

Katalyse XV. — Einige induzierte Reaktionen und ihre Analogie im tierischen Körper.

Von N. N. MITTRA und N. R. DHAR.¹⁾

In zwei früheren Arbeiten aus dieser Reihe sind verschiedene Fälle von induzierten Reaktionen untersucht und besprochen worden.²⁾

In dieser Arbeit sind einige weitere induzierte Reaktionen untersucht worden. Wenn die Oxydation durch Sauerstoff bewirkt wurde, so setzte man in einigen Fällen die Gemische bei gewöhnlicher Temperatur dem atmosphärischen Sauerstoff aus und in anderen leitete man reines Sauerstoffgas etwa 30 Minuten in jedem Falle in die Flüssigkeiten ein.

Primäre Reaktion.		Sekundäre Reaktion.	
1. Mercurichlorid	+ Natriumsulfit	→ Mercurichlorid + Natriumarsenit	
2. Mercurichlorid	+ Ameisensäure	→ Mercurichlorid + „	
3. Mercurichlorid	+ Natriumphosphit	→ Mercurichlorid + „	
4. Mercurichlorid	+ Natriumsulfit	→ Mercurichlorid + Arsenige Säure	
5. Mercurichlorid	+ Natriumphosphit	→ Mercurichlorid + Arsenige Säure	
6. Natriumsulfit	+ Luftsauerstoff	→ Natriumnitrit + Luftsauerstoff	
7. Natriumsulfit	+ „	→ Kaliumoxalat + „	
8. Natriumsulfit	+ „	→ Ferro-Ammoniumsulfat + Luftsauerstoff	
9. Natriumsulfit	+ „	→ Kobaltohydroxyd + „	
10. Natriumsulfit	+ „	→ Nickelohydroxyd + „	
11. Schwefligsäure	+ „	→ Ferrosulfat + „	
12. Ferrohydroxyd	+ „	→ Kaliumoxalat + „	
13. Schwefligsäure	+ „	→ Stannochlorid + „	
14. Ferrohydroxyd	+ „	→ Nickelohydroxyd + „	
15. Kobaltohydroxyd	+ „	→ Nickelohydroxyd + „	
16. Manganohydroxyd	+ „	→ Nickelohydroxyd + „	
17. Cerohydroxyd	+ „	→ Nickelohydroxyd + „	
18. Natriumsulfit	+ „	→ Natriumarsenit + „	
19. Natriumsulfit	+ „	→ Manganohydroxyd + „	
20. Natriumsulfit	+ „	→ Natriumthiosulfat + „	
21. Stannochlorid	+ „	→ Ferro-Ammoniumsulfat + Luftsauerstoff	

Bei den Reaktionen Nr. 18—21 wird die Geschwindigkeit der primären Reaktion viel geringer in Gegenwart der zweiten Substanz.

¹⁾ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ DHAR, *Journ. chem. Soc.* 111 (1917), 694; *Proc. K. Akad. Wetensch. Amst.* 23 (1921), 1075.

Bei den folgenden Reaktionen wurden die fraglichen Stoffe entweder gemischt mit Natriumsulfit oder es wurde Ferrohydroxyd und Wasser zugesetzt und dann durch das Gemisch etwa eine halbe Stunde Sauerstoff geleitet.

Nach halbstündiger Oxydation in jedem Falle erhitze man das Gemisch, um Kohlendioxyd — das Endprodukt der Oxydation — auszutreiben, und absorbierte das Kohlendioxyd in Kalkwasser. Man erhielt in allen Fällen merkliche Mengen von Kohlendioxyd.

Die Oxydation wurde in den folgenden Fällen induziert in Gegenwart von Natriumsulfit, das selbst durch Einleiten von Sauerstoff in die Gemische oxydiert wurde.

Harnstoff, Stärke, Traubenzucker, Rohrzucker, Kaliumoxalat, Natriumacetat, Natrium-Kaliumtartrat, Natriumformiat, Natriumcitrat, Aceton, Chloralhydrat, Chloroform, Glycerin, Chininsulfat, Natriumsukzinat, Methylalkohol, Äthylalkohol, Phenol, Glutarsäure, Maltose, Kaliumstearat, Cholesterin, Anthrachinon, Acetanilid, Bruzin, Phenolphthalein und Gummi arabicum.

