

Katalytische Hydroperoxyd-Spaltungen durch Metallverbindungen

Von

H. v. Euler und Brita Jansson

Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Stockholm

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929).

Der wirksamste Katalysator der Hydroperoxyd-Spaltung gehört den Enzymen zu; es ist die im Jahre 1900 von O. Loew als selbständiges Enzym entdeckte Katalase. In ihrem bis jetzt reinsten Zustand ist die Wirksamkeit der Katalase gekennzeichnet¹ durch die ihr zukommende Größe² $Kat f = 43.000$. Von diesem Präparat ist also nur $0.5 \cdot 10^{-4} mg$ in $50 cm^3$ Reaktionsmischung erforderlich, um bei 18° in einer Stunde eine Spaltung von rund 20% des anwesenden Hydroperoxydes zu erzielen.

Dieses hochgereinigte Präparat enthält Eisen, u. zw. entspricht der Eisengehalt etwa demjenigen des Hämoglobins. Ob dieses Eisen bzw. wieviel von demselben der Katalase wesentlich zugehört, ist allerdings noch nicht festgestellt.

Hämoglobin selbst katalysiert die Spaltung von Hydroperoxyd nicht³, wie schon Madinaveitia in Willstätters Laboratorium gezeigt hat. Dagegen ist nach Messungen von Kuhn und Brann⁴ das Hämin und nach Messungen von Euler, Harald Nilsson und D. Runehjelm⁵ Meso-hämin und Deuterohämin katalytisch wirksam, u. zw. ist bei den drei genannten Porphinderivaten die Größenordnung der Wirksamkeit annähernd die gleiche. Man hätte demnach vermuten können, daß sich in Hämoglobininlösungen die katalytische Aktivität durch Erhitzen der Lösung unter Denaturierung des Proteinrestes hervorrufen läßt. Eine solche Aktivierung ist aber bis jetzt nur in sehr begrenztem Maße erzielt worden⁶.

Eisen als zweiwertiges Kation steht, soweit verdünnte Lösungen von Katalysator und Substrat in Frage kommen, seinen katalytischen Wirkungen nach weit hinter Hämin oder Häminderivaten zurück; auch gegen das Ferro-penta-aquo-cyan-Na-Salz (Baudisch⁷). In konzentrierteren Lösungen reagiert Hydroperoxyd mit Fe^{II}

¹ Euler und Josephson, Liebigs Ann. 452, 1927, S. 158.

² Vgl. Euler und Josephson, Chem. Ber. 56, 1923, S. 1749; 59, 1926, S. 770.

³ Madinaveitia, Diss. Zürich, 1912; Senter, Z. physikal. Chem. 44, 1903, S. 257.

⁴ Kuhn und Brann, Chem. Ber. 59, 1926, 2370; Z. physiol. Chem. 168, 1929, S. 27 und 44.

⁵ Euler, H. Nilsson und Runehjelm, Sv. Kem. Tidskr. 47, 1929, S. 85.

⁶ Noch nicht veröffentlichte Versuche von H. Willstaedt.

⁷ Baudisch und Davidson, Arch. Intern. Med. 40, 1927, S. 496.

nach stöchiometrischen Proportionen, wie aus der interessanten Mitteilung von *Manchot* und *Lehmann*⁸ hervorgeht.

Aus Messungen von *Euler* und *Josephson* hat sich ergeben, daß Hämin das Hydroperoxyd mit meßbarer Affinität bindet, u. zw. hatten sich für gewisse näher festgelegte Bedingungen Affinitätskonstanten *K* ergeben, welche zwischen 120 und 130 variierten. Dies bedeutet eine reversible Peroxydbildung aus Hämin, und es darf wohl vermutet werden, daß der Grad der Peroxydbildung aus Mesohämin und Deuterohämin⁹ von dem bei Hämin eintretenden nicht allzu verschieden ist, während man bei Fe-Ionen ganz andere Größenordnungen dieser Affinität finden würde. Es sind also im wesentlichen zweierlei Größen, welche die katalytische Wirkung der Eisen-Porphyrin-Verbindungen bestimmen, nämlich die Gleichgewichtskonstante mit Hydroperoxyd, und zweitens Grad und Geschwindigkeit des Zerfalles dieser Peroxyde, also des Zurückfallens auf die niedrigere Oxydationsstufe.

