

ALFONS KRAUSE und FLORIAN DOMKA

Anorganische Träger/Ionen-Fermentmodelle vom Katalasetypus, die die Auswirkungen des katalytischen Ionenantagonismus und der katalytischen Mutation zeigen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 21. Juli 1961)

Sehr aktive Katalasemodelle mit basischem Nickelcarbonat als Träger und den Ionen Ag^{\oplus} , $\text{Mn}^{2\oplus}$ und $\text{Co}^{2\oplus}$ werden beschrieben. Mit der Ionenkombination $\text{Ag}^{\oplus} + \text{Mn}^{2\oplus}$ tritt katalytischer Ionenantagonismus und katalytische Mutation auf.

Die anorganischen Fermentmodelle neuerer Prägung, unter welchen sich ausgezeichnete Oxydase-, Katalase- sowie Peroxydasemodelle und sogar ein „anorganisches Superferment“ befinden¹⁾, sind nach ähnlichen Prinzipien konstruiert wie die natürlichen Enzyme dieser Art. Sie bestehen aus einem Träger, der bestenfalls eine kolloide Substanz sein sollte, und einer prosthetischen Gruppe, deren Funktion von einem entsprechenden Ion ausgeübt wird, das auf dem betr. Träger untergebracht ist. Solche zusammengesetzten Träger/Ionen-Fermentmodelle können, auch wenn die betr. Einzelbestandteile katalytisch indifferent sein sollten, sehr aktiv sein, falls nur der richtige Träger mit dem richtigen Ion zusammengebracht werden. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so gelangt man zu den anorganischen Mehrstoff-Fermentmodellen, die bez. ihrer Wirksamkeit die seinerzeit berühmten Bredigischen anorganischen Einstoff-Fermentmodelle²⁾ um mehrere Zehnerpotenzen übertreffen. Falls mit dem Träger mehrere Ionenarten verankert sind, kann sich die Wirkung der letzteren — im Vergleich mit den trägerständigen Einzelionen — gegebenenfalls verstärken (a) oder auch verringern (b). Bei (b) hat man es mit dem katalytischen Ionenantagonismus³⁾ zu tun. Gelegentlich steht aber noch ein anderer Fall zur Diskussion. Es kommt nämlich darauf an, in welcher zeitlichen Reihenfolge Ion 1 und Ion 2 mit dem Träger in Berührung kommen. Dabei können infolge Wechselwirkung des letzteren mit den beiden Ionenarten isomere Oberflächen-Komplexverbindungen entstehen. Diese haben zwar die gleiche Bruttozusammensetzung, sind aber als isomere Verbindungen verschieden aktiv, wobei offenbar der sog. Positionsfaktor von Ion 1 und Ion 2 eine wichtige Rolle spielt. Diese Erscheinung, die als katalytische Mutation⁴⁾ bezeichnet wird, bezieht sich, obschon ziemlich oft anzutreffen, nur auf bestimmte Mehrstoffkatalysatoren von dem genannten Typus. In diesem Zusammenhang wurde vor kurzem die Ansicht geäußert⁵⁾, daß nach Adsorption der mit dem Träger in Kontakt

1) A. KRAUSE, Bull. Soc. Amis Sci. Lettres Poznań, Sér. B. 13, 155 [1956]; 14, 267 [1958].

2) G. BREDIG, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

3) A. KRAUSE, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 27, 9 [1953].

4) A. KRAUSE, C. R. Mensuels Séances Acad. Polon. Cl. Sci. Math. Natur., No. 5—10, 57 [1951].

5) A. KRAUSE, Z. anorg. allg. Chem. 305, 138 [1960].

befindlichen Ionen dessen Fehlordnungszustand derart verändert wird, daß der Träger Halbleitereigenschaften erwirbt, die in einer komplizierten, aber „unfertigen“ Oberflächen-Komplexverbindung ihren Ausdruck finden. Da die letztere Radikalstruktur besitzt, so kommt an ihr infolge elektronischer Wechselwirkung mit dem Substrat die katalytische Reaktion zum Austrag.

