Neue Peroxydasemodelle mit Thallium(III)-oxyd als Träger

Von

Alfons Krause und **Maria Bławacka***

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

(Eingegangen am 2. April 1962)

Thallium(III)-oxyd ist schon an sich ein guter peroxydatischer Katalysator, der eine sehr deutliche Benzidinblaureaktion gibt sowie die Entfärbung von Indigocarmin wirksam fördert. Verwendet man Tl_2O_3 als Träger, so lassen sich mit Spurenmengen aufgetragener Promotorionen (Co^{++}, Mn^{++}, Ag^{+}) noch aktivere Peroxydasemodelle gewinnen. In diesem Zusammenhang wurden auch hemmende und indifferente Ionen aufgefunden.

Die neuen anorganischen Fermente, unter welchen sich ausgezeichnete Katalase-, Peroxydase- sowie Oxydase- und Hydrolasemodelle befinden, sind nach ähnlichen Prinzipien konstruiert wie die natürlichen Enzyme[1]. Sie bestehen aus einem Träger, der am besten eine kolloide Substanz sein sollte, und dem auf dem Träger aufgetragenen Promotorion, das die Funktion einer prosthetischen Gruppe ausübt. Diese Träger/Ionen-Mehrstoffkatalysatoren, unter deren Vertretern sogar anorganische Superfermente aufgefunden wurden[2], übertreffen in ihrer Wirkung bei weitem die seinerzeit berühmten *Bredig*schen Einstoff-Fermente[3] und nicht zuletzt auch gewisse natürliche Enzyme von diesem Typus. Nach diesen Gesichtspunkten wurden in den letzten zwei Jahrzehnten im hiesigen Institut die verschiedenartigsten anorganischen und organischen Substanzen in ihrer Eigenschaft als Träger geprüft, um die für den Aufbau der Fermentmodelle am meisten geeigneten kennen zu lernen[1, 2]. In

* Vgl. *M. Bławacka*, Dissertat. Poznań 1962.

[1] Vgl. *A. Krause* in *G. M. Schwab*s Handbuch Katalyse, III, Biokatalyse, Wien 1941; Bull. Soc. amis Sci. de Poznań **13**, 155 (1956).

[2] *A. Krause*, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **26**, 3 (1952); Naturwissensch. **48**, 693 (1961).

[3] *G. Bredig*, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

diesem Zusammenhang richtete sich unsere Aufmerksamkeit auf die amphoteren Metallhydroxyde und -oxyde, die sich, auch wenn sie an sich katalytisch indifferent sein sollten, für den vorliegenden Zweck als besonders geeignet erwiesen. Eine unserer letzten Untersuchungen betrifft neue Peroxydasemodelle mit Thallium(III)-oxyd als Träger, worüber im folgenden berichtet wird.

Beschreibung der Versuche

Das für die vorliegenden Versuche benötigte Thallium(III)-oxyd erhielten wir aus Thallium(I)-nitratlösung, die mit überschüssiger NH_3- und überschüssiger H_2O_2-Lösung (25proz.) versetzt wurde. Der tiefbraune, sorgfältig ausgewaschene und bei Raumtemp. an der Luft getrocknete Niederschlag enthielt 1,5% H_2O. Nach röntgenographischem und spektralanalytischem Befund hatte das Präparat einen hohen Reinheitsgrad. Nach dem Zerpulvern und Durchsieben durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) wurde es in einer Menge von je 3 mg für jeden Einzelversuch verwendet, wobei als Substrat eine H_2O_2-haltige Indigocarminlösung diente. Zunächst ist das Tl_2O_3 mit 1 ccm einer entsprechenden Salzlösung, beispielsweise $Co(NO_3)_2$- oder $CoSO_4$-Lösung einer bestimmten Konzentration ($\leqq$ 1 mg Co^{++}) zu befeuchten und nach Ablauf von 12 Min. mit 50 ccm H_2O_2 (0,6proz.) und weiter mit 10 ccm Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37° zu versetzen, wonach man das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch im Thermostaten (37°) bis zum Abschluß der Messungen ruhig stehen läßt. Die Geschwindigkeit der peroxydatischen Indigocarmin-Entfärbung wurde spektrophotometrisch durch Ermittelung der Extinktionswerte bei einer Wellenlänge von 610 mμ (Spektrophotometer Coleman jun.) verfolgt. In gewissen Fällen wurde auch die für die vollständige Entfärbung erforderliche Zeit in Gegenwart verschiedener Katalysatoren bestimmt und mit der Blindprobe verglichen.