Die für die Kinetik der Oxydationserscheinungen prinzipiell wichtige Frage: Wie muß ein Metall gebunden sein, bzw. welche Eigenschaften muß eine Metallverbindung besitzen, damit ihr intermediär gebildetes Peroxyd kontinuierlich auf den katalytisch wirksamen Oxydationsgrad zurückfällt, haben wir an einigen anderen Metallen als Eisen zu studieren begonnen.

Eine in gewissem Sinne analoge Frage harrt seit etwa dreißig Jahren der Beantwortung, nämlich diejenige nach dem katalytisch wirksamen Bestandteil der nach *Bredig* hergestellten sogenannten kolloiden Platinlösungen¹⁰. Dieselbe wurde lange Zeit nicht nur von der *Bredig*schen und *Ostwald*schen Schule, sondern auch von einer Reihe anderer Forscher als „Enzym-Modell“ („anorganisches Ferment“) betrachtet, u. zw. wohl besonders deswegen, weil vor *O. Loews* Entdeckung *Schönbeins* Meinung verbreitet war, daß alle organischen Fermente Hydroperoxyd katalytisch zersetzen und weil man die Gegenwart von Kolloiden in enzymatisch wirksamen Lösungen und die Gegenwart von Kolloiden in *Bredig*schen Platinlösungen in Beziehung setzen wollte¹¹. Nunmehr hat

⁸ *Manchot* und *Lehmann*, *Liebigs Ann.* 466, 1928, S. 179; vgl. auch *Wieland* und *Franke*, ebenda, 457, 1928, S. 1.

⁹ Es sei hier hervorgehoben, daß nicht nur, wie *Euler*, *H. Nilsson* und *Runehejm* fanden, die katalytischen Wirkungen von „Pyratin“ (aus Resorzin-schmelze nach *Schumm*) und Deuterohämin (*H. Fischer*) innerhalb der Versuchsfehler gleich sind, wie nach der Identität der beiden Verbindungen zu erwarten ist, sondern daß auch die früher an einem Pyratinpräparat gefundenen Unterschiede gegenüber Deuterohämin hinsichtlich der Phthalinwirkung bei weiterer Reinigung wesentlich zurücktreten, so daß unsere neueren Messungen keinen Anlaß geben, an der Identität des Deuterohämins und „Pyratins“ zu zweifeln.

¹⁰ *Bredig* und *Müller v. Berneck*, *Z. physiol. Chem.* 31, 1899, S. 258.

¹¹ *Bredig* und *Müller v. Berneck*, l. c. S. 269: „Eine wesentliche und charakteristische Eigenschaft besonders ist der *Bredig*schen Platinflüssigkeit mit den organischen Fermenten gemeinsam, nämlich ihr kolloidaler Zustand. . .“

Besonders gern zitierte man damals den Ausspruch *Schönbeins*, nach welchem die Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxydes als das „Urbild aller Gärungen“ anzusehen ist.

die Auffassung, daß der kolloide Zustand des Platins mit der katalatischen Wirkung der Bredigschen Pt-Flüssigkeit in direkter Beziehung steht, wenig Stützen. Auf die wahrscheinliche Wirksamkeit von Platinsauerstoffverbindungen und ihren Salzen soll hier nicht näher eingegangen werden; in einer größeren Arbeit von F. Thorén aus diesem Institut wird auch dieser Punkt besprochen werden.

Daß gewisse Schwermetalle, besonders Eisen und Mangan, in alkalischer Lösung die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes sehr stark zu beschleunigen vermögen, hat bereits 1889 Tamman¹² erwähnt; Bredig und Müller v. Berneck haben in ihrer bereits zitierten sehr bemerkenswerten Arbeit einige Versuche über die Wirkung von Mn, Co, Cu und Pb angegeben. Diese orientierenden Versuche fassen sie (l. c. S. 278) folgendermaßen zusammen:

„Aus der vorstehenden Tabelle 6a entnehmen wir, daß in alkalischer Lösung katalytisch als Superoxyde noch wirksam sind:

Mn	noch	in	einer	Verdünnung	von	10,000.000	Litern
Co	„	„	„	„	„	1,000.000	„
Cu	„	„	„	„	„	1,000.000	„
Pb	„	„	„	„	„	100'000	„

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Maximalwerte der Verdünnung sich mit der Menge des Alkaliüberschusses schnell ändern, doch sollen obige Zahlen nur zur Orientierung dienen.“

Bredig scheint nach obigem die Superoxyde als die wirksamen Katalysatoren der Hydroperoxydspaltung angesehen zu haben. Im übrigen ist auf die Frage, welche Molekularart in der den Katalysator enthaltenden Lösung die eigentlich wirksame ist, bzw. welche Molekularart sich mit Hydroperoxyd verbindet und dann durch Abspaltung von O₂ auf die niedrige, katalytisch wirksame Oxydationsstufe zurückfällt, früher nicht eingegangen worden.

