

## Über die fermentative Hydroperoxydzersetzung.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von P. Waentig und O. Steche.

Von

George Senter.

Der Redaktion zugegangen am 24. Juli 1911.)

Die zitierte ausführliche Arbeit von den Herren Waentig und Steche<sup>1)</sup> beschäftigt sich mit dem hydroperoxydzersetzenden Enzym des Blutes und besteht wesentlich in einer Wiederholung und Ausdehnung meiner vor einigen Jahren über dieses Thema ausgeführten Untersuchungen. Obgleich, wie die Verfasser selbst hervorheben, «die Resultate im allgemeinen als Bestätigung der Senter'schen Befunde in vieler Hinsicht betrachtet werden können», haben sie doch in einem wesentlichen Punkt von meinen Resultaten etwas abweichende Beobachtungen gemacht. Da die Versuche der beiden Verfasser in bezug auf diesen Punkt nicht ganz einwandfrei erscheinen und die Sache für die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen wichtig ist, werde ich mir einige Bemerkungen dazu erlauben.

Die jetzige Stellung der Sache ist kurz folgende. Es ist von mir bewiesen worden, daß die Hämase (Blutkatalase) von Hydroperoxyd auch in verdünnter Lösung allmählich inaktiv gemacht wird (oxydiert); wenn man aber bei 0° in nicht über  $\frac{1}{50}$ -n-Lösung arbeitet, die Inaktivierung des Enzyms durch Hydroperoxyd vernachlässigt werden kann. In Zusammenhang damit ist gefunden worden, daß in verdünntem Hydroperoxyd (weniger als  $\frac{1}{50}$ -normal) die Reaktion ziemlich genau monomolekular verläuft, die Geschwindigkeitskoeffizienten nehmen sogar etwas zu im Laufe der Reaktion. Diese Resultate sind später von H. Euler<sup>2)</sup> vollkommen bestätigt worden. Auch ist mein Befund, daß die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds auf Hämase sich bei 0° erst in etwa  $\frac{1}{50}$ -n-Lösung bemerkbar macht, von Waentig und Steche akzeptiert worden. Trotzdem finden die letztgenannten Verfasser, daß in den meisten Fällen die Geschwindigkeitskoeffizienten in  $\frac{1}{200}$ -n-Hydroperoxyd. berechnet

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift. 1911, Bd. 72, S. 226.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem., 1903, Bd. 44, S. 257; 1905, Bd. 51, S. 682.

<sup>3)</sup> Hofmeisters Beiträge. 1906, Bd. 1, S. 1.

für eine Reaktion erster Ordnung, gewöhnlich im Laufe der Reaktion bedeutend abnehmen. Das ist aber nicht immer der Fall: von fünf verschiedenen Hämasepräparaten geben zwei gute Konstante für eine monomolekulare Reaktion, während die Koeffizienten für die drei anderen bedeutend abnehmen. Aus diesen Resultaten ziehen die Verfasser den Schluß, daß «die fermentative Hydroperoxydzersetzung mit aus Blut gewonnenen Fermentlösungen sich im allgemeinen nicht dem Schema der Reaktion erster Ordnung anpaßt; insbesondere genügen die von Senter gegebenen Erklärungen nicht, die Abweichungen von diesem Schema zu deuten». Dann wird darauf hingewiesen, daß die Versuche mit verschiedenen Hämasepräparaten nicht reproduzierbar sind.

Für diesen merkwürdigen Unterschied zwischen den verschiedenen Hämasepräparaten haben die Verfasser keine Erklärung finden können. Es soll aber darauf hingewiesen werden, daß sie keinen direkten Beweis erbracht haben dafür, daß das Enzym in allen Fällen nach Ablauf der Reaktion seine ursprüngliche Aktivität behält. Dieser Beweis ist in meiner ursprünglichen Arbeit so geliefert worden, daß das Enzym mit verdünnter Hydroperoxydlösung behandelt wird; nach Ablauf der Reaktion wird eine neue Menge Hydroperoxyd hinzugefügt und die Aktivität des Enzyms von neuem festgestellt. Erst wenn die Herren Waentig und Steche den Beweis erbracht haben, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten während der Reaktion abnehmen, ohne daß das Enzym geschädigt wird, werden ihre Schlüsse stichhaltig. Sonst kann angenommen werden, daß die verschiedenen Präparate nicht dieselbe Empfindlichkeit gegen Hydroperoxyd zeigen und daß die Abnahme der Konstanten mit einem langsamen Inaktivwerden des Enzyms im Zusammenhang steht.

Die Sache ist wichtig in bezug auf die von mir entwickelte Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in mikroheterogenen Systemen.<sup>1)</sup> Der wesentliche Punkt dieser Theorie ist der Hinweis, daß die Rührung der Lösung durch die Brownsche Bewegung der Partikelchen besorgt wird; dadurch sind die mikroheterogenen Systeme in Zusammenhang gebracht mit den makroheterogenen Systemen, für welche die bekannte Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit von Noyes und Whitney und von Nernst entwickelt worden ist. Die betreffende Theorie ist in erster Linie für die Platinkatalyse des Hydroperoxyds entwickelt und scheint jetzt ziemlich allgemein angenommen zu sein;<sup>2)</sup> es ist aber darauf hingewiesen worden, daß die Theorie auch für die Hämasekatalyse gerecht wird.

Waentig und Steche bemerken u. a., daß ich keinen bestimmten Grund für den aufsteigenden Gang der Konstante in verdünnter Lösung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem., 1905, Bd. 52, S. 737; S. Physical. Chem., 1905, Bd. 9, S. 311.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Gertrud Woher, «Die Katalyse», 1910, S. 84—87; Freundlich, «Kapillarchemie», 1909, S. 388.

geben konnte. Das ist ein Irrtum. Es ist in der eben zitierten Arbeit <sup>4)</sup> darauf hingewiesen worden, daß die Zunahme in den Werten der Konstanten durch die rührende Wirkung des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs erklärt werden kann. Die Sache ist aber kompliziert insofern, als die Bildung von Bläschen des Sauerstoffs auf den Oberflächen der Teilchen die Diffusionsschicht unterbrechen und die Wirkungen zu verzögern suchen sollte. Für die volle Diskussion dieser Fragen muß auf die betreffende Arbeit hingewiesen werden. Die rührende Wirkung des Sauerstoffs (welche von Waentig und Steche gar nicht in Betracht gezogen wird) muß bei hoher Temperatur immer mehr in Betracht kommen, und Schlüsse aus dem Gang der «Konstanten» bei 20 und 30° dürfen nur mit Vorbehalt gezogen werden.

Auf andere interessante Punkte kann hier nicht eingegangen werden. Zum Schluß soll bemerkt werden, daß der von mir gefundene und von Euler bestätigte monomolekulare Verlauf der Hämasenkatalyse des Hydroperoxyds in verdünnter Lösung durch die Versuche von Waentig und Steche nicht widerlegt worden ist. Ferner, die von mir entwickelte Theorie der Platinkatalyse gibt auch eine befriedigende Vorstellung der bis jetzt festgestellten Phänomene der Hämasenkatalyse. Ob die Theorie die weitere Prüfung bestehen wird, muß die Zukunft entscheiden. In dieser Beziehung wird man die weiteren Resultate der offenbar sehr sorgfältigen Untersuchungen der Herren Waentig und Steche mit großem Interesse erwarten.

Chemical Department St. Marys Hospital Medical School, London W.

<sup>4)</sup> loc. cit., S. 742.