verschiedener Seite⁹⁾ angenommene Reaktion: $2\text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{++} + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ nicht stattfindet. Wenn Ferro-Ionen entstanden, so müßte sowohl die H_2O_2 -Zersetzung als auch die Ameisensäure-Oxydation deutlich einsetzen, was jedoch nicht der Fall ist.

⁸⁾ Der Kettenmechanismus der HCOOH -Oxydation kann durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden:



⁹⁾ H. Wieland u. E. Stein, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **236**, 361 [1938]; A. Simon u. Mitarbb., *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **230**, 219 [1936].

III) Giftwirkungen von Arsenverbindungen.

Wie die hemmende Wirkung von H_2SO_4 , H_3PO_3 und H_3PO_4 , so ist auch die „Giftwirkung“ der Arsenverbindungen zu verstehen. Die komplexchemische Tendenz der Reaktionspartner (Arsenverbindung und Orthoferrihydroxyd) sowie ihre gegenseitige Sorption ist sicher groß. Besonders betrifft das die Verbindungen des dreiwertigen Arsens, was übrigens schon von anderen Untersuchungen her bekannt ist¹⁰⁾. Die Giftwirkung war um so stärker, je größer die Konzentration der Arsenverbindung gewählt wurde. Ferner ist hervorzuheben, daß Verbindungen des fünfwertigen Arsens die

Tafel 3. Hemmung der Ameisensäure-Oxydation durch Arsenverbindungen. 150 ccm etwa $n_{/10}\text{-HCOOH}$ + 150 ccm etwa 0.6-proz. H_2O_2 + 0.2 g Orthohydroxyd. $t = 20^\circ$; 10 ccm Lösung = a_0 ccm $n_{/50}\text{-NaOH}$.

Zeit	+ 10 ccm $m_{/50}\text{-As}_2\text{O}_3$		+ 5 ccm $m_{/200}\text{-As}_2\text{O}_3$		+ 10 ccm $m_{/20}\text{-KH}_2\text{AsO}_4$		Vergleichsprobe ohne Hemmungskörper	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$	21.82	21.82	21.84	21.84	22.10	22.18	22.40	22.30
0 Min.	21.60	21.60	21.64	21.66				
200 „	20.91	20.88	18.86	20.90	20.48	21.14	18.52	21.51
350 „	20.30	20.79	17.07	20.85	20.18	20.96	15.42	21.47
22 Stdn.	17.80	20.32	7.70	20.80	20.01	20.46	0.20	21.40

Tafel 4. H_2O_2 -Zersetzung durch lufttrocknes Orthoferrihydroxyd in Gegenwart verschiedener Hemmungskörper. 0.2 g Substanz + 220 ccm H_2O_2 -Lösung (etwa 0.3-proz.). $t = 20^\circ$; 10 ccm H_2O_2 -Lösung = a_0 ccm $n_{/10}\text{-KMnO}_4$.

Zeit	Orthohydroxyd allein	+ 0.025 g Jod	+ 10 ccm 0.02- $n\text{-H}_2\text{SO}_4$	+ 10 ccm 0.02- $n\text{-HNO}_3$	+ 0.005 g As_2O_3	+ 0.1 g As_2O_3	ausgewaschen von As_2O_3
$a_0 \rightarrow$	19.55	19.40	19.72	19.75	20.15	20.10	20.18
nach 100 Min.	8.50	8.50	14.15	9.35	14.30	17.98	19.14
Differenz $a_0 - 100$ Min.	11.05	10.90	5.57	10.40	5.85	2.12	1.04

Zeit	+ 0.25 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+ 0.5 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+ CO	+ 0.25 g KCN	+ 0.25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	+ 0.25 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.25 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
$a_0 \rightarrow$	20.15	20.15	20.10	20.20	20.20	20.20	20.10
nach 100 Min.	14.30	14.75	9.39	6.06	13.18	12.99	10.89
Differenz $a_0 - 100$ Min.	5.85	5.40	10.71	14.14	7.02	7.21	9.21

Anm. zu Tafel 4. Die gelösten Hemmungskörper wurden zu H_2O_2 so hinzugefügt, daß in jedem Falle das Gesamtvolumen 220 ccm betrug. Nach Zugabe von Orthoferrihydroxyd wurde weiter nach Fußnote 3 verfahren. — Fast sämtliche in der obigen Tafel angegebenen Versuche wurden gemeinsam mit A. Polański ausgeführt.