Zu dieser Frage sollen die hier mitzuteilenden Versuche einen Beitrag liefern.

Zur Methodik.

Hinsichtlich der Methodik unserer Versuche ist nur zu bemerken, daß wir den zeitlichen Verlauf der Hydroperoxydspaltung titrimetrisch bestimmt haben; nur einige der hier erwähnten, später ausführlicher mitzuteilenden Messungen von S. Steffenburg sind in der von ihm angegebenen Respirometermodifikation volumetrisch durchgeführt worden.

Zur Titration wurden 0·005 norm. Kaliumpermanganatlösungen verwendet. Die Reaktion wurde zu bestimmten Zeiten dadurch unterbrochen, daß gewisse Volumina der Reaktionslösung in gekühlte 2 n. Schwefelsäure einpipettiert wurden.

¹² Tamman, Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 442.

Sämtliche titrimetrischen Versuche beziehen sich auf die Reaktionstemperatur 0°. Bei allen diesen Versuchen ist die Konzentration des Hydroperoxydes in der Mischung 0·004 n. Wir haben diese kleine H₂O₂-Konzentration gewählt, weil dadurch manche Störungen, welche bei größerem Hydroperoxydüberschuß auftreten, vermieden werden. Die hier mitzuteilenden Versuche haben einen orientierenden Charakter; den Besonderheiten des zeitlichen Verlaufes der Hydroperoxydspaltung haben wir noch keine eingehenderen Versuche gewidmet. Wo Reaktionskonstanten erster Ordnung als Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben sind, beziehen sich diese auf das erste Drittel der Reaktion.

Versuche mit Kupfersalzen.

Wir gehen aus von einem bereits in einer früheren Mitteilung¹³ erwähnten Versuch, in welchem die Mischung, welche hinsichtlich H₂O₂ 0·01 norm., hinsichtlich NOH 0·2 norm. und hinsichtlich Cu 0·8 · 10⁻⁶ molar war, bei 16° die Reaktionskonstante $k \cdot 10^3 = 144$ gab.

Wir konnten ferner von den bereits bekannten Tatsachen ausgehen, daß Kupfersalze vorzugsweise in alkalischer Lösung ihre katalytische Wirkung äußern, und ferner, daß diese Wirkung nicht mit der Konzentration des Alkalis oder der Hydroxylionen proportional geht. Bei minimalen Metallkonzentrationen nimmt im Gegenteil k von einer gewissen Alkali-konzentration an wieder ab¹⁴.

Einfluß der Cu-Konzentration in „rein“ alkalischen Lösungen.

Bei orientierenden volumetrischen Versuchen bei 17°, bei einer NaOH-Konzentration von 0·01 und H₂O₂-Konzentration von 0·004 wurden für das erste Viertel der Reaktion folgende k -Werte erhalten:

0·00001 n. Cu	$k \cdot 10^3 = 47$
0·0000012 n. Cu	= 3·8

Während hier die Reaktionsgeschwindigkeit stärker anstieg als die Cu-Konzentration, war dies bei einer 20mal geringeren NaOH-Konzentration, also bei 0·005 n. NaOH nicht mehr der Fall.

Die folgenden Resultate sind titrimetrisch erhalten.

0·002 n. NaOH	Minuten	cm ³ KMnO ₄	$k \cdot 10^3$
0·002 n. CuSO ₄	0	2·79	—
	3	2·08	42
	6	1·79	32
	9	1·54	29

¹³ Euler, Runehjelm und Steffenburg, Svenska Vet. Akad. Archiv Kemi 10B, 1929, Nr. 7.

¹⁴ Dies gilt auch für reine Alkalilösungen von Hydroperoxyd; inwieweit die in solchen Lösungen eintretende Hydroperoxyd-Spaltung durch Spuren katalysierender Metalle bedingt ist, steht noch nicht fest.