Die Oxydation von frisch gefälltem, und sorgfältig durch Waschen von Alkali befreitem Ferrohydroxyd beim Einleiten von Sauerstoff in seine wäßrige Suspension induziert die Oxydation der folgenden Stoffe:

Harnstoff, Stärke, Traubenzucker, Rohrzucker, Kaliumoxalat, Natriumacetat, Natrium-Kaliumtartrat, Natriumformiat, Natriumcitrat, Aceton, Chloralhydrat, Glycerin, Chininsulfat, Natriumbenzoat, Natriumsukzinat, Methyl- und Äthylalkohol, Phenol, Phenolphthalein und Gummi arabicum.

Bei den folgenden Oxydationsreaktionen, die entweder in Gegenwart von Natriumsulfit oder von frisch gefälltem Ferrohydroxyd stattfanden, wurde neben Kohlendioxyd auch Aldehyd — ein Zwischenprodukt der Oxydation — mit SCHIFFS Reagens nachgewiesen.

Methyl- und Äthylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Glutarsäure, Phenol und Bruzin.

Bei der Oxydation von Benzylalkohol erhielt man saure Reaktion gegen Lackmus.

Der weite Anwendungsbereich und die allgemeine Nützlichkeit dieser induzierten Reaktionen ergeben sich augenscheinlich aus der Tatsache, daß diese verschiedenen Verbindungen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht von Sauerstoff oxydiert werden, sich

leicht oxydieren lassen, wenn man sie mit Natriumsulfit oder Ferrohydroxyd mischt, und diese der Oxydation unterwirft.

Es ist klar, daß verschiedene Stufen der Oxydation dieser organischen Stoffe auftreten, bis das Endprodukt der Oxydation erreicht wird.

Es ist unmöglich, die Wichtigkeit dieser Reaktionen in ihrer Beziehung zu den Oxydations- und Reduktionserscheinungen im tierischen Körper zu verkennen. Es ist bekannt, daß eine Molekel Stearinsäure, die vom Körper in Form von Fett aufgenommen wird, der Verbrennung in der Art unterliegen kann, daß jedes ihrer 18 Kohlenstoffatome in Kohlendioxyd verwandelt wird; niemand aber nimmt an, daß eine solche Veränderung sogleich und unmittelbar stattfindet, so daß jedes Kohlenstoffatom sich gleichzeitig von den an ihm haftenden Wasserstoffatomen trennt und sich mit Sauerstoff unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasser verbindet. Wir haben dieselbe Umwandlung im Laboratorium mit Kaliumstearat hervorgerufen, indem wir seine Oxydation induzierten durch die primäre Oxydation von Natriumsulfit oder Ferrohydroxyd mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur.

Im tierischen Körper wird Essigsäure sehr leicht zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert; ihre Oxydation im Laboratorium haben wir hervorgerufen mit Hilfe von Natriumsulfit oder Ferrohydroxyd, indem wir diese durch Sauerstoff oxydierten.

Die Stoffe, die im tierischen Körper der aktiven Umwandlung unterliegen, nämlich die Proteine, Kohlehydrate, Fette und ihre Abkömmlinge, sind unter gewöhnlichen Bedingungen praktisch völlig widerstandsfähig gegen Oxydation durch Sauerstoff; im tierischen Körper wird jedoch der Kohlenstoff aller dieser Verbindungsklassen leicht zu Kohlendioxyd oxydiert. Es wird allgemein zugegeben, daß eine Art von Aktivierung des Sauerstoffgases im Körper stattfinden muß, damit sich die beobachteten chemischen Umwandlungen erklären lassen. Es ist bemerkenswert, daß eine sehr große Zahl dieser biochemischen Oxydationen im Laboratorium nachgeahmt werden konnte durch den einfachen Vorgang der erwähnten induzierten Oxydation. Wir sind jetzt damit beschäftigt, diese Art der induzierten Oxydation weiter zu verallgemeinern und die Zwischenprodukte der Oxydation in diesen Fällen aufzusuchen.

In einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, daß das Oxydationsvermögen von Wasserstoffperoxyd stark beschleunigt wird in Gegenwart von Ferro- und Ferrisalzen; wenn z. B. Weinsäure oder Stärke

bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoffperoxyd zusammengebracht werden, so findet kaum irgendeine chemische Reaktion statt, sobald man aber ein Ferro- oder ein Ferrisalz zusetzt, so tritt eine schnelle Oxydation der Weinsäure oder der Stärke ein.¹⁾ Reaktionen dieser Art sind zur Erklärung der Oxydationen im menschlichen Körper von großer Wichtigkeit. Die Nahrung des tierischen Körpers wird vom atmosphärischen Sauerstoff oxydiert und liefert uns Wärme und Energie. Im tierischen Körper läßt sich die Bildung eines Peroxydes aus dem aufgenommenen Sauerstoff nachweisen, und dies Peroxyd oxydiert die dem Körper zugeführte Nahrung.

Wie wir im Laboratorium zeigen konnten, daß Eisen- (Ferro- oder Ferri-)salze deutlich die Oxydationswirkung des Peroxydes beschleunigen, so beschleunigt auch in ähnlicher Weise im tierischen Körper das im Blut vorhandene Eisen katalytisch die Oxydation der Nahrungsstoffe durch das Peroxyd, das im Körper aus dem eingeatmeten Sauerstoff gebildet wird. Wenn nun ein Mangel an Eisen im Blut vorhanden ist, so leidet der tierische Körper an Anämie, weil die Menge des für eine schnelle Oxydation erforderlichen Katalysators zu gering ist. In diesem Zustand wird durch Aufnahme von Eisensalz der natürliche Mangel ausgeglichen und der notwendige Oxydationsgrad wird dann stattfinden. Dies ist wahrscheinlich der Mechanismus für die innere Anwendung von Eisensalzen in Ferro- oder in Ferriform in der Medizin.

In einer früheren Mitteilung ist gezeigt worden, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Natriumsulfit in Gegenwart von Natriumarsenit sehr gering wird, d. h. Natriumarsenit, welches einer langsamen Oxydation unterliegt, wirkt als starker negativer Katalysator bei Oxydation von Natriumsulfit.²⁾ In ähnlicher Weise erniedrigt auch eine Oxalatlösung, die gleichfalls langsam oxydiert wird, in Gegenwart von Natriumsulfit, welches selbst der Oxydation unterliegt, in merklichem Umfange die Oxydation von Natriumsulfit durch atmosphärischen Sauerstoff. Ebenso konnten wir beobachten, daß Manganhydroxyd, Ferrohydroxyd und Natriumthiosulfat, die beim Durchleiten von Sauerstoff in Gegenwart einer Lösung von Natriumsulfit langsam oxydiert werden, die Oxydation des letzten merklich verzögern. Außerdem vermindern Ferrosalze die Oxydation von Stannosalzen an der Luft. Es ist demnach an-

¹⁾ DEAR, *Journ. chem. Soc.* **111** (1917), 694.

²⁾ DEAR, *Proc. Acad. Wetensch. Amsterdam* **23** (1921), 1074.

zunehmen, daß die Erscheinung der negativen Katalyse nur dann möglich ist, wenn der Katalysator oxydiert werden kann. Diese Fälle sind von großer Wichtigkeit im Hinblick auf die Streitfrage der negativen Katalyse.

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß Mangano-salze bei der Oxydation von Ameisen- und phosphoriger Säure durch Chromsäure als starke negative Katalysatoren wirken; Mangano-salze können aber leicht in die Manganiform übergehen. Überdies ist von verschiedenen Forschern beobachtet worden, daß organische Stoffe, besonders Hydrochinon, Bruzin usw. als negative Katalysatoren bei der Oxydation von Natriumsulfit durch Sauerstoff wirken, und alle diese organischen Stoffe sind selbst leicht oxydierbar. Es ist bekannt, daß die Oxydation von Phosphor durch Sauerstoff verzögert wird durch die Dämpfe verschiedener organischer Stoffe, z. B. Äther, Alkohol, Terpentin usw. und die Oxydation von Chloroform wird verzögert durch die Gegenwart kleiner Mengen von Alkohol. Nun sind alle diese negativen Katalysatoren gute Reduktionsmittel und selbst leicht oxydierbar. Demnach tritt bei Oxydationsreaktionen die Erscheinung der negativen Katalyse dann ein, wenn der Katalysator selbst leicht oxydiert werden kann.

¹⁾ DHAR, *Journ. chem. Soc.* 111 (1917), 707.

Allahabad, Indien. *Muir Central College, Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. November 1921.