¹⁰⁾ Vergl. z. B. W. Biltz, B. 37, 3138 [1904].

Katalase-Wirkung nicht so stark hemmen wie $As_2O_3^{11)}$ (Tafel 3 u. 4). Bei der Gelegenheit stellten wir auch fest, daß letzteres irreversibel inaktiviert. Selbst langes und gründliches Auswaschen des Ferrihydroxyds hilft nicht viel, da offenbar die Arsenige Säure schwer entfernbar ist¹²⁾. In anderen Fällen hingegen (z. B. bei Verwendung von Glycerin) zeigt das ausgewaschene Gel seine volle Aktivität, wie aus den Untersuchungen von Krause und Niklewski hervorgeht¹²⁾.

IV) Unterschiede zwischen Katalase- und Peroxydase-Wirkung des EisenIII-hydroxyds.

Allgemein betrachtet, scheint aber die Katalase-Wirkung des Orthoferrihydroxyds nicht so leicht „vergiftbar“ zu sein wie seine peroxydative Wirkung. So wird der H_2O_2 -Zerfall z. B. durch Jod und KCN nicht gehemmt. (Tafel 4.) Letzteres beschleunigt die Reaktion sogar etwas, was wohl darin seinen Grund hat, daß die Lösung infolge Hydrolyse des KCN stark alkalisch wird. Die durch OH^- -Ionen hervorgerufene Aktivierung ist offenbar stärker als die durch Cyanid bewirkte Hemmung. Dagegen ist die peroxydative Ameisensäure-Oxydation auf Jod¹³⁾ und Blausäure empfindlich, weswegen sich diese Reaktion speziell gut zur Prüfung von Hemmungsstoffen eignet. Diese subtilen, aber deutlichen Unterschiede zwischen den beiden anorganischen Redoxasen beruhen nach unserem Dafürhalten auf folgendem: Im Verlauf der katalytischen Reaktionen entsteht bekanntlich EisenIII-peroxyd. Wenn nur das EisenIII-peroxyd (und nicht EisenIII-hydroxyd) durch Hemmungskörper „blockiert“ wird (Formel II, S. 2394), so ist es zwar noch einer hydrolytischen Spaltung und Sauerstoffabgabe fähig, doch vermag es nicht dehydrierend auf organische Substrate zu wirken. In solchem Zustand ist der Katalysator noch katalytisch tätig, aber peroxydativ unwirksam. Die Katalase-Wirkung geht erst dann verloren, wenn der Hemmungskörper sich an das EisenIII-hydroxyd anlagert und dessen Tätigkeit lahmlegt (Formel I). Dadurch, daß das Orthoferrihydroxyd normalerweise über beide [katalatische (k) und peroxydative (p)] Eigenschaften verfügt, erinnert es an das Bluthämin. Bezeichnend ist auch, daß beide anorganischen Fermente [(k) und (p)] ihre Tätigkeit derselben OH^- -Wirkgruppe verdanken.

V) Verhalten von HCN und CO.

Zur Prüfung dieser beiden Hemmungskörper wurde folgendermaßen verfahren: Die Proben mit Blausäure wurden mit einer Mischung von 150 ccm etwa $n/_{10}$ -HCOOH und 150 ccm etwa 0.6-proz. H_2O_2 angesetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. im Thermostaten bei 20° gehalten, worauf eine 10-ccm-Probe entnommen und zwecks Bestimmung der HCOOH-Anfangskonzentration mit $n/_{50}$ -NaOH und Phenolphthalein als Indicator titriert wurde. Alsdann wurden 5 bzw. 10 ccm KCN (0.1-n. und stärker) hinzugefügt und nach Vermischen erneut 10 ccm des Reaktionsgemisches zur Titration entnommen. Da für die Beurteilung der in Frage kommenden Oxydationsgeschwindigkeiten die gleiche HCOOH-Anfangskonzentration in sämtlichen Fällen erforderlich ist, so führten wir

¹¹⁾ Auch die Alterung des röntgenographisch amorphen EisenIII-hydroxyds wird durch As^{III} stärker gehemmt als durch As^V -Verbindungen. A. Krause u. B. Niklewski jun., B. 71, 423 [1938].