0·002 n. NaOH	Minuten	cm ³ KMnO ₄	k · 10 ³
0·0002 n. CuSO ₄	0	3·33	—
	5	2·97	9·9
	10	2·75	8·3
	20	2·57	5·6
	30	2·32	5·2

Auch bei einem früheren Versuch mit der Alkalinität 0·005 ist das Verhältnis der zur Fünfterspaltung des Hydroperoxydes erforderlichen Zeiten 8 : 1, wenn die Cu-Konzentration im Verhältnis 1 : 10, nämlich von 0·0001 auf 0·001 ansteigt.

Wir haben schon in einer früheren Mitteilung erwogen, ob an diesen Wirkungen von Kupfersalzen in alkalischen Lösungen Cuprat-Ionen beteiligt sind. Jedenfalls können dieselben nur in äußerst geringer Menge anwesend sein. Kupferoxyd bzw. Hydroxyd zeigt neben seinen basischen allerdings auch saure Eigenschaften¹⁵, letztere sind aber so schwach, daß das Natriumcuprat zum allergrößten Teil hydrolysiert sein muß. Das Cu(OH)₂ ist also in der alkalischen Reaktionsmischung teilweise in kolloider Lösung vorhanden, teilweise suspendiert bzw. emulgiert.

Der Umstand, daß unsere Parallelversuche oft große Schwankungen zeigen und im allgemeinen mit keiner größeren Genauigkeit als etwa 20% reproduzierbar sind, hat seine Ursache in dem labilen Zustand, in dem sich die nicht echt gelösten Cu-Verbindungen in der Reaktionsmischung befinden.

Unter diesen Umständen war es nicht möglich, aus kinetischen Versuchen Aufschlüsse über die Art der reaktionsvermittelnden Molekülarten in rein alkalischen Schwermetallsalzlösungen zu erhalten. Wir sind deshalb zur Herstellung komplexer Salze übergegangen, um zu ermitteln, welche Metallkomplexe katalytisch wirksam sind.

Diese Frage ist in diesem Institut bereits mit O. Ehrensvärd in Angriff genommen worden, der seine Versuche über Hydroperoxyd-Katalysatoren fortsetzen wird.

Man kann den Cu-Gehalt alkalischer Lösungen stabilisieren, indem man das Cu an hydroxylhaltige Stoffe, wie Kohlehydrate, höherwertige Alkohole, Oxysäuren oder auch Aminosäuren komplex bindet. Nach unseren bis jetzt gewonnenen Erfahrungen hat Kupfer in solchen komplexen Anionen keine oder nur sehr geringe katalytische Wirksamkeit, sofern nicht der Komplex im Überschuß ist.

So ist z. B. in einer Mischung, welche bezüglich NaOH 0·002 n. und bezüglich Cu 0·002 und bezüglich Glykokoll 0·1 n. ist, die Reaktionskonstanten $k \cdot 10^3 < 0\cdot2$.

Anders verhalten sich die komplexen Metall-Kationen. Um über Wirkungen des Pyridins bei Eisen-Katalysen näheren Aufschluß zu gewinnen, wurde die Wirksamkeit von Cu-Pyridin-Komplexen studiert.

¹⁵ H. v. Euler, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, 1903, S. 77. Vgl. hiezu auch Kohlschütter, Z. anorg. Chem. 111, 1920, S. 193; H. v. Euler und Ulf v. Euler, Z. anorg. Chem. 124, 1922, S. 70.

Reaktionsmischung:	0·002 n. NaOH	0·0002 n. Cu	$k \cdot 10^3$
	0·02 n. Pyridin	Mittel: 21
	Ohne Pyridin	Mittel: 7·5

Auch hier sinken die Reaktionskoeffizienten sehr stark. Von den zehn angestellten Versuchen sei hier einer angeführt, um dieses Abfallen von k zu zeigen:

Minuten	KMnO ₄	$k \cdot 10^3$
0	3·29	—
5	2·18	35·7
10	1·77	26·9
20	1·54	16·5
30	1·24	14·1

Ein Parallelversuch mit den entsprechenden NaOH- und Pyridin-Konzentrationen, aber ohne Cu, ergab keine meßbare H₂O₂-Spaltung. Mit abnehmender Alkalinität steigt zunächst die Spaltungsgeschwindigkeit stark an. So wurden für Lösungen

0·001 n. NaOH
0·0002 n. Cu
0·02 n. Pyridin

Reaktionsgeschwindigkeiten¹⁶ gefunden, welche im Mittel $k \cdot 10^3 = 100$ betragen. Diese Reaktionskoeffizienten erster Ordnung nahmen mit fortschreitender Zeit noch mehr ab als in den oben erwähnten Beispielen. Wie zu erwarten, steigt die Spaltungsgeschwindigkeit auch mit steigender Pyridinkonzentration stark an und wird bei 0·1 n. Pyridin unmeßbar groß.