Ergebnisse

Bevor wir auf die Tl_2O_3/Ionen-Katalysatoren eingehen, sei kurz darauf hingewiesen, daß das Thallium(III)-oxyd schon von sich aus ein guter peroxydatischer Katalysator ist, der beispielsweise eine schöne Benzidinblaureaktion gibt. Diese ist nach einer bereits früher angegebenen Vorschrift[4] auf einem in horizontaler Lage befindlichen Rundfilter bester Qualität derart auszuführen, daß man das mit Benzidin vermischte Tl_2O_3 in Gestalt eines dicken Breitropfens auf dem Filter aufträgt. Nach Versetzen mit 1—2 Tropfen 0,01 n—0,1 n-CH_3COOH und 1—2 Tropfen H_2O_2-Lösung (0,6proz.) entsteht um den dunklen Breitropfen kreisförmig die Blaufärbung, die im Laufe der Zeit sich zusehends verbreitert.

Gegenüber einer Indigocarmin/H_2O_2-Lösung ist Thallium(III)-oxyd ebenfalls ein wirksamer Katalysator, der die Entfärbungsreaktion wesentlich beschleunigt[5], worüber Tab. 1 Auskunft gibt.

[4] *A. Krause*, Roczniki chem. **24**, 77 (1950).

[5] Vgl. *A. Krause* und *M. Bławacka*, Naturwissensch. **49**, 104 (1962).

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung durch Tl_2O_3 und Co^{++}-Ionen bei 37°

Tl_2O_3 in mg	10	4	3	3 + 1 mg Co^{++}	0 + 1 mg Co^{++}	Blindprobe
Entfärbungszeit in Min.	25	360	510	270	520	540

Die betreffenden Ergebnisse weisen darauf hin, daß erst bei 3 mg Tl_2O_3 dessen katalytische Eigenschaften beinahe erlöschen. Diese Tatsache veranlaßte uns, gerade diese Menge als Tl_2O_3-Trägermenge für den Aufbau von Tl_2O_3/Ionen-Katalysatoren zu wählen, um so die Auswirkungen der aufgetragenen Ionen mit aller Deutlichkeit erkennen zu können. Es zeigte sich, daß zu den aktivsten Promotorionen Co^{++}, Mn^{++} und Ag^{+} gehören, die, obschon sie allein praktisch indifferent sind, mit dem Tl_2O_3-Träger superadditiv wirken. Auch $[Fe(CN)_6]^{3-}$ verhält sich ähnlich, wiewohl es in dieser Hinsicht hinter den zuvor genannten Ionen zurückbleibt. Dagegen hatte $[Fe(CN)_6]^{4-}$, das selbst schon durch seine Eigenwirkung hervortrat, keinen aktivierenden Einfluß auf den Träger. Am eindruckvollsten ist dessen Aktivierung durch Kobaltionen, die bis zu 10^{-5} g Co^{++} herab in einer Verdünnung von 1:6 Millionen noch deutlich zu erkennen ist (Tab. 2). Man vergleiche hierzu auch die Ergebnisse in Tab. 1.

Tabelle 2. Peroxydatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° an 0,003 g Tl_2O_3-Träger (Tr) + Co^{++}-Ionen. Angegeben sind die Extinktionswerte

Zeit in Min.	Blindprobe	Tr	Tr + 10^{-3} g Co^{++}	Tr + 10^{-4} g Co^{++}	Tr + 10^{-5} g Co^{++}	Tr + 10^{-6} g Co^{++}	10^{-3} g Co^{++} ohne Tr
0	1,01	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
60	0,91	0,74	0,37	0,42	0,62	0,72	0,90
120	0,84	0,42	0,20	0,29	0,38	0,41	0,83
180	0,76	0,25	0,11	0,18	0,20	0,24	0,75

Tab. 3 enthält Angaben über die Aktivierung des Tl_2O_3-Trägers durch Mn^{++}, Ag^{+} und $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Ionen, die sich ebenfalls deutlich abzeichnet.

Tabelle 3. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° an 0,003 g Tl_2O_3-Träger (Tr) + je 1 mg Ag^{+}- oder Mn^{++}- oder $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Ionen. Weiteres wie in Tab. 2

Zeit in Min.	Blindprobe	Tr	Tr + Ag^{+}	Ag^{+} ohne Tr	Tr + Mn^{++}	Mn^{++} ohne Tr	Tr + $[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$ ohne Tr
0	1,00	0,99	0,97	0,98	0,99	0,98	1,01	1,01
60	0,93	0,72	0,20	0,92	0,16	0,93	0,62	0,73
120	0,87	0,41	0,18	0,86	0,13	0,85	0,36	0,43
180	0,79	0,24	0,17	0,81	0,10	0,78	0,18	0,25

Interessant ist das Verhalten des Zn^{++}-Ions, das trotz seiner Indifferenz im System Indigocarmin/H_2O_2 durch seine hemmende Wirkung gegen-

über dem Tl_2O_3-Träger auffällt, die bei 10^{-3} g Zn^{++} zwar sehr deutlich hervortritt, bei 10^{-4} g Zn^{++} aber schon vollständig erlischt (Tab. 4).

Ein ausgesprochener Hemmkörper ist das La^{3+}-Ion, das auch nach Aufbringung auf dem Tl_2O_3-Träger und selbst im Beisein des stark aktiven Co^{++} diese Eigenschaft beibehält. Man vergleiche hierzu die Tab. 4.

