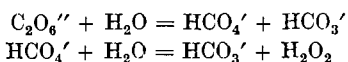


53. Formaldehyd aus Percarbonat

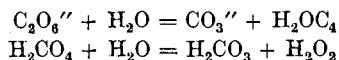
von Emil Baur.

(22. III. 38.)

Voriges Jahr habe ich angegeben¹⁾, dass man Formaldehyd erhält, wenn man entweder Kaliumpercarbonat oder Kaliumcarbonat und Hydroperoxyd, je unter Zusatz von Bleidioxyd, destilliert. Die Einstellung des Hydrolysegleichgewichts bedingt, dass die beiden Systeme eigentlich identisch sind. Die Hydrolyse können wir so schreiben:

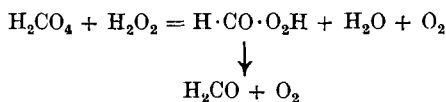


mit den Simultanbedingungen:



Zum Gleichgewicht gehören nur sehr geringe Konzentrationen an Percarbonat, aber auch in jeder Hydrocarbonat-Peroxyd-Lösung müssen Spuren von Percarbonat, von $\text{C}_2\text{O}_6''$, wie von HCO_4' (Monoperkohlensäure-ion), vorhanden sein. Da es für das Verhalten des Systems gleichgültig ist, ob von fertigem Percarbonat oder von Carbonat plus Hydroperoxyd ausgegangen wird, so muss sich das Hydrolysegleichgewicht rasch einstellen, und da die Schwelle der Mercklichkeit der sich anschliessenden Umwandlung zu Formaldehyd recht hoch liegt, so folgt, dass das Hydrolysegleichgewicht weit nach rechts liegt.

Sich selbst überlassen, übt das Hydroperoxyd keine merkliche Wirkung auf Perkohlensäure aus. Ist aber Bleidioxyd zugegen, so wirkt dieses wie eine Peroxydase. Hydroperoxyd ist Reduktionsmittel; sein Wasserstoff wird auf die Perkohlensäure übertragen, ähnlich wie bei der Titration des Hydroperoxyds mit Permanganat. Die Umsetzung selbst ist daher zu formulieren:



Es war nun naheliegend, nachzusehen, ob man nicht den Effekt ohne Erhitzen und ohne Destillieren erhalten kann, wenn man das Bleidioxyd durch Peroxydase oder Katalase ersetzt.

Erfolg hatten wir in der Tat mit Peroxydase. Wir haben aus Meerrettig, weisser Rübe (Räbe) und Champignon in üblicher Weise Peroxydase-Präparate hergestellt.

¹⁾ Helv. **20**, 398 (1937).

Das Pflanzen-Mus wird mit der Hand gewalkt, stehen gelassen, durch ein Metallsieb geseiht und gequetscht. Die Brühe wird mit einem mehrfachen Mass Alkohol versetzt, vom flockigen Niederschlag abgehebert, derselbe abgenutscht, mit Alkohol nachgewaschen und im luftleeren Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Die trockenen Krusten werden in der Reibschale gepulvert. Ausbeute: einige Gramm trockenes Fermentpulver auf ein Kilogramm der frischen Pflanzen.

Kaliumpercarbonat, $K_2C_2O_6$, ist nach den Angaben von *Constam* und *Hansen*¹⁾ unschwer herzustellen. Ausbeute und Reinheit hängen nur ab von Tiefkühlung während der Elektrolyse, raschem Abnutschen des in der Feuchte bläulichen Salzes auf gekühlter Nutsche und raschem Trocknen im Exsikkator über Phosphorperoxyd ebenfalls in der Kälte.

Wenn wir nun Kaliumpercarbonat in Eiswasser lösen — es geschieht unter Aufbrausen — und Peroxydase zusetzen, so können wir nach einiger Zeit Formaldehyd nachweisen; nicht aber, wenn die Peroxydase wegbleibt. Ganz das gleiche tritt ein, wenn eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydrocarbonat mit Perhydrol versetzt wird. Unter Einwirkung von Peroxydase erhält man Reaktion auf Formaldehyd, ohne dieselbe nichts. Mit Leberkatalase, die merklich frei ist von Peroxydase — keine Gujakbläuung —, erhält man keinen Effekt. Während der Dauer der Einwirkung der Peroxydasen entwickelt sich immer Sauerstoff. Es scheint, dass es keine Peroxydase gibt — vielleicht nicht geben kann —, die frei von Katalyse-Wirkung wäre, während das Umgekehrte nicht gilt.

Unsere drei Peroxydase-Präparate aus Merrettig, Rabe und Champignon sind in ihrer Wirksamkeit merklich gleich. Die mitzuteilenden Messungen sind mit Meerrettig-Peroxydase durchgeführt.