Ersetzt man in obigen Reaktionsmischungen Pyridin mit Ammoniak, so steigt die Spaltungsgeschwindigkeit durchweg an. Genauere Angaben über die katalatische Wirkung des Komplexes Cu(NH₃)₄ werden später mit G. Ehrensvärd mitgeteilt werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß nach Messungen des einen von uns die Affinität des Cupri-Ions zum Pyridin erheblich schwächer ist als zum Ammoniak, so daß die Konzentration der Ionen Cu(Py)₄ bei gleicher Metall- und Basenkonzentration erheblich geringer ist als die der Ionen Cu(Am)₄. Auf die Eiweiß- und Schwefelkomplexe von Cu, Ag und Co werden wir bald zurückkommen^{16a}.

Versuche mit Silbersalzen.

Auch Silbersalze üben in alkalischer Lösung als Ammoniak- oder Pyridin-Komplexe ziemlich starke katalatische Wirkungen aus, die bisher noch nicht quantitativ gemessen worden sind. Folgendes Beispiel gibt den Verlauf der Reaktion an:

¹⁶ Wo k -Werte zum Vergleich oder zum Ausdruck des Endresultates benützt werden, beziehen sich dieselben, wie schon erwähnt, auf das 1. Drittel der Reaktion.

^{16a} Eiweiß-Komplexe des Cu scheinen an den katalatischen Wirkungen tierischer Flüssigkeiten und Organe beteiligt zu sein.

Minuten	cm^3 $KMnO_4$	$k \cdot 10^3$	Mischung
0	2·62	—	0·0002 n. $AgNO_3$
2	1·43	13·1	0·002 n. NH_3
3	1·31	10·0	0·002 n. $NaOH$
5	1·01	8·3	
10	0·76	5·4	

Es zeigt sich also ein starker Abfall des Reaktionskoeffizienten. Vergleichen wir die Geschwindigkeiten als die inversen Werte der Zeiten, welche zum Ablauf von einem Drittel der Reaktion erforderlich sind, für die analogen ammoniakalischen Lösungen des Kupfersulfates, so zeigt es sich, daß die Silberammoniakbase stärker katalatisch wirksam ist als die Kupferammoniakbase¹⁷. Für die oben angegebenen Konzentrationen ergibt sich nämlich

Silberkomplex	$k \cdot 10^3 = 150$
Kupferkomplex	45

Was die rein alkalischen Lösungen von Silbernitrat betrifft, so wird in denselben auch bei so kleinen Ag -Konzentrationen, wie 0·0002 norm. und bei Alkalinitäten von etwa 0·002 norm. $NaOH$, Hydroperoxyd schnell zerlegt. Nur ist der zeitliche Verlauf einer solchen Reaktion außerordentlich schwer reproduzierbar, da die kleinsten Verschiedenheiten beim Mischen der Komponenten verschiedenartige Fällung des Silberoxydes hervorrufen, wodurch wir es nicht möglich machen konnten, daß sich bei jeder Wiederholung des Versuches dasselbe Gleichgewicht zwischen Silberoxyd und H_2O_2 einstellt. Versucht man die Reaktionskoeffizienten erster Ordnung zu messen, so findet man, daß dieselben vom Reaktionsbeginn an sehr rasch abfallen.

Es bedeutet also eine wesentliche Erleichterung, mit Lösungen von N -Basen zu arbeiten, in welchen der Silberoxydkomplex gebunden wird und dadurch höhere Löslichkeit besitzt als in reinem Alkali, also z. B. in Lösungen von Ammoniak oder Pyridin.

