

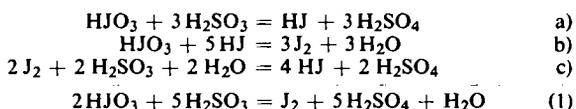
TOMISLAV PINTER und VLADIMIRA HANKONYI

ÜBER DIE KATALYTISCH BESCHLEUNIGENDE WIRKUNG DER L-ASCORBINSÄURE AUF DIE LANDOLTSCHES UND ÄHNLICHE REAKTIONEN

Aus dem Institut für Chemie der Medizinischen Fakultät in Zagreb, Jugoslawien
(Eingegangen am 20. Februar 1957)

Die Landolt-Reaktionen mit Sulfit oder Metaarsenit als Reduktionsmitteln werden durch die L-Ascorbinsäure stark beschleunigt, d. h. ihre Inkubationszeit wird verkürzt. Hg^{II} -Ionen verlängern die Inkubationszeit beträchtlich. Die L-Ascorbinsäure hemmt diese Wirkung der Hg^{II} -Ionen. Die durch Hg^{II} -Ionen gehemmte Reaktion kann nach entsprechendem Zusatz von L-Ascorbinsäure eine kürzere Inkubationszeit als die ungehemmte Reaktion aufweisen.

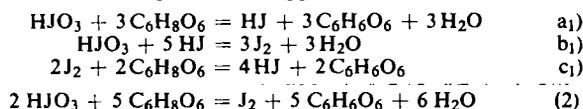
Die LANDOLTSche Reaktion¹⁾ kann in drei Partialgleichungen zerlegt werden, wobei



a) verhältnismäßig langsam, b) viel schneller, aber doch mit meßbarer Geschwindigkeit, und c) momentan verläuft. Deshalb tritt in einer mit H_2SO_4 angesäuerten Probe die blaue Farbe der Jodstärke nicht unmittelbar nach dem Vermischen der Lösungen von Jodat und Sulfit, sondern erst nach einer gewissen „Inkubationszeit“ auf, welche von der Konzentration der Reaktionspartner und namentlich vom p_{H} abhängt. Das nach b) entstandene elementare Jod wird augenblicklich nach c) reduziert. Die blaue Farbe der Jodstärkeverbindung kann daher nur nach dem vollständigen Verbrauch des Reduktionsmittels $\text{SO}_3^{2\ominus}$ in Erscheinung treten. Wegen der verhältnismäßig langsamen Reaktion a) kann die Inkubationszeit mehr als 1 Min. betragen.

Das Auftreten einer Inkubationszeit beobachtet man auch bei anderen Reaktionsmitteln. Nach EGGERT²⁾ kann man drei Typen der „Landolt-Reaktion“ (L. R.) unterscheiden. Bei Typ I zeigt sich die blaue Farbe nach vollständigem Verbrauch des Reduktionsmittels ($\text{SO}_3^{2\ominus}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2\ominus}$, $\text{Sn}^{2\ominus}$). Bei Typ II erscheint die blaue Farbe in dem Moment, in dem die Bildungsgeschwindigkeit von J_2 der Reduktionsgeschwindigkeit von J_2 nach c) gleich geworden ist (AsO_2^{\ominus} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4\ominus}$). Bei Typ III ist b) die schnellste Reaktion und die Blaufärbung eingetreten, sobald die Konzentration des freien Jods $10^{-8} m$ erreicht hat (Hydroxylamin, photographische Entwickler).

In der vorliegenden Arbeit prüften wir, ob sich auch die L-Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) nach den folgenden Gleichungen in das Eggertsche Schema einordnen läßt:



¹⁾ H. LANDOLT, C. 1887 I, 321.

²⁾ J. EGGERT, Helv. chim. Acta 32, 692 [1949]; J. EGGERT und T. ROHR, ebenda 36, 855 [1953].

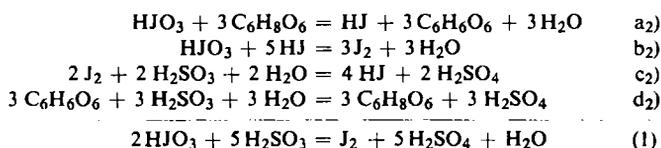
Unsere Versuche haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, weil die L-Ascorbinsäure zu einer momentanen Jodabscheidung führt. Die Reaktion a₁) ist nämlich zu schnell geworden, viel schneller als die Reaktion von J₂ mit L-Ascorbinsäure nach c₁).

