

Die katalytische Mutation von Substrat und Promotorionen als Mittel zur Unterscheidung von homogener und heterogener Lösungskatalyse an Träger/Ionen-Katalysatoren in Redox-Systemen

Von

Alfons Krause

Mitbearbeitet von

E. Kukielka

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

(Eingegangen am 19. Mai 1962)

Es werden sehr aktive Redox-Katalysatoren vom Träger/Ionen-Typus beschrieben, die teils im heterogenen, teils im homogenen System arbeiten. Diese Unterschiede lassen sich durch eine einfache Mutations-Stichprobe schon in Vorversuchen erkennen.

Die in den letzten zwei Jahrzehnten im hiesigen Institut untersuchten Träger/Ionen-Katalysatoren, unter welchen sich ausgezeichnete Redox-Fermentmodelle einschließlich anorganischer Superfermente befinden¹, waren in ihrer Mehrzahl heterogene Katalysatoren, die sogar gute Beispiele für eine ideale heterogene Lösungskatalyse abgeben könnten. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die Katalysatoren $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Cu}^{++}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Co}^{++}$, die als wirksame Peroxydasemodelle die Indigocarminentfärbung mit H_2O_2 zu großer Geschwindigkeit katalysieren. Selbstverständlich gibt es einfache Mittel und Wege, um den heterogenkatalytischen Charakter in solchen Fällen zu erkunden. Man vergrößert z. B. bei gleichbleibender Co^{++} -Menge die Trägermenge und überzeugt sich, daß damit der Umsatz des oxydierten (entfärbten) Indigocarmins zunimmt. Verwendet man andere Substrate, wie z. B. HCOOH , die den Oxyhydratträger evtl. angreifen könnten, so ist die Sachlage möglicherweise nicht so übersichtlich wie zuvor. Bei der Beurteilung von Hydroxydgelten der zweiwertigen Metalle, die ein relativ hohes Löslichkeitsprodukt

¹ Vgl. A. Krause, in G. M. Schwabs Handb. Katalyse, III (Biokatalyse), Wien 1941; Actes du II-ème Congrès internat. de Catalyse, Paris 1960, A. Krause und I. Plura, Naturwiss. 48, 693 (1961).

haben, drängt sich die homogenkatalytische Betrachtungsweise solcher Träger/Ionen-Katalysatoren offenbar noch mehr in den Vordergrund, obschon man auch hier der Vorsicht halber jeden Einzelfall genauer prüfen sollte, worüber in erster Linie das Experiment entscheidet. So wurde unlängst das basische Magnesiumcarbonat im H_2O_2 -Zerfall in seiner Eigenschaft als Träger für Co^{++} -Ionen untersucht, wobei es sich um eine Mischung von homogener und heterogener Katalyse handelte². Der heterogene Teil wurde nach dem bereits angegebenen Verfahren erwiesen, während die homogenkatalytischen Ermittlungen unter Zuhilfenahme einer wäßrigen Lösung von basischem Magnesiumcarbonat + CoSO_4 direkt vorgenommen wurden. Dabei ließ sich auch in der homogenen Lösung eine ganz außerordentliche Aktivität des Co^{++} -Ions im H_2O_2 -Zerfall erkennen. Anders verhielten sich die Mn^{++} -Ionen. Sie wirkten am basischen Magnesiumcarbonat-Träger fast so stark wie die Co^{++} -Ionen, in einer wäßrigen Lösung des ersteren verhielten sie sich jedoch praktisch indifferent. Im Verlauf dieser Untersuchungen gelang es schließlich, den homogen- oder heterogenkatalytischen Charakter dieser Systeme durch einen einfachen experimentellen Kunstgriff von vornherein sicherzustellen. Wir bedienten uns zu diesem Zweck der katalytischen Mutation³, und zwar in dem Sinne, daß der Träger mit dem Promotorion und anschließend mit dem Substrat versetzt wurde (a), oder auch umgekehrt, erst das Substrat und dann das Promotorion sich mit dem Träger kontaktierte (b). Es kommt nämlich darauf an, in welcher zeitlichen Reihenfolge das Substrat (*S*) und das Promotorion (*P*) mit dem Träger in Berührung kommen, wobei offenbar der sog. Positionsfaktor³ von (*S*) und (*P*) eine wichtige Rolle spielen. Falls bei der verschiedenen Versuchsführung von (a) und (b) die gleichen Ergebnisse betr. Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden, handelt es sich um eine heterogene Lösungskatalyse. Wenn dagegen beträchtliche Unterschiede zwischen (a) und (b) auftreten, so sind sie sichere Anzeichen dafür, daß der betr. Träger/Ion-Katalysator außerdem noch im homogenen System arbeitet. Im folgenden werden einige diesbezügliche Beispiele beschrieben und an Hand von experimentellen Ergebnissen unter Beweis gestellt.