Man kann den Versuch in verschiedener Weise anstellen: entweder wird das Ferment in einem Zuge zur fertigen Lösung gegeben oder tropfenweise, oder die Lösung wird tropfenweise zum Ferment gegeben, oder es wird Perhydrol zur Ferment-Hydrocarbonat-Lösung getropft. Die Menge Formaldehyd, die man erhalten kann, ist von diesen Ausführungsvarianten ziemlich unabhängig. Nur muss immer für genügende Kühlung (Temperatur um 4°) gesorgt werden. Gerade beim Zutropfen von Ferment oder Perhydrol ereignen sich gelegentlich Erwärmungen und stürmischer Zerfall des Peroxyds, in welchem Falle kein Formaldehyd erhalten wird.

Es hat sich herausgestellt, dass man etwas höhere Gehalte an Formaldehyd auf dem „synthetischen“ Wege erhält, nämlich ausgehend von Hydrocarbonat plus Perhydrol. Dies ist verständlich, wenn das Hydrolysegleichgewicht sich praktisch momentan einstellt; denn die Gleichgewichtslage kann im synthetischen Versuch für die Percarbonatkonzentration günstiger gestellt werden. Es empfiehlt sich also, den Versuch gar nicht mit fertigem Percarbonat, sondern mit Hydrocarbonat + Hydroperoxyd anzustellen.

Wir untersuchten den Ablauf der Formaldehyd-Bildung, sowie den Einfluss der Fermentmenge und der Konzentration des Hydroperoxyds. Herr Dipl.-cand. *L. Helmezy* hat mich bei den Messungen unterstützt.

¹⁾ Z. El. Ch. 3, 137, 445 (1897).

Formaldehyd wird kolorimetrisch mit fuchsin-schwefliger Säure (*Schiff*) bestimmt. — Probe filtriert, mit Schwefelsäure (1:3) neutralisiert, mit *Schiff*'schem Reagens versetzt, 6 Stunden gewartet und kolorimetriert. Es genügt Beobachtung von oben in Standzylindern (50 cm³) auf weisser Unterlage, unter Beachtung gleicher Mengen und gleicher Schichtdicke. Einreihung mit Formaldehyd-Lösungen bekannten Gehaltes. Die Eiweissstoffe der Fermentpräparate verursachen eine gewisse Trübung, mit der Zeit auch Flockung. Dieselbe stört die Schätzung der Farbstärke nur unwesentlich.

1. Zeitlicher Verlauf.

Ansatz: 20 cm³ Perhydrol *Merck* (32% H₂O₂) + 5 g KHCO₃ in 10 cm³ H₂O + 0,2 g Meerrettig-Peroxydase in 10 cm³ H₂O.

Nach 12 Stunden ist mit Titanschwefelsäure kein Hydroperoxyd mehr nachweisbar. Vor der Prüfung mit *Schiff*'schem Reagens muss mit Permanganat das noch vorhandene Hydroperoxyd vernichtet werden. Für die hierdurch entstandene Verdünnung wird korrigiert. Erhalten:

Zeit Stunden	Formaldehyd mg/L
1	0,25
2	0,6
3	0,8
4	1,0
12	2,5

Die Formaldehydmenge steigt mit der Zeit merklich linear an. Das meiste Hydroperoxyd geht durch Katalase-Wirkung verloren. Auch muss berücksichtigt werden, dass Hydroperoxyd und Formaldehyd sich gegenseitig vernichten. Vom reaktionskinetischen Standpunkt ist Formaldehyd ein unbeständiges Zwischenprodukt, das sich nicht weit anreichern kann.

2. Einfluss der Ferment-Menge.

Ansatz: 20 cm³ Perhydrol *Merck* (32%) + 5 g KHCO₃ in 10 cm³ Wasser + a mg Meerrettig-Peroxydase in 10 cm³ Wasser. Bestimmt wird der Gehalt an Formaldehyd, nachdem H₂O₂ verbraucht ist (6 bis 12 Stunden).

Peroxydase a mg	Formaldehyd mg/L
150	2,0
100	1,5
50	1,0
25	0,6

Die Formaldehyd-Menge wächst etwas langsamer als die Ferment-Menge. Daraus ist wenig zu schliessen. Man sieht nur, dass die Reaktion gesetzmässig abläuft.

3. Einfluss der Konzentration des Hydroperoxydes.

Ansatz: a cm³ Perhydrol + 5 g KHCO₃ in 10 cm³ H₂O + 0,2 g Meerrettig-Peroxydase in 10 cm³ H₂O. Ergänzt zu 50 cm³ Gesamt-Volumen. Endwerte an Formaldehyd:

Perhydrol a cm ³	Formaldehyd mg/L
30	3
10	1
5	0,5
2,5	0,3

Die Ausbeute geht proportional der Hydroperoxyd-Konzentration. Man braucht hohe Konzentrationen, um die Schwelle der Bestimmbarkeit des Formaldehyds zu erreichen und zu überschreiten.

Um eine vergleichsmässige Wertbestimmung unserer Peroxydase zu gewinnen, haben wir noch ihre katalatische Wirkung untersucht.