Auch hier zeigt sich, wie bei den Kupfersalzen, die Wirkung des Pyridins auf die katalatische Spaltungsfähigkeit der Silberbase geringer als die des Ammoniaks. Wir erhielten nämlich bei übereinstimmender Konzentration von Ag (0·0002 n.) und von $NaOH$ (0·002 n.) die gleiche katalatische Geschwindigkeit, u. zw. 150, wenn die Pyridinkonzentration rund zehnmal so groß (0·02 n.) war als die Ammoniakkonzentration. Nach unseren früheren Messungen¹⁸ und Berechnungen ist dieses Ergebnis

¹⁷ Daß nach unseren Befunden Nickelsalze durch Pyridin-Basen viel weniger aktiviert werden als Co -, Cu - und Ag -Salze, kann zum Teil mit der geringeren Affinität des Pyridins und Ammoniaks zum Ni -Ion zusammenhängen (vgl. Euler, Ber. D. ch. G. 37). Wesentlich ist natürlich Affinität und speziell Spaltungsgeschwindigkeit der Nickelhydroxyd- H_2O_2 -Verbindung. Besonders bemerkenswert sind die Co -Komplexe.

¹⁸ Euler, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 2768.

in guter Übereinstimmung mit den Affinitäten des Ammoniaks und des Pyridins zum Silberion. Für die Dissoziationskonstanten der Silberkomplexe

$$K = \frac{[\text{Ag}] \times [\text{N-Base}]^2}{\text{Ag-Komplex}}$$

waren nämlich folgende Werte gefunden worden:

Pyridin-Komplex	$K = 4.10^{-5}$
Ammoniak-Komplex . . .	5.10^{-8}

Wie sich bei gleichbleibender Pyridin-Konzentration, 0.02 normal, die Reaktionsgeschwindigkeit mit den Konzentrationen von Ag und NaOH ändert, geht aus folgender Tabelle hervor:

Reaktionskoeffizienten $k \cdot 10^3$ (0°); Pyridin 0.02 norm.

Alkali	0.0002 n. Ag	0.0001 n. Ag	0.00002 n. Ag	0.00001 n. Ag
0.002 n. NaOH . .	150	110	40	5
0.02 n. NaOH . .	—	—	160	40
0.1 n. NaOH . .	—	—	—	20
0.2 n. NaOH . .	—	—	50	10

Die k -Werte sind Mittel aus vielen Einzelversuchen. Dabei haben sich oft große Variationen ergeben, z. B. im Versuch mit 0.0001 n. Ag und 0.002 n. NaOH; die Mischung wurde zuweilen klar erhalten, zuweilen aber auch milchig trüb; in letzterem Falle wurden die größeren und zeitlich schneller abfallenden Reaktionskoeffizienten gefunden.

Immerhin scheinen uns die erhaltenen Zahlen nicht ohne Interesse als Ausgangspunkte für weitere Studien.

Der Befund, daß Ammoniak- und Pyridinzusätze zu alkalischen Silbernitratlösungen die spezifische Geschwindigkeit der H_2O_2 -Spaltung steigern, kann kaum anders gedeutet werden, als daß die Ionen AgAm_2 bzw. AgPy_2 an der Reaktion beteiligt sind¹⁹.

Die Konzentrationsfunktion des Alkalis scheint sich aus zweierlei Einflüssen zusammensetzen, nämlich demjenigen auf das Hydroperoxyd²⁰ und demjenigen auf den Katalysator. Ersterer scheint eine bereits früher in Betracht gezogene Vermutung zu stützen, die sich etwa dahin formulieren ließe, daß dem Anion des Hydroperoxyds eine höhere spezifische Spaltungsgeschwindigkeit oder aber eine höhere Affinität zum Katalysator zukommt als dem undissoziierten Hydroperoxyd.

¹⁹ In diese Wirkung ist die Löslichkeitserhöhung des Silberoxyds durch Ammoniak bzw. Pyridin einbegriffen.

²⁰ Über die Salzbildung des Hydroperoxyds mit Alkalien siehe Calvert, Z. physikal. Chem. 33, 1901, S. 513. — Calvert und Bredig, Z. Elektrochem. 17, 1901, S. 622.

Der Einfluß des Alkalis auf den Katalysator bedingt vermutlich das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, welches bei steigender Alkalikonzentration eintritt, bzw. die Abnahme der k -Werte, welche (in 0.02 norm. Pyridinlösung) in Alkalinitäten über 0.05 n. statthat²¹. Es dürfte sich hier in erster Linie um Löslichkeitsänderungen und Flockungserscheinungen am Silberhydroxyd²² handeln, welche zusammen ein Maximum der Katalysatorkonzentration bedingen.