Experimenteller Teil

Für die nachstehenden Versuche verwendeten wir die folgenden Hydroxyde, Oxyde und Carbonate als Träger: 1. Röntgenamorphes Eisen(III)-hydroxyd (Orthohydroxyd), das aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit überschüssigem NH_3 bei 18° gefällt, gründlich ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Der Wassergehalt betrug $\sim 30\%$. 2. Magnesiumhydroxyd. Dieses wurde aus MgSO_4 -Lösung durch Fällung mit CO_2 -freier NaOH -Lösung im Mol-Verh.

² A. Krause und I. Plura, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

³ Vgl. A. Krause, C. R. mens. Acad. Polon., Cl. Sci. math.-nat. No. 5—10, 57 (1951); A. Krause und F. Domka, Chem. Ber. 95, 371 (1962).

1:2,1 gewonnen und weiter wie unter 1. behandelt. Das luftgetrocknete Präparat hatte die folgende Zusammensetzung: 63,4% MgO; 33,2% H₂O; 3,6% CO₂. 3. Basisches Magnesiumcarbonat. Diese Verbindung erhielten wir durch Zusammenbringen von MgSO₄- und Na₂CO₃-Lösungen im Mol-Verh. 1:1,1. Der feinkristalline Niederschlag wurde in der Mutterlauge 15 Min. lang gekocht und nach dem Auswaschen bei 70° getrocknet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel 3 MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 3 H₂O mit weniger als 0,2% SO₃-Beimengung.

Für bestimmte Versuche verwendeten wir auch eine Lösung von bas. Magnesiumcarbonat, das zu diesem Zweck (im Überschuß) in Wasser gekocht wurde. 100 ccm der klar filtrierten wäßrigen Lösung enthielten bei 18° 0,0102 g der genannten Verbindung. 4. Thallium(III)-oxyd. Versetzt man Thallium(I)-nitratlösung mit überschüssigem NH₃ und überschüssiger H₂O₂-Lösung (25proz.), so fällt ein tiefbrauner Niederschlag, der nach dem Lufttrocknen bei Raumtemp. 1,5% H₂O enthielt und nach röntgenographischem und spektralanalytischem Befund einen hohen Reinheitsgrad hatte.

Die unter 1. bis 4. genannten Verbindungen wurden zerpulvert und anschließend durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,125 mm) gesiebt. In diesem Zustand wurden sie als Träger benutzt und im Verein mit den aufgetragenen Promotorionen als Redox-Katalysatoren im H₂O₂-Zerfall und gegebenenfalls für die peroxydatische HCOOH-Oxydation verwendet.

Zwecks Ausführung dieser Versuche versetzt man eine gegebene Trägermenge mit 1 cm³ einer Salzlösung, beispielsweise mit 1 cm³ CoSO₄- oder CoCl₂-Lösung (= 1 mg Co⁺⁺), beschickt diese Mischung mit 150 cm³ H₂O₂-Lösung (~ 0,3proz.) bei 37° und läßt das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch im Wasserthermostaten bei 37° bis zum Abschluß der Messungen ruhig stehen. In bestimmten Zeitabständen werden aus der über dem Bodenkörper befindlichen Lösung 10-ccm-Proben entnommen, um die jeweils vorhandene H₂O₂-Konzentration manganometrisch zu ermitteln. Diese Beschreibung bezieht sich auf die Versuchsführung (a). Bei der Versuchsführung (b) ist der Träger zunächst mit der H₂O₂-Lösung und dann erst mit 1 mg Co⁺⁺ zu behandeln, wonach man weiter verfährt wie oben.