¹²⁾ Ähnliches fanden A. Krause u. B. Niklewski jun. (l. c.) in alkalischer Lösung, d. h. mit Na-arsenit als Hemmungskörper.

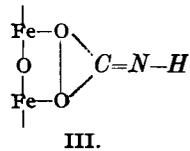
¹³⁾ Die Jodempfindlichkeit ist für gewisse Redoxasen charakteristisch.

auch Vergleichsproben aus, bei welchen statt Kaliumcyanid KOH in gleicher Menge und von gleicher Normalität zugegeben wurde, was dieselbe Konzentrationsverminderung der Ameisensäure verursachte. Die Zugabe von 0.2 g lufttrocknem und gut gepulvertem Orthohydroxyd erfolgte erst nach diesen Vorbereitungen. Das Reaktionsgemisch wurde nun durch horizontales Umschwenken gut vermischt und bis zu Ende des Versuches im Thermostaten bei 20° ruhig stehengelassen. Alle 50 Min. entnahmen wir 10 ccm-Proben und titrierten mit $n_{/50}$ -NaOH. Gleichzeitig wurden auch noch Blindversuche im Beisein von KCN bzw. KOH ohne Orthohydroxyd angesetzt. Daneben wurden Sorptionsversuche (ohne H_2O_2) ausgeführt, und zwar in Gegenwart von KCN sowie auch KOH, um die durch Orthohydroxyd sorbierte Menge HCOOH unter diesen Umständen zu ermitteln. Die Ergebnisse findet man in Tafel 5.

Tafel 5. Hemmung der Ameisensäure-Oxydation durch HCN. Weiteres wie in Tafel 2.

Zeit	• + 5 ccm $n_{/10}$ -KCN		Vergleichsprobe + 5 ccm $n_{/10}$ -KOH	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$	22.95	22.95	22.94	22.92
0 Min.	22.30	22.32	22.30	22.34
200 „	19.78	22.10	18.54	21.29
400 „	17.07	22.05	14.10	21.20
24 Std.	6.67	22.00	0.20	21.20

Der durch Blausäure hervorgerufene Hemmungseffekt ist deutlich, wenn auch nicht so stark, wie wir es zunächst angenommen hatten. Offenbar wird ihre Giftwirkung durch das H_2O_2 -haltige Medium stark beeinträchtigt. Strukturchemisch kann man die Wirkung der HCN, ähnlich wie in Kapitel II, so deuten, daß die OH-Wirkgruppen des festen EisenIII-hydroxyds, oder — was noch ausschlaggebender sein dürfte — das EisenIII-peroxyd blockiert wird (Formel III). Letzteres ist demzufolge für den Kettenmechanismus erforderlichen Hydrierung nicht zugänglich und daher nicht fähig, in EisenIII-hydroxyd überzugehen, das als Anfangsglied die katalytische Reaktion wieder in Gang setzt¹⁴⁾.



Es ist aber bemerkenswert, daß stärkere Giftwirkungen selbst bei Zugabe größerer KCN-Mengen nicht erzielt werden können. Das ist wohl so zu begründen, daß die stark alkalisch reagierende KCN-Lösung, mit der man das Reaktionsgemisch versetzt, die Ameisensäure-Konzentration erniedrigt, wodurch wieder günstigere Bedingungen für eine größere Oxydationsgeschwindigkeit der HCOOH geschaffen werden¹⁴⁾, so daß offenbar die beiden Wirkungen, die hemmende und die begünstigende, sich teilweise kompensieren.

Im Gegensatz zu HCN wirkt Kohlenoxyd nicht hemmend auf die Katalase- und Peroxydase-Eigenschaften des Orthoferrihydroxyds. Die betreffenden Versuche führten wir so aus, daß ein HCOOH- H_2O_2 -Gemisch oder auch die H_2O_2 -Lösung allein mit einem CO-Strom 20 Min. behandelt wurde, worauf das Orthohydroxyd zugefügt und weiter CO durchgeleitet wurde. Bei anderen Proben wurde auch so verfahren, daß auf lufttrocknes Orthohydroxyd zu-

¹⁴⁾ Vergl. dazu Tafel 1.

nächst mit CO eingewirkt und dann mit Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd versetzt wurde. Es zeigten sich bei beiden Versuchsführungen keine Unterschiede (Tafel 4 u. 6).