Tabelle 4. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° an 0,003 g Tl_2O_3-Träger (Tr) + Zn^{++}- oder La^{3+}-Ionen. Weiteres wie in Tab. 2 und 3

Zeit in Min.	Tr	Tr + 1 mg Zn^{++}	Tr + 0,1 mg Zn^{++}	1 mg Zn^{++} ohne Tr	Tr + 1 mg La^{3+}	Tr + 1 mg La^{3} + 0,01 mg Co^{++}	1 mg La^{3+} ohne Tr
0	0,99	0,97	0,96	0,97	0,97	0,98	0,98
60	0,72	0,86	0,71	0,92	0,91	0,90	0,95
120	0,41	0,64	0,46	0,87	0,89	0,88	0,92
180	0,24	0,51	0,25	0,78	0,86	0,85	0,90

Dagegen waren — im Gegensatz zu Co^{++} — die Ni^{++}- sowie auch Cd^{++}-Ionen mit und ohne Träger völlig indifferent. Die in diesem Abschnitt aufgezählten Ionen wurden als wäßrige Lösungen von $AgNO_3$, $MnSO_4$, $Co(NO_3)_2$ bzw. $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ verwendet.

Abschließend ist noch zu bemerken, daß weder Tl_2O_3 noch die aktiven Tl_2O_3/Ionen-Katalysatoren die peroxydatische Oxydation der Ameisensäure katalysieren. Die Wirkungsweise des Tl_2O_3 in seiner Eigenschaft als Peroxydasemodell ist daher recht spezifisch, was bei anderen anorganischen Fermenten dieser Art nicht immer zutrifft. Genannt sei in diesem Zusammenhang als Beispiel das röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxyd, das sämtliche zuvor beschriebenen Peroxydasereaktionen hervorruft[6].

Um den Mechanismus der peroxydatischen Indigocarminentfärbung an den Tl_2O_3-Katalysatoren zu entwickeln, geht man am besten von der Voraussetzung aus, daß die aktiven Zentren der Tl_2O_3-Oberfläche aus R = Tl-Donatorradikalen (Do) und R = Tl—O-Akzeptorradikalen (Ak) bestehen[7], an denen die Reaktion als Akzeptor- oder Donatorkatalyse ausgelöst wird:

$$R=Tl- + H_2O_2 \rightarrow R=Tl-OH + \overset{\nearrow}{HO};\ \overset{\nearrow}{HO} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + \overset{\nearrow}{HO_2};$$

$$\overset{\nearrow}{HO_2} + \text{Indigocarmin} \rightarrow \text{Isatinsulfonsäure} + \overset{\nearrow}{HO} \text{ usw.}$$

$$\text{oder } R=Tl-O- + H_2O_2 \rightarrow R=Tl-OH + \overset{\nearrow}{HO_2};$$

$$\overset{\nearrow}{HO_2} + \text{Indigocarmin} \rightarrow \text{Isatinsulfonsäure} + \overset{\nearrow}{HO} \text{ usw.}$$

[6] *A. Krause* und *M. Gawrychowa*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 439 (1937); Roczniki chem. **19**, 365 (1939).

[7] Vgl. *A. Krause*, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).

Die noch wirksameren Tl_2O_3/Ionen-Katalysatoren, beispielsweise Tl_2O_3/Co^{++}, verdanken ihre erhöhte Aktivität möglicherweise dem Umstand, daß durch den Einbau von Co^{++} bzw. von $CoSO_4$ zwischen den Radikalpaaren des Tl_2O_3 dessen Fehlordnungszustand verändert wird. Da hierbei eine „unfertige" Komplexverbindung mit Donatorradikalen und quasifreien Elektronen entsteht, so erwirbt der Tl_2O_3/Co^{++}-Katalysator offenbar n-Halbleitereigenschaften[8], wodurch dessen Aktivität erheblich zunimmt:

$$(R = Tl—O—)_2 + Co^{++}\,SO_4^{2-} + (—Tl = R)_2 \rightleftharpoons [(Ak)_2 \ldots \underset{|}{\overset{|}{Co}} \ldots SO_4]\,Do_2$$

An den K—Co-Donatorradikalen (K = Komplex) wird anschließend die peroxydatische Reaktion in Gestalt einer Reaktionskette ausgelöst. Man vergleiche hierzu die oben angegebenen Gleichungen.

Die die peroxydatische Reaktion hemmenden Ionen, wie z. B. Zn^{++}, dürften die Radikale des Tl_2O_3 blockieren, ohne die erwähnte „unfertige" und aktive Komplexverbindung bilden zu können. Die sogen. indifferenten Ionen schließlich, wie Ni^{++} oder Cd^{++}, werden an der Oxydoberfläche wohl adsorbiert, ohne die Oxydradikale speziell zu beeinflussen.

[8] Vgl. *A. Krause* und *J. Slawek*, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 138 (1960).