Falls es sich um die peroxydatische HCOOH-Oxydation handelt, so benötigt man eine H₂O₂- und HCOOH-Lösung als Substrat, wobei man sonst ganz ähnlich vorgeht wie zuvor und die Versuche gemäß (a) oder (b) ansetzt. Die im Laufe der Zeit sinkende HCOOH-Konzentration ist durch Titration mit 0,02 n-NaOH zu kontrollieren.

Schließlich wurden auch noch Messungen im homogenen System, unter Zuhilfenahme von 100 ccm einer Lösung von bas. Magnesiumcarbonat direkt vorgenommen, die mit 1 ccm CoSO₄- bzw. MnSO₄-Lösung (= 1 mg Co⁺⁺ bzw. 1 mg Mn⁺⁺) sowie mit 100 cm H₂O₂-Lösung (0,6proz.) bei 37° versetzt und weiter wie oben behandelt wurde.

Ergebnisse

I. Heterogene Lösungskatalyse

1. Der Tl₂O₃/Co⁺⁺-Katalysator im H₂O₂-Zerfall

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, wird Tl₂O₃ durch Co⁺⁺-Ionen bedeutend aktiviert. Bei der Versuchsführung nach (a) oder (b) zeigten sich keine Unterschiede in der Geschwindigkeit der H₂O₂-Zersetzung (Tab. 1)⁴.

⁴ A. Krause und M. Bławacka, unveröffentlicht.

Tabelle 1. H_2O_2 -Zerfall bei 37° an 0,01 g Tl_2O_3 -Träger (Tr) + 1 mg Co^{++} gemäß Versuchsführung von (a) und (b)

Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 n- KMnO_4 (in ccm) für je 10 ccm Reaktionslösung an

Zeit in Min.	Tr	Tr + Co^{++} (a)	Tr + Co^{++} (b)	Co^{++} ohne Tr	H_2O_2 allein
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
60	17,0	6,6	6,8	17,1	17,5
120	16,9	4,1	4,2	17,0	17,5
180	16,8	2,8	2,8	16,8	17,4

2. Die peroxydatische HCOOH -Oxydation an röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxyd + Cu^{++} -Ionen

Auch in diesem Fall werden keine Mutationserscheinungen bei der Ausführung der Versuche gemäß (a) oder (b) beobachtet (Tab. 2)⁵. Das ist in der Tat bemerkenswert, da das Eisen(III)-hydroxyd von der Ameisensäure etwas angegriffen wird, so daß Spuren Fe^{3+} -Ionen in die Außenlösung gelangen, die eine homogenkatalytische HCOOH -Oxydation bewirken könnten, was jedoch nicht der Fall ist. Diese Tatsache deckt sich mit der bereits früher geäußerten Ansicht, wonach die Fe^{3+} -Ionen nicht als solche, sondern die betr. Hydrolyseprodukte, d. h. basische Fe(III) -salze mit ihren OH -Wirkgruppen aktiv sind⁶. In der ameisen-sauren Lösung wird aber die Eisen(III)-salz-Hydrolyse zurückgedrängt. Gleiches betrifft auch die Cu(II) -salzlösung.

Tabelle 2. Peroxydatische HCOOH -Oxydation bei 37° an 0,1 g röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxyd (Tr) + 10 ccm CuSO_4 -Lösung (= 1 mg Cu^{++}) + 215 cm^3 0,07 n- HCOOH + 75 cm^3 H_2O_2 (1,2 proz.) Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,02 n- NaOH für je 10 ccm Reaktionslösung an. Weiteres wie in Tab. 1

Zeit in Min.	Tr	Tr + Cu^{++} (a)	Tr + Cu^{++} (b)	Cu^{++} ohne Tr	Blindprobe
0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
60	22,9	17,8	17,0	24,8	—
300	12,8	0,5	0,4	23,4	24,6

3. Die Aktivierung des basischen Magnesiumcarbonat-Trägers durch Mn^{++} -Ionen

Wie Tab. 3 zeigt, sind bei der Versuchsführung von (a) oder (b) keine Unterschiede vorhanden. Die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung ist in beiden Fällen die gleiche. Da das basische Mg -Carbonat eine beträchtliche Löslichkeit in Wasser hat (0,0102 g in 100 cm^3), so schien uns dieses

⁵ Vgl. A. Krause und J. Lezuchowska, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **32**, 1203 (1958).

