

Zum Schluß wurden Versuche über die Oxydierbarkeit der HCOOH mit Nitratsauerstoff und Salpetersäure durchgeführt. Sie verliefen in beiden Fällen ergebnislos (Tafel 3)<sup>8)</sup>. Die Salpetrige Säure erweist sich also als besseres Oxydationsmittel als die stabile, „sauerstoffgesättigte“ Salpetersäure, wobei wir bemerken möchten, daß die „übergeordnete Rolle“ der Salpetrigen Säure auch von anderen Beispielen her bekannt ist<sup>9)</sup>.

## 112. Alfons Krause: Die Aktivierung des röntgenographisch amorphen Eisen-III-hydroxyd-, „Ferments“ durch Spuren Cu(OH)<sub>2</sub>. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (LII. Mittel.\*); mitbearbeitet von Alicja Turowska und Ludwina Kwintkiewiczówna).

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

(Eingegangen am 23. Februar 1939.)

Mehrstoffkatalysatoren, die aus den Hydroxyden des dreiwertigen Eisens, zweiwertigen Kupfers und des Magnesiums bestehen, sind hochaktive anorganische Oxydationsfermente, welche sowohl Katalase- als auch Peroxydase-Eigenschaften besitzen<sup>1)</sup>.

Die nähere Untersuchung dieser Mischhydroxyde führte zu der Erkenntnis, daß es sich dabei um eine Aktivierung des an und für sich schon tätigen amorphen Orthoferrihydroxyds durch die beigemengten Fremdhydroxyde handelt, wobei die stärkste Promotorwirkung zweifellos dem Kupferhydroxyd zukommt.

Cu(OH)<sub>2</sub> oder wasserhaltiges CuO allein ist in kleinen Mengen praktisch wirkungslos. Fügt man aber diese kleinen Mengen dem Orthoferrihydroxyd hinzu, so wird letzteres ganz außerordentlich aktiviert. Es genügt sogar, wie in einer der letzten Abhandlungen gezeigt wurde<sup>2)</sup>, eine mechanische Beimengung von wasserhaltigem CuO (Merck oder Kahlbaum) zum lufttrocknen Orthoferrihydroxyd, um dessen Katalase- und Peroxydase-Wirkung beträchtlich zu steigern. Noch größer ist die Verstärkerwirkung, wenn kleine Mengen Cu(OH)<sub>2</sub> zusammen mit dem amorphen Ferrihydroxyd als Mischhydroxyd gefällt werden, worüber wir neuerdings berichtet haben<sup>1)</sup>. Auf diese Weise konnte bei 20° eine fast fünfzigfache Leistungsfähigkeit des Katalysators bei der HCOOH-Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzielt werden. Aus diesen Versuchen war zu entnehmen, daß bereits kleine Mengen Cu(OH)<sub>2</sub> für die Aktivierung genügen würden. Es waren Untersuchungen erforderlich, die die unterste Mengengrenze dieser Promotorwirkung erfassen sollten.

<sup>8)</sup> In den Außenlösungen dieser Reaktionsgemische sowie derjenigen mit NaNO<sub>2</sub> (auch der mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzten Proben) waren Fe<sup>III</sup>-Ionen deutlich nachweisbar. Daraus folgt, daß Fe<sup>III</sup>-Ionen für die katalysierte Oxydation mit Nitratsauerstoff, die eine „heterogene“ ist, keine Bedeutung haben.

<sup>9)</sup> vergl. W. Frankenburg: „Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen“, Leipzig 1937, S. 248.

\*) LI. Mittel. vergl. A. Krause u. J. Fularska, B. **72**, 634 [1939].

<sup>1)</sup> A. Krause u. Mitarbb., B. **72**, 161 [1939].

<sup>2)</sup> A. Krause, Roczniki Chem. **19**, 129 [1939]; vergl. ferner J. Rajewski, Diplomarbeit 1938 (hiesiges Institut), sowie A. Krause u. A. Sobota, B. **71**, 1296 [1938].