In der vorliegenden Abhandlung werden neue Katalasemodelle mit basischem Nickelcarbonat als Träger und den Ionen Ag^\oplus , $\text{Mn}^{2\oplus}$ und $\text{Co}^{2\oplus}$ beschrieben. Mit der Ionenkombination $\text{Ag}^\oplus + \text{Mn}^{2\oplus}$ wurden ferner der katalytische Ionenantagonismus und die katalytische Mutation zugleich beobachtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das für die Versuche erforderliche basische Nickel(II)-carbonat fällten wir aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - und Na_2CO_3 -Lösungen im Mol.-Verh. 1:1.1 bei 18° . Der gründlich ausgewaschene und anschließend an der Luft getrocknete Niederschlag wurde durch Nylongaze (Porendurchmesser 0.125 mm) gesiebt und in einer Menge von je 0.1000 g für die H_2O_2 -Zersetzung verwendet. Wurden Ag^\oplus - und $\text{Mn}^{2\oplus}$ - oder $\text{Co}^{2\oplus}$ -Ionen gemeinsam mit dem Träger untersucht, so wurde das basische Nickelcarbonat, das die Zusammensetzung $2 \text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ hatte, zunächst mit 1 ccm AgNO_3 - oder 1 ccm MnSO_4 - bzw. 1 ccm CoCl_2 -Lösung einer bestimmten Konzentration befeuchtet und nach Ablauf von 15 Min. mit 150 ccm H_2O_2 -Lösung (~ 0.3 -proz.) versetzt. Nach einmaligem gründlichem Umschwenken ließen wir sodann die Reaktionsgemische im Wasserthermostaten bei 37° ruhig stehen. In bestimmten Zeitabständen wurden 10-ccm-Proben entnommen, um die jeweils vorhandene H_2O_2 -Konzentration manometrisch zu bestimmen.

ERGEBNISSE

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, zersetzt schon das basische NiCO_3 allein die H_2O_2 -Lösung ziemlich schnell. Ein Zusatz von 1 mg Ag^\oplus beschleunigt die Reaktion bedeutend. $\text{Mn}^{2\oplus}$ -Ionen und besonders $\text{Co}^{2\oplus}$ -Ionen tun dies in noch stärkerem Ausmaß, obwohl die betr. Ionen ohne Träger gegen H_2O_2 praktisch indifferent sind. Sie wirken demnach gemeinsam mit dem Träger superadditiv. Dabei läßt sich der reaktionsfördernde Einfluß der $\text{Co}^{2\oplus}$ -Ionen bis zu 10^{-8} g $\text{Co}^{2\oplus}$ herab, in einer Verdünnung von 1:15 Milliarden, verfolgen (Tab. 1).

Bringt man nun Ag^\oplus - und $\text{Mn}^{2\oplus}$ -Ionen gemeinsam und gleichzeitig (je 1 mg in 2 ccm Mischsalzlösung) mit dem Träger zusammen, so ist eine Verzögerung des H_2O_2 -Zerfalls zu beobachten (katalytischer Ionenantagonismus). Dieser Ionenantagonismus tritt noch stärker hervor, wenn man den Träger zunächst mit Ag^\oplus und dann erst mit $\text{Mn}^{2\oplus}$ versetzt (Tab. 2). Verfährt man aber in umgekehrter Folge, gibt also $\text{Mn}^{2\oplus}$ als erstes, Ag^\oplus als zweites Ion zum Träger, so ist der Träger/Ionen-Katalysator aktiver als zuvor (katalytische Mutation). Gleichzeitig wird der Ionenantagonismus insofern aufgehoben, als er in bezug auf Ag^\oplus nicht mehr vorhanden ist. Gegenüber dem $\text{Mn}^{2\oplus}$ -Ion (nebst Träger), das ein stärkerer Aktivator ist als Ag^\oplus , dauert jedoch die antagonistische Wirkung von $\text{Mn}^{2\oplus} + \text{Ag}^\oplus$ immer noch an (Tab. 3).