⁶ Vgl. A. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1982 (1936).

Tabelle 3. H_2O_2 -Zerfall bei 37° an 0,01 g bas. Mg-Carbonat-Träger (Tr) + 1 mg Mn^{++} oder 1 mg Co^{++}

Weiteres wie in Tab. 1

Zeit in Min.	Tr	Tr+ Mn^{++} (a)	Tr+ Mn^{++} (b)	Tr+ Co^{++} (a)	Tr+ Co^{++} (b)	Mn^{++} ohne Tr	Co^{++} ohne Tr
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
10	17,5	11,0	10,8	9,9	11,8	17,4	17,4
20	17,4	3,9	3,9	2,4	5,2	17,3	17,3

Ergebnis zunächst wenig glaubwürdig, woraufhin neue Versuche angesetzt wurden. Diese wurden direkt mit einer Lösung von basischem Mg-Carbonat ausgeführt, und es konnte so bestätigt werden, daß die Mn^{++} -Ionen im homogenen System praktisch wirkungslos sind (Tab. 4). Das ist immerhin überraschend, da unter analogen Bedingungen die Co^{++} -Ionen über eine sehr beachtliche Aktivität verfügen (Tab. 4). Nach experimentellen Befunden wirken die Co^{++} -Ionen am basischen Mg-Carbonat homogen- und heterogenkatalytisch, die Mn^{++} -Ionen nur heterogenkatalytisch (Tab. 4), was mit der Bildung von differenten Co- und Mn-Komplexverbindungen im Zusammenhang stehen dürfte.

Tabelle 4. H_2O_2 -Zerfall bei 37° in einer Lösung von bas. Mg-Carbonat (Mc) + 1 mg Mn^{++} oder 1 mg Co^{++}

Weiteres wie in Tab. 1 und 3

Zeit in Min.	Mc + Co^{++}	Mc + Mn^{++}	Mc
0	17,6	17,6	17,6
60	4,7	16,2	17,2
120	0,1	16,0	16,9

II. Homogene neben heterogener Lösungskatalyse

1. Die Aktivierung des basischen Magnesiumcarbonats durch Co^{++} -Ionen

Obwohl die im vorigen Abschnitt zuletzt besprochenen Ergebnisse durchaus überzeugend und experimentell gesichert sind, so sollten dennoch die eingangs vorgeschlagenen Stichproben gemäß (a) und (b) auch diesmal unter Beweis gestellt werden. Anders wie im Falle von Mn^{++} -Ionen zeigte es sich hier, daß die Geschwindigkeit des H_2O_2 -Zerfalls bei (a) und (b) verschieden groß ist, was mit dem homogenkatalytischen Anteil dieser Reaktion an dem Co^{++} -haltigen Katalysator in Verbindung steht (Tab. 3).

2. Die Aktivierung des $Mg(OH)_2$ durch Co^{++} -Ionen im H_2O_2 -Zerfall

Ganz ähnlich war auch in diesem System die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung in der (a) und (b)-Probe ungleich, worüber Tab. 5 Auskunft gibt. Wiewohl in Anbetracht des hohen Löslichkeitsproduktes des $Mg(OH)_2$ die homogene Wirkungsweise des letzteren den Erwartungen entspricht,

Tabelle 5. H_2O_2 -Zerfall bei 37° an 0,01 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Träger (Tr) +
+ 1 mg Co^{++}
Weiteres wie in Tab. 1

Zeit in Min.	Tr	Tr + Co^{++} (a)	Tr + Co^{++} (b)
0	17,6	17,6	17,6
10	17,5	7,8	1,1
30	17,4	4,3	0

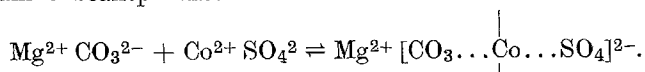
darf nicht übersehen werden, daß der $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Co}^{++}$ -Katalysator daneben doch noch im heterogenen System arbeitet, da bei gleichbleibender Co^{++} -Konzentration, aber größer werdender Trägermenge der Substratumsatz zunimmt. Ähnlich verhält sich der basische Mg-Carbonat/ Co^{++} -Katalysator (Tab. 6).