## Beschreibung der Versuche.

Die erforderlichen Mischkatalysatoren erhielten wir derart, daß ein Gemisch von 5 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und einer bestimmten Menge  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 100 ccm Wasser, mit 70 ccm  $n_{11}$ -NaOH (Überschuß) bei etwa  $20^\circ$  versetzt wurde<sup>3)</sup>. Nach 2—3 Min. langem Rühren wurde das Gel schnell von der Hauptmenge der NaOH befreit, dann bei ständigem Wasserzufluß innerhalb 6 Stdn. gründlich ausgewaschen, bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet und schließlich im gepulverten Zustand zur Katalyse verwendet. Nach dieser Vorschrift erhielten wir verschiedene Mischgele, die aus Salzmischungen gefällt wurden, deren Atomverhältnis Fe:Cu folgendes war: 1:0.1, 1:0.001, 1:0.0001, 1:0.00001, 1:0.000001.

Um wirkliches Vergleichsmaterial zu erlangen, wurde jedesmal und gleichzeitig auch Orthoferrihydroxyd allein hergestellt, und zwar unter analogen Versuchsbedingungen. Es mußte auch noch berücksichtigt werden, daß aus Ferrichloridlösung mit überschüssiger NaOH gefälltes Eisen III-hydroxyd etwas besser katalysiert als das durch Ammoniakfällung gewonnene Gel, obschon sie beide röntgenographisch amorph sind. Wir erklären diesen Unterschied folgendermaßen: Durch die größere  $\text{OH}'$ -Konzentration der Natronlauge während der Fällung werden die in den  $\text{OH}$ -Wirkgruppen der Ferrihydroxydmoleküle vorhandenen reaktionsfähigen Wasserstoffe stärker aktiviert<sup>4)</sup> als bei Einwirkung der schwächeren Ammoniakbase. Man vergleiche hierzu die Ergebnisse in Tafel 1, die die katalysierte Oxydation der Ameisensäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  betreffen. Da die Ausführung dieser sowie der folgenden Versuche sich ganz ähnlich gestaltete wie früher, so erübrigt es sich, darauf näher einzugehen. Genaue Angaben darüber findet man in der XXXI. und XXXIII. Mitteilung<sup>5)</sup>.

Tafel 1.  $\text{HCOOH}$ -Oxydation in Gegenwart von Orthoferrihydroxyd und  $\text{FeIII-CuII}$ -Mischhydroxyden.

150 ccm  $n_{10}$ - $\text{HCOOH}$  + 150 ccm etwa 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0.4 g Katalysator.  $t = 20^\circ$ ; 10 ccm Lösung =  $\alpha_0$  ccm  $n_{50}$ -NaOH.

Zeit	Ortho- hydroxyd mit $\text{NH}_3$ gefällt		Ortho- hydroxyd mit NaOH gefällt		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.00001		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.0001		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.001		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.1		Cu(OH) <sub>2</sub> allein 0.06 g	
	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion
$\alpha_0 \rightarrow \dots$	25.0	24.9	25.0	24.9	25.0	24.9	25.0	24.9	24.9	24.7	24.9	24.8	24.8	24.8
100 Min.	20.9	24.1	20.4	24.1	20.5	24.1	20.2	23.9	15.9	24.0	4.0	24.0	.	.
200 „	17.5	23.9	16.8	23.9	17.1	23.9	14.9	23.9	8.2	23.8	2.0	23.7	.	.
300 „	14.9	23.8	14.0	23.8	14.1	23.8	10.5	23.8	3.4	23.7	0.8	23.6	.	.
400 „	12.6	23.8	11.4	23.8	11.5	23.8	7.4	23.8	1.2	23.7	0.5	23.5	24.8	24.7
24 Stdn.	0.1	23.4	0.1	23.4	0.1	23.4	0.1	23.4	0.1	23.4	0.1	23.4	24.6	24.7

<sup>3)</sup> Die Alkalität der über dem gefällten Bodenkörper befindlichen Lösung betrug etwa 0.05-n. NaOH.

<sup>4)</sup> Diese aktiven Wasserstoffe, die auch durch Silber austauschbar sind, nehmen in energetischer Beziehung eine Mittelstellung zwischen Atombindung und Ionenbindung ein. Die amphoteren Oxydhydrate anderer Metalle sind größtenteils nicht im Besitz solcher  $\text{OH}$ -Wirkgruppen und der reaktionsfähigen Wasserstoffe, weswegen ihnen die katalysatorischen Fähigkeiten meist fehlen; A. Krause u. A. Lewandowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **239**, 305 [1938].

<sup>5)</sup> A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937]; A. Krause u. Z. Janowski, B. **70**, 1744 [1937].