Andererseits ist in der Kombination $\text{Ag}^\oplus + \text{Mn}^{2\oplus}$ die hemmende (antagonistische) Wirkung von $\text{Mn}^{2\oplus}$ gegenüber Ag^\oplus so stark, daß sie, bei gleichbleibender Ag^\oplus -Konzentration (10^{-3} g), bis zu 10^{-7} g $\text{Mn}^{2\oplus}$ herab ohne Schwierigkeiten verfolgt werden

kann, wie aus Tab. 2 ersichtlich. Vergleichsweise sei bemerkt, daß das $Mn^{2\oplus}$ -Ion allein seine Promotorwirkung auf dem $NiCO_3$ -Träger bereits bei 10^{-6} g $Mn^{2\oplus}$ verliert (Tab. 2).

Tab. 1. H_2O_2 -Zersetzung bei 37° an basischem Nickelcarbonat-Träger (Tr) bei Zusatz der angegebenen Ionen. Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0.1 n $KMnO_4$ für je 10 ccm Reaktionslösung an

Zeit in Min.	Tr 0.1 g	Tr + 1 mg Ag^\oplus	Tr + 1 mg $Mn^{2\oplus}$	Tr + 1 mg $Co^{2\oplus}$	Tr + 10^{-4} g $Co^{2\oplus}$	Tr + 10^{-6} g $Co^{2\oplus}$	Tr + 10^{-8} g $Co^{2\oplus}$	$Co^{2\oplus}$ 1 mg ohne Tr	$Mn^{2\oplus}$ 1 mg ohne Tr	Ag^\oplus 1 mg ohne Tr	H_2O_2 allein
0	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
60	11.0	5.8	3.0	1.5	5.5	10.3	10.5	—	—	—	—
90	8.8	3.7	1.8	—	3.2	7.3	7.5	17.2	17.0	17.2	17.2

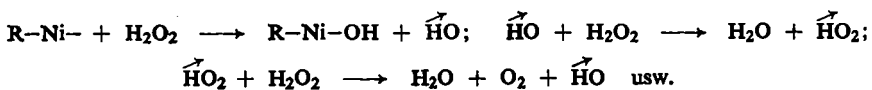
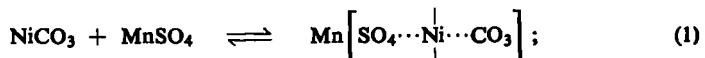
Tab. 2. Katalytischer Ionenantagonismus von $Ag^\oplus + Mn^{2\oplus}$ auf dem Nickelcarbonat-Träger. Weiteres wie in Tab. 1

Zeit in Min.	Tr 0.1 g	Tr + je 1 mg $Ag^\oplus + Mn^{2\oplus}$ gleichzeitig	Tr + 1 mg $Ag^\oplus + 1$ mg $Mn^{2\oplus}$	Tr + 1 mg $Ag^\oplus + 10^{-5}$ g $Mn^{2\oplus}$	Tr + 1 mg $Ag^\oplus + 10^{-6}$ g $Mn^{2\oplus}$	Tr + 1 mg $Ag^\oplus + 10^{-7}$ g $Mn^{2\oplus}$	Tr + 10^{-5} g $Mn^{2\oplus}$	Tr + 10^{-6} g $Mn^{2\oplus}$
0	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
60	11.0	6.8	8.5	7.2	6.8	6.1	8.4	10.1
90	8.8	5.0	6.5	5.6	5.0	4.1	6.4	8.0

Tab. 3. Katalytische Mutation von $Ag^\oplus + Mn^{2\oplus}$, je 1 mg. Weiteres wie in Tab. 1 und 2