Nach diesem Befund prüften wir den Einfluß eines Zusatzes von L-Ascorbinsäure auf die klassische L. R. (d. h. mit SO₃^{2⊖} als Reduktionsmittel). Nach dem oben angeführten Ergebnis war zu erwarten, daß die L-Ascorbinsäure die Inkubationszeit der Gesamtreaktion verkürzen wird, weil sie die Geschwindigkeit der ersten Stufe stark erhöht. Diese Wirkung der L-Ascorbinsäure zeigte sich schon in so kleinen Mengen, daß sie als eine katalytische bezeichnet werden muß.

Setzt man L-Ascorbinsäure bei einer Reaktion mit Metaarseniger Säure zu, welche zum Typ II nach Eggert gehört, so ist die Wirkung noch viel deutlicher als katalytische gekennzeichnet, weil noch 1/500 der Menge der verwendeten Arsenigen Säure einen starken Effekt zeigt; 3.5 γ der Ascorbinsäure verkürzte die Inkubationszeit fast um die Hälfte.

Da bei der L. R. immer ein starkes Reduktionsmittel anwesend ist, ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Dehydroascorbinsäure einen ähnlichen katalytischen Effekt wie die L-Ascorbinsäure zeigen wird.

Der Mechanismus der Katalyse kann durch die nachstehende Reaktionsfolge dargestellt werden.

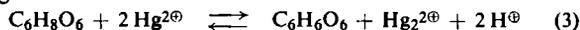


Hiernach wird die L-Ascorbinsäure, C₆H₈O₆, durch HJO₃ zur Dehydroascorbinsäure, C₆H₆O₆, dehydriert, die ihrerseits mit H₂SO₃ wieder zu L-Ascorbinsäure reduziert wird.

Noch nicht veröffentlichte Versuche in unserem Institut haben die ältere Beobachtung³⁾ bestätigt, daß Hg^{2⊕}-Ionen die L. R. stark hemmen, wobei der Wirkungsgrad auch von den vorhandenen Anionen abhängig ist.

Es schien uns interessant, den Einfluß der L-Ascorbinsäure auf eine durch HgCl₂ gehemmte L. R. zu prüfen. Bei der „klassischen“ L. R. zeigte sich, daß man die Hemmwirkung der Hg^{II}-Ionen mit genügenden Mengen L-Ascorbinsäure mehr als ausgleichen kann. Auch die Reaktion mit Metaarsenit (AsO₂[⊖]), die durch Hg^{II}-Ionen außerordentlich stark gehemmt wird, kann nach entsprechendem Zusatz von L-Ascorbinsäure schneller als die ungehemmte Reaktion verlaufen.

Die Reaktion zwischen der L-Ascorbinsäure und den Hg^{II}-Ionen verläuft nach der reversiblen Gleichung



Dementsprechend sank der p_H-Wert der Lösung nach erfolgter Reaktion von 3.5 auf 2.7.

³⁾ L. BERCELLER, Intern. Z. Biol. 2, 444 [1916] (C. 1916 II, 979); R. P. SANYAL und N. R. DHAR, Z. anorg. Chem. 139, 161 [1924].

Die hemmende Wirkung der L-Ascorbinsäure auf die Hg^{II} -Ionen kann als Beweis dienen, daß die Hg^{I} -Ionen die Verlängerung der Inkubationszeit der L. R. nicht oder nur schwach beeinflussen.

Man muß demnach bei einer durch Hg^{II} -Ionen gehemmten L. R. einen doppelten Einfluß der L-Ascorbinsäure unterscheiden:

1. einen hemmenden auf die Hemmwirkung der Hg^{II} -Ionen und
2. einen katalytischen, wie ihn die L-Ascorbinsäure auch in Abwesenheit von Hg^{II} -Ionen ausübt.

Unsere Versuchsergebnisse zeigen die Abbildungen 1 und 2. In beiden lassen die Kurven 2 die sehr große Hemmwirkung der Hg^{II} -Ionen und die Kurven 1 den viel kleineren, aber keinesfalls kleinen, beschleunigenden Einfluß der L-Ascorbinsäure erkennen. Aus den Kurven 2 und 4 der Abbild. 1 ersieht man, daß die L-Ascorbinsäure hier fast ausschließlich als Inhibitor

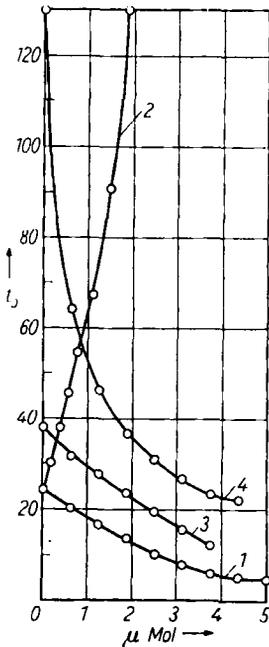


Abbildung 1. Die Landolt-Reaktion mit $\text{SO}_3^{2\ominus}$ als Reduktionsmittel.
Ordinate: Inkubationszeit t_j .
Abszisse in μMol : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1), HgCl_2 (2), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ + konstante Menge von $0.3738 \mu\text{Mol HgCl}_2$ (3), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ + konstante Menge von $1.875 \mu\text{Mol HgCl}_2$ (4)