Tafel 2. HCOOH-Oxydation bei 37°, weiteres wie in Tafel 1.

Zeit	0.1 g Orthohydroxyd mit NaOH gefällt		0.1 g Mischhydroxyd Fe:Cu = 1:0.0001		0.1 g Mischhydroxyd Fe:Cu = 1:0.001		0.001 g Cu(OH) <sub>2</sub>	
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
	$\alpha_0 \rightarrow$ . . . . .	24.3	24.7	24.5	24.5	25.0	25.4	25.5
50 Min. . . . .	22.8	24.0	21.9	23.7	22.1	25.0	25.5	.
100 „ . . . . .	19.9	.	19.1	.	16.7	25.0	25.5	.
200 „ . . . . .	12.3	.	9.9	.	6.7	24.6	25.4	.
250 „ . . . . .	9.2	24.0	8.4	23.7	2.4	24.6	25.3	25.5

Die mit FeIII-CuII-Mischhydroxyd-Katalysatoren ausgeführten Messungen wurden teils bei 20°, teils bei 37° und 50° vorgenommen. Bei 50° war nicht nur die Geschwindigkeit der HCOOH-Oxydation viel größer und die Cu(OH)<sub>2</sub>-Promotorwirkung stärker, sondern es wurde auch festgestellt, daß diese Temperatur am geeignetsten war, um die u. U. ziemlich subtilen Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren zu erfassen. Die in Tafel 3 zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß noch  $\frac{1}{100000}$  Cu auf 1 Atom Fe deutlich aktivierend wirkt. Da diese Verstärkerwirkung bei Verwendung von 0.1 g Mischkatalysator noch nachweisbar war, so beträgt die darin vorhandene CuO-Menge  $<1 \times 10^{-3}$  mg ( $<1 \gamma$ ). Hier liegt offenbar die unterste Grenze des so gehandhabten quantitativen Cu-Nachweises seiner Promotorwirkung. Cu(OH)<sub>2</sub> allein ist, wie ebenfalls aus der Tafel 3 hervorgeht, nicht nur in diesen, sondern auch in weit größeren Mengen peroxydativ unwirksam.

Tafel 3. HCOOH-Oxydation bei 50°, 0.1 g Katalysator, weiteres wie in Tafel 1.

Zeit	Ortho- hydroxyd mit NaOH gefällt		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.000001		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.00001		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.0001		Misch- hydroxyd Fe:Cu = 1:0.001		Cu(OH) <sub>2</sub> 0.0003 g	
	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion	Oxy- dation	Sorp- tion
	$\alpha_0 \rightarrow$ . . .	25.4	25.5	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.5	24.6	24.6	24.9
20 Min.	22.2	25.0	22.0	25.0	21.9	25.1	21.4	25.0	19.3	24.2	.	.
40 „	18.5	.	18.5	.	17.9	.	17.1	.	13.4	.	.	.
80 „	10.8	.	10.9	.	10.5	.	9.0	.	5.4	.	24.7	.
100 „	8.2	25.0	8.3	25.0	7.7	25.0	6.7	25.0	3.1	24.1	24.6	24.9

Anm. zu Tafel 3. Die aus HCOOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bestehenden Blindproben blieben während der Versuchsdauer unverändert. — Im Beisein der Katalysatoren konnte nach hinreichend langer Zeit eine vollständige Oxydation der HCOOH erzielt werden. — 0.0003 g Cu(OH)<sub>2</sub> ist mehr als die im Mischhydroxyd von der Zusammensetzung 1:0.001 enthaltene Kupferhydroxydmenge.

Pulveraufnahmen unserer Katalysatoren zeigten aber keine Unterschiede. Sowohl Orthoferrihydroxyd als auch sämtliche Cu(OH)<sub>2</sub>-haltigen Mischhydroxyde ergaben ein amorphes Röntgenogramm, das nach Versuchen von S. Krzyżauski<sup>6)</sup> sogar bei einem bedeutend größeren Cu(OH)<sub>2</sub>-Gehalt (Fe:Cu = 2:1) noch keine nennenswerte Änderung erkennen ließ.

6) Unveröffentlichte Versuche.