Zeit in Min.	Tr 0.1 g	Tr + Ag^\oplus	Tr + $Mn^{2\oplus}$	Tr + $Ag^\oplus + Mn^{2\oplus}$	Tr + $Mn^{2\oplus} + Ag^\oplus$	$Mn^{2\oplus} + Ag^\oplus$ oder umgekehrt (ohne Tr)	H_2O_2 allein
0	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
60	11.0	5.8	3.0	8.5	5.4	16.7	—
90	8.8	3.7	1.8	6.5	3.9	16.6	17.2

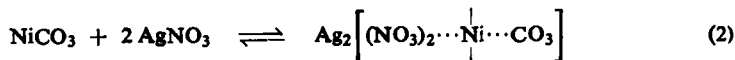
Zum Abschluß seien noch einige Bemerkungen über den Mechanismus der H_2O_2 -Zersetzung angeführt. Wie bereits erwähnt, dürfte infolge Wechselwirkung von Träger und Promotor-Ion eine „unfertige“ Oberflächen-Komplexverbindung entstehen, die im Besitz von $R-Ni-$ -Donatorradikalen mit quasifreien Elektronen ist und demzufolge eine Reaktionskette auslöst:



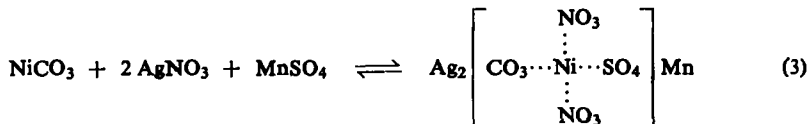
Die Adsorption des Ions am Träger würde allein — ohne die erwähnte Wechselwirkung — die Aktivierung des Trägers nicht erklären, da auch solche Ionen, die das

Ni-Carbonat nicht aktivieren (wie z. B. Ba^{2⊕}, Pb^{2⊕}, Ni^{2⊕}), nach experimentellen Befunden adsorbiert werden.

Hingegen trägt das Ag[⊕]-Ion, ähnlich wie Mn^{2⊕}, zur Ausbildung einer aktiven Komplexverbindung bei:



Wenn aber Ag[⊕] und Mn^{2⊕} zugleich mit der Trägeroberfläche in Berührung kommen, so wird die betr. Komplexverbindung anscheinend derart abgesättigt, daß keine aktiven Radikale mehr vorhanden sind:



Damit dürfte der katalytische Ionenantagonismus von Ag[⊕] + Mn^{2⊕} und die dadurch verursachte Verlangsamung des H₂O₂-Zerfalls erklärt sein.

Was nun die Auswirkungen der katalytischen Mutation der beiden Ionen in bezug auf die Geschwindigkeit der H₂O₂-Zersetzung anbetrifft, so wird man wohl berücksichtigen müssen, inwieweit durch die verschiedene Reihenfolge, in welcher die beiden Ionen mit dem Träger zusammengebracht werden, das Gleichgewicht in Gl. (3) mehr nach rechts oder nach links verschoben wird. Bei der verschiedenen Reihenfolge bzw. Zeitfolge läßt es sich auch nicht vermeiden, daß zunächst Teilumsetzungen gemäß Gl. (1) und (2) veranlaßt werden, ehe die schließliche Träger/Ionen-Verbindung nach Gl. (3) zustande kommt, wobei evtl. noch mit sterischen Behinderungen und einem Platzwechsel der Liganden zu rechnen ist. Offenbar wird durch diese Faktoren die Wirkung des schließlich resultierenden Katalysators (Träger/Ion 1/Ion 2 bzw. Träger/Ion 2/Ion 1) maßgeblich beeinflusst.

Bei der Durchführung von zahlreichen Vorversuchen, die für die vorliegenden Untersuchungen benötigt wurden, war auch J. MAĆKOWIAK beteiligt.