Tafel 6. Verhalten von CO bei der Ameisensäure-Oxydation mit H_2O_2 .
t = 28°, Weiteres wie in Tafel 2.

Zeit	CO-Strom durchgeleitet		Luftstrom durchgeleitet	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$	22.40	22.40	22.00	22.07
200 Min.	15.30	21.20	16.00	20.74

Die Tatsache, daß die katalysatorischen (peroxydativen) Eigenschaften des Orthoferrihydroxids durch HCN vergiftbar, durch CO dagegen nicht vergiftbar sind, ist überraschend und erinnert an die Eigenschaften der sog. Atmungsfermente, also auch der Katalase und Peroxydase. Das ähnliche Verhalten der letzteren gegenüber HCN und CO ist spezifisch und von O. Warburg und Mitarbeitern¹⁵⁾ als Beweis für die Dreiwertigkeit des in den Fermenten vorhandenen Eisens herangezogen worden, was übrigens durch Untersuchungen des Absorptionsspektrums von D. Keilin und T. Mann¹⁶⁾ streng bewiesen wurde. Was das röntgenographisch amorphe Orthoferrihydroxyd anbetrifft, so liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als hier die Dreiwertigkeit des Eisens außer Zweifel steht. Der mögliche Einwand, daß die Aktivität dieser Verbindung durch eine zwischendurch stattfindende Reduktion bedingt sein könnte, ist nicht haltbar, vor allem deshalb nicht, weil dabei Ferroferrit entstehen müßte, das jedoch den letzten Untersuchungen zufolge praktisch inaktiv in diesen Systemen ist⁸⁾. Es ist uns vielmehr gelungen, nachzuweisen, daß bei der katalysierten Oxydation von HCOOH mit H_2O_2 im heterogenen System EisenIII-peroxyd-Verbindungen auftreten, worüber wir in Kürze berichten werden.

Zusammenfassung.

1) Es wurde der Einfluß verschiedener Hemmungskörper auf die Peroxydasewirkung und Katalasewirkung des röntgenographisch amorphen EisenIII-hydroxyds (Orthoferrihydroxyd) im heterogenen System untersucht.

2) Obwohl den beiden anorganischen Fermenten die gleiche OH-Wirkgruppe eigen ist, ist die Peroxydasewirkung leichter „vergiftbar“ als die Katalasewirkung. Letztere wurde am H_2O_2 -Zerfall gemessen, erstere an der Oxydation von HCOOH mit H_2O_2 .

3) Je größer die Konzentration der Ameisensäure ist, desto langsamer verläuft deren Oxydation. Verdünnte H_3PO_4 , H_3PO_3 sowie H_2SO_4 wirken stark hemmend, HNO_3 dagegen nur schwach. Die Reaktion: $2 Fe^{+++} + H_2O_2 \rightarrow 2 Fe^{++} + 2H^+ + O_2$ findet nicht statt.

4) Starke Mineralsäuren in größeren Konzentrationen wirken infolge Auflösung des Katalysators und Vernichtung der OH-Wirkgruppen destruktiv.

5) Arsenverbindungen, besonders As_2O_3 , hemmen stark, und zwar irreversibel.

6) HCN hemmt die Peroxydasewirkung deutlich, CO dagegen nicht.

7) Unterschiede zwischen Peroxydase- und Katalase-Wirkung treten besonders darin hervor, daß letztere z. B. gegen Jod und KCN unempfindlich ist. KCN aktiviert sogar den H_2O_2 -Zerfall, da infolge Hydrolyse OH^- -Ionen auftreten. Dagegen scheinen Schwermetallsalze etwas hemmend zu wirken.

¹⁵⁾ Angew. Chem. 45, 3 [1932] u. andere Arbeiten.

¹⁶⁾ Proceed. Roy. Soc. (London) Ser. B, Nr. 827, 122, 119 [1937].