Erniedrigt man den  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gehalt im Mischkatalysator sehr weit, nämlich bis auf  $\text{Fe}:\text{Cu} = 1:10^{-6}$ , so ist von der Verstärkerwirkung des Kupfers nichts mehr zu erkennen, indem ein solches Mischhydroxyd als Katalysator von reinem Orthohydroxyd nicht zu unterscheiden ist. In Verbindung mit diesen Beobachtungen ist wohl die Frage berechtigt, ob vielleicht das Orthohydroxyd allein, das übrigens aus den reinsten Merckschen Reagenzien hergestellt wurde, möglicherweise schon solche, dem Nachweis sich entziehende Cu-Spuren von vornherein enthält, die die katalysatorischen Fähigkeiten des amorphen EisenIII-hydroxyds hervorrufen könnten oder zumindest an dem Zustandekommen seiner Überträgerwirkung stark beteiligt wären.

Sehr wichtig ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von I. M. Kolthoff und B. Moskowitz<sup>7)</sup>, welche die Fällung des Orthoferrihydroxyds mit Ammoniak in Gegenwart von KupferII-salz behandelt. Dabei wurde festgestellt, daß geringe Cu-Mengen, die im Niederschlag verbleiben, die Alterung des Orthohydroxydgels in wirksamer Weise verzögern können, was unseres Erachtens für das katalytische Geschehen von Bedeutung ist. Nach Ansicht der beiden Autoren ist die Hemmung der Alterung auf eine teilweise Bildung von Kupferferrit zurückzuführen. Obwohl der röntgenographische Nachweis einer solchen Verbindung in den zu diesem Zweck vorgenommenen Mischfällungen verschiedener Zusammensetzung nicht gelang<sup>8)</sup>, so besteht dennoch kein Grund, die Bildung eines CuII-Ferrits in den Gemeinschaftsfällungen abzulehnen<sup>9)</sup>. Es ist möglich, daß das Ferrit entweder amorph ist, oder in geringer Menge als kristalliner Anteil in der amorphen Gesamtmasse vorhanden ist. Am wahrscheinlichsten ist wohl, daß hier ein Zwischenzustand auf dem Wege zur Cu-Ferritbildung, d. h. ein noch „unfertiges“ Ferrit vorliegt, ganz ähnlich wie in den seinerzeit untersuchten FeIII-Mg-Mischhydroxydfällungen mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Verstärker<sup>10)</sup>. Noch wichtiger ist aber — was die Peroxydasewirkung der Ferri-Cupri-Hydroxyde anbelangt — die Rolle des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  als Zwischenkatalysator<sup>1)</sup>. Dadurch wird die Umsetzungsgeschwindigkeit der  $\text{HCOOH}$ -Oxydation gesteigert, und zwar deshalb, weil dabei CuII-peroxyd leicht entsteht, durch dessen Vermittlung die Bildung von EisenIII-peroxyd schneller ermöglicht wird als auf dem Wege der direkten Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf EisenIII-hydroxyd. Das EisenIII-peroxyd ist das die Ameisensäure dehydrierende Agens, da  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  allein — bei den hier vorhandenen geringen Mengen — unmittelbar keinen oder praktisch keinen Einfluß im System  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  hat<sup>11)</sup>. Näheres über diese Stufenreaktion und ihren Kettenmechanismus findet man in der I. Mitteilung<sup>1)</sup>.

<sup>7)</sup> Journ. physic. Chem. **41**, 629 [1937].

<sup>8)</sup> S. Krzyżański, Versuche im hiesigen Institut, l. c.

<sup>9)</sup> Das auf nassem Wege erhaltene BleiII-ferrit ist ebenfalls amorph und wird erst nach stärkerem Glühen röntgenkristallinisch und stark ferromagnetisch. Andere Ferrite, wie die des Silbers, Magnesiums, EisensII, KobaltsII sind gleich nach Fällung röntgenkristallinisch; vergl. A. Krause, Z. Ernst u. T. Grześkowiak, Ztschr. organ. allgem. Chem. **234** 51 [1937] sowie noch zu veröffentlichende Untersuchungen. — Die Ferrite des Kaliums, Natriums und Bariums sind sogar mikrokristallinisch; vergl. z. B. A. Krause u. S. Krzyżański, Roczniki Chem. **14**, 504 [1934]; S. Krzyżański, Roczniki Chem. **17**, 146 [1937]. <sup>10)</sup> A. Krause u. A. Sobota, l. c.