Tabelle 6. H_2O_2 -Zerfall bei 37° an verschiedenen Trägermengen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Tr_1) oder bas. Mg-Carbonat (Tr_2) + je 1 mg Co^{++}
Weiteres wie in Tab. 1

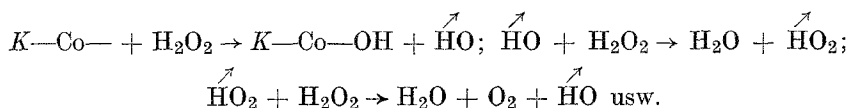
Zeit in Min.	0,001 g Tr_1	0,001 g $\text{Tr}_1 + \text{Co}^{++}$	0,01 g Tr_1	0,01 g $\text{Tr}_1 + \text{Co}^{++}$	0,01 g Tr_2	0,01 g $\text{Tr}_2 + \text{Co}^{++}$	0,1 g Tr_2	0,1 g $\text{Tr}_2 + \text{Co}^{++}$
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
30	17,6	14,6	17,5	1,9	—	3,6	—	0,1
120	17,1	7,0	17,1	0	17,2	—	17,1	—

Sämtliche Versuche erwiesen sich als gut reproduzierbar.

Der Mechanismus des H_2O_2 -Zerfalls an den genannten Träger/Ionen-Katalysatoren läßt sich unter der Voraussetzung entwickeln, daß die Ionen nach Adsorption mit dem Träger aktive Oberflächen-Komplexverbindungen bilden. Letztere können auch in der Lösung entstehen, wofür übrigens sichere Anzeichen vorhanden sind. So ist beispielsweise in der MnSO_4 -haltigen Lösung von basischem Magnesiumcarbonat trotz des alkalischen Mediums ($\text{pH} = 8$) selbst nach langer Zeit keine Fällung von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ zu beobachten. Außerdem müßte das $\text{Mn}(\text{OH})_2$ unter der Einwirkung von H_2O_2 in MnO_2 übergehen, das anschließend die H_2O_2 -Lösung schnell zersetzen würde, was jedoch nicht zutrifft. Jedenfalls ist die manganhaltige Komplexverbindung in Lösung — im Gegensatz zu der Co-haltigen — inaktiv, was auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen ist. Der ohnehin schwächere Komplexbildner, das Mangan, begnügt sich in der Regel mit einer Koordinationszahl 4 und bildet daher mit dem basischen Mg-Carbonat gesättigte, nicht aktive Komplexe, die aber beim Kobalt ungesättigt bleiben, da letzteres als Zentralatom meist die Koordinationszahl 6 beansprucht:



Mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (statt MgCO_3) ließe sich übrigens eine ganz ähnliche Gleichung aufstellen. Solche „unfertigen“ Komplexe sind, da sie die Radikalstruktur besitzen, sehr aktiv und lösen an den Radikalen die H_2O_2 -Zersetzung in Gestalt einer Reaktionskette aus (K =Komplex)⁷:



Falls es sich um die Bildung derartiger Komplexverbindungen auf der Trägeroberfläche handelt, könnte man zunächst annehmen, daß auch hier die erwähnten Unterschiede zwischen der Mn- und Co-haltigen Komplexverbindung vorhanden seien. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß — anders als in Lösung — bei der Umsetzung der Mn^{++} - oder Co^{++} -Ionen mit dem festen basischen Mg-Carbonat der letztgenannte Träger seinen Fehlordnungszustand ändern und offenbar n -Halbleitereigenschaften (mit Donatorradikalen, s. oben) erwerben kann⁸, weswegen beide Verbindungen, die Mn- und Co-haltige, aktiv werden können und ihre strukturellen Unterschiede sich verwischen. Damit dürfte zugleich das differente Verhalten des Mn^{++} -Ions, das mit dem basischen Mg-Carbonat-Träger aktiv, in einer basischen Mg-Carbonat-Lösung hingegen inaktiv ist, erklärt sein.

⁷ Vgl. A. Krause und F. Domka, Chem. Ber. **95**, 371 (1962).

⁸ Vgl. A. Krause und J. Stawek, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 138 (1960); A. Krause, Z. phys. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).