Es wird die Zersetzung von 0,01-n. H₂O₂ gemessen (Titration mit 0,01-n. Permanganat). Nun ist bekanntlich die katalatische Wirkung von Blut- und Leber-Katalase abhängig von der Acidität. Nach *L. Michaelis*¹⁾ liegt das Optimum bei p_H = 7 bis 9. Hiermit übereinstimmend fanden wir es nötig, die 0,01-n. H₂O₂-Lösung zu puffern. Für sich hat die Lösung (hergestellt mit Perhydrol *Merck*) p_H = 5,6 (mit Phenolrot gemessen) und wird etwa dreimal langsamer zersetzt, als wenn wir die Lösung mit Kaliumhydrocarbonat auf p_H = 8 einstellen.

Es wird angesetzt: 25 cm³ 0,01-n. H₂O₂ + 0,5 cm³ 0,05-m. KHCO₃ + 1 cm³ Peroxydase, enthaltend 1 mg Fermentpulver aus Meerrettig. p_H = 8. Raumtemperatur (18°). Anfangstitier: 23,3 cm³ 0,01-n. KMnO₄. Nach 15 Minuten: 23,0 cm³. Mehrfach kontrolliert. Vor der Titration ist mit 20 cm³ 2-n. H₂SO₄ zu versetzen. Hieraus zu berechnen nach der ersten Ordnung: $k = 0,59 \times 10^{-3}$ (Zeit in Minuten).

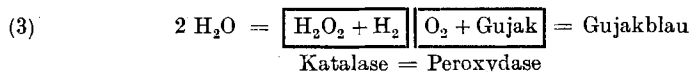
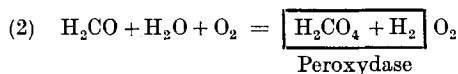
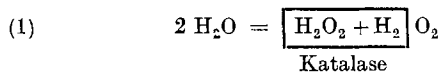
Zum Vergleich sei angeführt, dass $k = 1,3 \times 10^{-3}$ gefunden wurde²⁾ für Pferdeblut-Serum unter folgender Bedingung: 0,05 cm³ Pferdeblut-Serum in 25 cm³ 0,01-n. H₂O₂. Temperatur um 0° C. Die Grössenordnung ist dieselbe.

Zur Systematik der Katalase- und Peroxydase-Wirkung möchte ich mir die folgende Bemerkung erlauben:

Wenn alle Peroxydasen auch Katalasen sind, so sind die Peroxydasen eine Klasse der Katalasen. Sowohl die katalatische, wie die peroxydatische Wirkung ist Dehydrierung. Wird H₂ auf H₂O₂ übertragen, so sprechen wir von Katalase, wird H₂ auf Sauerstoff oder andere Oxydantien übertragen, so sprechen wir von Peroxydase. Wir erhalten das folgende Klassifikations-Schema:

¹⁾ Bioch. Z. 53, 320 (1912).

²⁾ *A. Madinaveitia*, Zur Kenntnis der Katalase. Diss. Zürich 1912, S. 19.



Die Peroxydase in (2) und (3) bringt automatisch Katalase-Funktion mit sich, aber die Katalase von (1) braucht in (2) und (3) nicht notwendig peroxydatisch zu wirken. Der Vergleich von (1) und (2) mag deutlich machen, wieso Peroxydasen eine andere Art Katalasen sind.

Was die Bedeutung der Bildung von Formaldehyd aus Per-carbonat und Hydroperoxyd anlangt, so verweise ich auf eine früher¹⁾ begründete Annahme, die beiden Stoffen eine Rolle zuweist bei der Photolyse der Kohlensäure.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule. März 1933.

54. Über Inhibition bei der Inversion des Rohrzuckers

von Emil Baur und Hans Preis.

(22. III. 37)

Unter Inhibition versteht man die Hemmung, Bremsung, Verlangsamung, Blockierung einer Reaktion. Der Sprachgebrauch gilt gewöhnlich mit Einschränkung auf homogene Systeme. Die grösste Anzahl von Beispielen für Inhibition und Inhibitoren liefern Oxydationen mit Sauerstoff. Es gibt nur vereinzelte Fälle von mehr oder weniger hinlänglich untersuchten Hemmungen anderer Umsetzungen. Genannt seien Polymerisation von Acrolein²⁾, Reduktion von Methyleneblau durch Wasserstoff³⁾, Zersetzung von Hydroperoxyd durch Katalase⁴⁾ und die in der nächstfolgenden Mitteilung zu behandelnde Peroxydase-Reaktion. Für die allgemeine Theorie der Inhibition wäre es von höchstem Belang, den Umkreis der Reaktionstypen zu erweitern, die inhibitorischer Beeinflussung zugänglich sein möchten.

¹⁾ Helv. **20**, 387 (1937).

²⁾ Ch. Moureu und Ch. Dufraisse, Solway-Kongress-Akten **1925**, 534; J. Soc. chem. Ind. **47**, 819, 849 (1928). C. **1929**, I, 343.

³⁾ E. Baur, Z. physikal. Ch. [B] **32**, 231 (1933); J. Deutsch, Inhibitoren bei der Verküpfung. Diss. E. T. H. Zürich. Nr. 756 (1933).

⁴⁾ G. M. Schwab und Mitarbeiter, B. **66**, 661 (1933).