<sup>11)</sup> Größere Mengen CuII-hydroxyd, besonders aber wasserhaltiges  $\text{CuO}$ , sind unter geeigneten Bedingungen peroxydativ wirksam; vergl. A. Krause, F. Koczynski u. J. Rajewski, B. **71**, 1229 [1938].

Es ist überraschend, daß diese verhältnismäßig einfachen anorganischen Verbindungen mustergültige Fermentmodelle darstellen, die sich durch eine kaum erwartete und weitgehende Übereinstimmung mit den wahren Fermenten auszeichnen. Beide amphoteren Metallhydroxyde haben zugleich katalytische und peroxydative Eigenschaften und sind demgemäß als Red-Ox-Katalysatoren bzw. als Redoxasen zu definieren. Hervorzuheben ist, daß in dieser Beziehung beide Elemente<sup>12)</sup>, insbesondere das Eisen, in lebenden Organismen eine bedeutungsvolle Rolle spielen. Noch wichtiger ist aber die Tatsache, daß durch Auffindung unserer Zweistoff-Fermentmodelle, an welchen die aktivierende Wirkung des Kupfers gegenüber dem Eisen klar gestellt wurde, die wechselseitige Beziehung und gemeinsame Aufgabe der beiden Elemente, die ihnen bei biologischen Oxydationsprozessen zukommt, durchaus verständlich wird. An unseren Fermentmodellen ist überdies noch erkannt worden, daß bereits Spuren Kupfer die Aktivierung des Eisens ausrichten können. In der Tat nehmen die Pflanzenphysiologen schon seit längerer Zeit an, daß das Spurenelement Kupfer den Bestandteil irgendwelcher gekoppelter Red-Ox-Systeme bildet<sup>13)</sup>. Nicht weniger beachtenswert ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß man dem Cu eine aktivierende Wirkung der katalysatorischen Eigenschaften des Fe bei der Bildung des Chlorophylls zuschreibt<sup>14)</sup>.

Auch das im menschlichen Organismus vorhandene Kupfer ist zweifellos durch seine Promotorwirkung gekennzeichnet<sup>15)</sup>. Es ist kein Zufall, daß Eisen-Kupfer enthaltende Präparate für die Heilung sekundärer Anämie in den letzteren Jahren erfolgreich verwendet werden<sup>16)</sup>. Aus ähnlichen Gründen ist es wohl verständlich, daß man bei der Beurteilung von Heilwässern neben dem Eisengehalt auch der Bestimmung der geringen Kupfermengen Aufmerksamkeit widmet (O. Baudisch).

Man kann wohl annehmen, daß in den meisten Fällen, wo entsprechende Eisen- und Kupfer-Verbindungen gemeinsame oder benachbarte Zentren einer aktiven Fermentoberfläche bilden, gekoppelte Red-Ox-Systeme entstehen, die mit der zwischengeschalteten Cu-Verbindung eine Reaktionsbeschleunigung lebenswichtiger Oxydationsvorgänge bewirken können.

Es ist für diese Überlegungen von Bedeutung, daß auch unsere anorganischen Cu(OH)<sub>2</sub>-haltigen Eisen-III-hydroxyd-, Fermente“ in ihrer Eigenschaft als Redoxasen offenbar vielseitigere Anwendungsmöglichkeiten bieten. So konnte neuerdings mit ihrer Hilfe die Schnell oxydation der Essigsäure sowie der oxydative Abbau gewisser Hexosen bewerkstelligt werden, die im Beisein von Orthoferrihydroxyd allein praktisch nicht angegriffen werden. Wir werden darüber an anderer Stelle berichten.

<sup>12)</sup> Über ein Beispiel von biologischer Oxydation als Kupferkatalyse berichtet K. Noack, *Angew. Chem.* **49**, 678 [1936] und F. Gollmick, *Ztrbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh., Abt. II*, **93**, 421 [1936]. Über eine Cu-haltige (eisenfreie) Oxydase, die Laccase, vergl. D. Keilin u. T. Mann, *Nature* **143**, 23 [1939].

<sup>13)</sup> vergl. K. Noack, *l. c.*

<sup>14)</sup> vergl. A. Quartaroli u. A. Rattu, *Ann. Chim. applicata* **28**, 160 [1938].

<sup>15)</sup> vergl. H. Handowsky, *Klin. Wochenschr.* **1932**, S. 981.

<sup>16)</sup> vergl. z. B. M. Górski, *Nowiny Lekarskie*, **50**, 680 [1938].