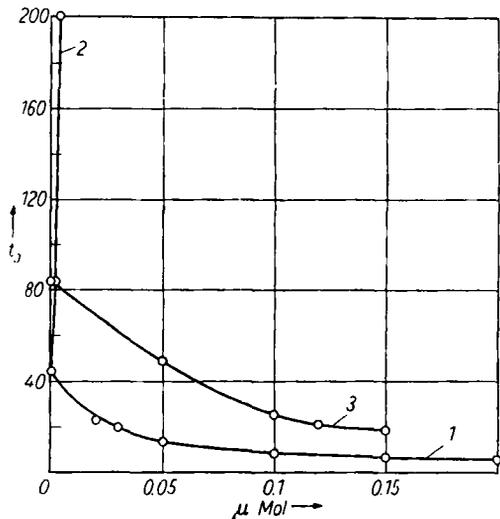


Abbildung 2. Die Landolt-Reaktion mit AsO_2^{\ominus} als Reduktionsmittel.
Ordinate: Inkubationszeit t_j .
Abszisse in μMol : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1), HgCl_2 (2), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ + konstante Menge von $0.00187 \mu\text{Mol HgCl}_2$ (3)

der Hg^{II} -Ionen wirkt; ihre zweite Funktion als wahrer Katalysator der L. R. kommt viel weniger zum Ausdruck. Dies ändert sich bei größeren Konzentrationen von L-Ascorbinsäure, wo sie weniger als Inhibitor, sondern mehr als Katalysator wirkt.

Die L.R. mit AsO_2^{\ominus} als Reduktionsmittel verläuft ähnlich, obwohl die Konzentrationen der L-Ascorbinsäure etwa 20mal und die der Hg^{II} -Ionen 1000mal kleiner sind als

diejenigen bei der Reaktion mit $\text{SO}_3^{2\ominus}$ als Reduktionsmittel. Die sehr kleine Menge von $0.005 \cdot 10^{-6}$ Mol Hg^{II} -Ionen (1 γ /5 ccm) verlängert die Inkubationszeit von 42 auf 201 Sekunden.

Die Kinetik dieser Reaktionen ist recht kompliziert (man muß auch den Einfluß des Luftsauerstoffes berücksichtigen!). Die Reaktionsmischung ist ein Konglomerat von Systemen mit verschiedenen Redoxpotentialen. Die Reaktionen überdecken sich und werden kinetisch unübersichtlich. Mit unserer Reaktionsfolge $a_2) - d_2)$ wollten wir einen Einblick in diesen Sachverhalt geben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Als Blindprobe für die L. R. mit $\text{SO}_3^{2\ominus}$ wählten wir ein Gemisch folgender Konzentration, das eine Inkubationszeit von 24.4 Sek. hatte:

1 ccm *m*/100 KJO_3 2 ccm *m*/100 Na_2SO_3 2 ccm H_2O
 1.5 ccm *n*/10 H_2SO_4 0.5 ccm Stärkelösung

In Abbild. 1 sind auf der Abszisse die Mikromole L-Ascorbinsäure bzw. HgCl_2 verzeichnet, die der Probe in wäßr. Lösung zugesetzt wurden. Um denselben Betrag verkleinerten wir den Wasserzusatz, so daß das Gesamtvolumen bei allen unseren Mischungen immer 7 ccm betrug. Entsprechend verfahren wir auch bei den Versuchen mit Metaarsenit AsO_2^\ominus , wobei das Volumen der Mischungen immer 5 ccm betrug. Die Zusammensetzung war:

1 ccm *m*/100 KJO_3 1 ccm *m*/100 KAsO_2 1 ccm H_2O
 1.5 ccm *n* H_2SO_4 0.5 ccm Stärkelösung

Die Proben wurden so ausgeführt, daß man in eine Eprovette zuerst H_2SO_4 , dann KJO_3 und zuletzt Stärkelösung zugab. Diese Mischung wurde 10 Min. in einen Ultrathermostaten bei 25° gestellt. Dann wurden schnell unter gleichzeitigem Rühren in einem Guß 2 ccm der $\text{SO}_3^{2\ominus}$ - bzw. AsO_2^\ominus -Lösung zugegeben und gleichzeitig die Stoppuhr in Gang gesetzt. Als Inkubationszeit wird die Zeit angegeben, die bis zum Erscheinen der blauen Farbe der Jodstärke in den Proben verstrich. Nach erfolgter L. R. hatte die Probe mit Sulfit p_H 2.16 und diejenige mit Metaarsenit 1.39.