Im Anschluß an die Bestimmungen der Affinitätskonstanten Hämin-Hydroperoxyd durch Euler und Josephson richtet sich die Fortsetzung dieser Versuche auf die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der Spaltungsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds in alkalischen Metallsalzlösungen und der Konzentration der reaktionsvermittelnden Molekülarart, welche aus dem Katalysator und dem Hydroperoxyd entsteht²³.

Halten wir uns speziell an die Silbersalze²⁴, so kommen zunächst die Produkte $\text{AgOH} \times \text{H}_2\text{O}_2$ bzw. $(\text{NH}_3)_2\text{AgOH} \times \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{Py}_2\text{AgOH} \times \text{H}_2\text{O}_2$ in Betracht, wobei zu beachten ist, daß $(\text{NH}_3)_2\text{AgOH}$ eine sehr viel stärkere Base als AgOH , also fast vollständig, dissoziiert ist. In dem Maße, als Hydroperoxyd in alkalischer Lösung Anionen bildet, ist auch mit dem Ion O_2H^- , also mit den Komplexen $\text{Ag} \cdot \text{O}_2\text{H}$ bzw. $\text{Py}_2\text{Ag} \cdot \text{O}_2\text{H}$ zu rechnen.

Die katalytischen Wirkungen der Cu-Pyridin-Verbindungen sind umso interessanter, als die Aussicht besteht, sie mit denjenigen der Hämochromogen-Pyridin-Verbindungen in Beziehung zu setzen; letztere sind bekanntlich durch die sehr bemerkenswerten Versuche von v. Zeynek²⁵, R. Hill²⁶, D. Keilin²⁷, Ansom und Mirsky²⁸, sowie Kuhn²⁹ eingehend studiert worden.

²¹ Wie weitere Versuche gezeigt haben, tritt dieses Maximum in um so höherer Alkalinität auf, je höher die Pyridinkonzentration ist.

²² Hiezu kommt das bei Zusatz von H_2O_2 zu alkalischen Silberhydroxydlösungen auftretende „kolloide Silber“. Wir führen ein paar Versuche mit stärkeren Alkalikonzentrationen an:

Mischung a): $5 \text{ cm}^3 0.001 \text{ n. AgNO}_3 + 5 \text{ cm}^3 0.5 \text{ n. Pyridin} + 5 \text{ cm}^3 1 \text{ n. NaOH}$.

Versetzt man diese Mischung a) mit $10 \text{ cm}^3 0.01 \text{ n. Hydroperoxyd}$, so färbt sich die Lösung sofort blau. Diese blaue Lösung entfärbt sich auch bei 2 Minuten langem Kochen nicht. — Versetzt man die Mischung a) mit $1 \text{ cm}^3 30\%$ igem H_2O_2 , so wird die Lösung nicht blau, sondern färbt sich unter stürmischer Gasentwicklung und starker Wärmeentwicklung gelblich.

Mischung b): $5 \text{ cm}^3 0.01 \text{ n. AgNO}_3 + 5 \text{ cm}^3 1 \text{ n. NaOH}$.

Die dunkelbraune Mischung hellt sich bei Zusatz von $0.5 \text{ cm}^3 30\%$ igem H_2O_2 etwas auf, wird aber nicht blau, auch nicht auf nachherigen Zusatz von Pyridin. Gleiches Resultat, wenn Mischung b) 0.1 n. NaOH enthält. Mischung b) + $10 \text{ cm}^3 0.01 \text{ n. H}_2\text{O}_2$ zeigt mäßige Gasentwicklung, welche auf Zusatz von Pyridin wesentlich zunimmt.

²³ Daß bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Silberoxyd (schließlich) Sauerstoff und Silber entsteht, hat bereits Thénard angegeben. Siehe hiezu auch Baeyer und Villiger, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 749 und 2769. Aus Baeyers und Villigers Versuchen geht hervor, daß sich für die Bildung eines superoxydischen Zwischenprodukts präparative Anhaltspunkte nicht gewinnen ließen.

²⁴ Vgl. Euler, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 1854.

²⁵ R. v. Zeynek, Z. physiol. Chem. 70, 1910, S. 224.

²⁶ R. Hill, Proc. Roy. Soc. B. 166, 1926, S. 419.

²⁷ D. Keilin, Proc. Roy. Soc. B. 100, 1926, S. 129.

²⁸ Ansom und Mirsky, Jl. Gen. Physiol. 12, 1929, S. 401 und 581.

²⁹ Kuhn und Wassermann, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1550.