

Katalasemodelle mit Erdalkalicarbonaten als Träger

Von

A. Krause, F. Domka, E. Kukielka und I. Plura

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 15. Januar 1963)

Spuren von Co^{2+} , Ag^+ - oder Mn^{2+} -Ionen katalysieren stark den H_2O_2 -Zerfall, wenn sie sich auf Erdalkalicarbonat-Trägern befinden, wofür CaCO_3 und BaCO_3 sich weit besser eignen als SrCO_3 . Weniger wirksam waren Cu^{2+} und Fe^{3+} , während die Ionen Ni^{2+} , Cd^{2+} und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sich fast indifferent in diesem System verhielten.

Nach bereits vorliegenden Untersuchungen können Erdalkalicarbonate ganz ausgezeichnete Träger für Fermentmodelle vom Katalase- und Peroxydasetypus sein. Es handelt sich in diesen Fällen um Träger/Ionen-Katalysatoren, die oft eine superadditive Wirkung aufweisen, wobei das auf dem Träger untergebrachte Ion die Rolle einer prosthetischen Gruppe übernimmt. Insbesondere war es das an sich inaktive Co^{2+} -Ion, das im Verein mit Carbonaten als Träger eine sehr beachtliche Aktivität bei der peroxydatischen Indigocarmin-Entfärbung bei 37° zeigte. Unter Bezugnahme auf die sog. katalytische Gipfelaktivität¹ von Träger/Ionen-Katalysatoren gelang es den eingangs zitierten Autoren, die spurenkatalytische Auswirkung von Co^{2+} -Ionen (auf einem SrCO_3 - oder BaCO_3 -Träger) bis zu 10^{-14} g Co^{2+} herab, in trillionenfacher Verdünnung erstmalig zu erfassen².

Das Co^{2+} -Ion ist auf den Erdalkalicarbonat-Trägern auch katalatisch, d. h. im H_2O_2 -Zerfall, wirksam, worüber an anderer Stelle am Beispiel des $\text{BaCO}_3/\text{Co}^{2+}$ -Katalysators kurz berichtet wurde³. In der vorliegenden Abhandlung berichten wir auch über CaCO_3 und SrCO_3 und vergleichen

¹ A. Krause und St. Zieliński, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **30**, 1103 (1956); A. Krause, Z. Naturforschg. **15 b**, 683 (1960).

² Vgl. A. Krause, „Über Spurenkatalyse“, Actes du II^{ème} Congrès internat. de Catalyse, Paris 1960.

³ A. Krause und F. Domka, Roczniki chem. **34**, 1829 (1960).

ihre spezifischen Eigenschaften untereinander als Träger, auf welchen verschiedene andere Kationen sowie Anionen aufgetragen wurden. Diese Mehrstoffkatalysatoren wurden im H_2O_2 -Zerfall bei 37° geprüft, wobei sehr aktive und superadditiv wirkende Träger/Ionen-Katalysatoren aufgefunden wurden, die als regelrechte Fermentmodelle vom Katalasentypus zu bezeichnen sind.

Beschreibung der Versuche

Zwecks Vorbereitung der Reaktionsgemische stellten wir zunächst CaCO_3 , SrCO_3 und BaCO_3 einzeln her, welche aus den betr. Chloridlösungen mit Na_2CO_3 -Lösung im Mol.-Verh. $\text{MeCl}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1,1$ bei 18° ausgefällt wurden. Die gründlich ausgewaschenen Niederschläge wurden an der Luft bei Raumtemp. getrocknet und durch Nylongaze mit einem Porendurchmesser von 0,125 mm gesiebt, ehe man sie in einer Menge von 0,1 g beispielsweise mit 1 ccm CoCl_2 -Lösung (= 1 mg Co^{2+}) oder mit einer anderen Salzlösung gleicher Ionenkonzentration befeuchtete sowie nach Ablauf von 12 Min. mit 150 ccm H_2O_2 ($\sim 0,3\text{proz.}$) bei 37° versetzte und nach einmaligem, aber gründlichem Vermischen im Wasserthermostaten (37°) unterbrachte. In bestimmten Zeitabständen wurden dem nicht bewegten Reaktionsgemisch 10 ccm-Proben entnommen, um die jeweils vorhandene H_2O_2 -Konzentration manganometrisch zu ermitteln. Die betr. Versuche waren gut reproduzierbar.

Ergebnisse

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist das Co^{2+} -Ion (1 mg) im Verein mit CaCO_3 , SrCO_3 oder BaCO_3 gleichermaßen aktiv im H_2O_2 -Zerfall, wogegen die Einzelbestandteile des Katalysators, d.h. das betr. Erdalkalicarbonat selbst und die Co^{2+} -Ionen allein, kaum wirksam sind (Tab. 1). Neu ist ferner in diesem Zusammenhang, daß auch Ag^+ -Ionen (1 mg) auf diesen Trägern sehr energisch wirken, was immerhin bei derartigen Träger/Ionen-Katalysatoren in Redox-Systemen ziemlich selten ist (Tab. 1). Auch Mn^{2+} -Ionen (1 mg) verhalten sich ähnlich, wobei allerdings das SrCO_3 weniger gut als Träger wirksam ist als CaCO_3 oder BaCO_3 (Tab. 1). Wir hatten übrigens schon bei einer anderen Gelegenheit feststellen können, daß im Vergleich mit CaCO_3 und BaCO_3 gerade das SrCO_3 in seiner Eignung als Träger zurücksteht⁴. Dabei handelte es sich allerdings um Peroxydasemodelle. Bei Verwendung von Cu^{2+} oder Fe^{3+} (je 1 mg) als Promotorionen auf den drei Carbonaten als Träger wurden nicht so gute Ergebnisse erzielt wie mit Ag^+ , Mn^{2+} oder Co^{2+} , obschon die Eigenwirkung von Cu^{2+} und Fe^{3+} im H_2O_2 -Zerfall deutlicher ist als die der anderen Ionen (Tab. 2).

Interessant ist, daß Ni^{2+} (1 mg), im Gegensatz zu Co^{2+} , auf den genannten Trägern wenig wirksam ist (Tab. 2), eine Tatsache, die auch

⁴ A. Krause u. Mitarb., Z. anorg. u. allg. Chem. **311**, 76 (1961).

Tabelle 1. Die Ionen Ag^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} (je 1 mg) auf Erdalkalicarbonat-Trägern (je 0,1 g) im H_2O_2 -Zerfall bei 37° . Es wurden Lösungen von AgNO_3 , MnSO_4 und CoCl_2 verwendet. Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 n-KMnO₄ (in cm³) für je 10 cm³ Reaktionslösung an.

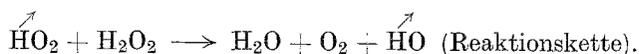
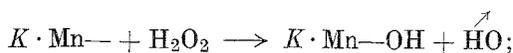
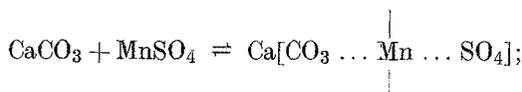
Zeit in Min.	CaCO ₃			SrCO ₃			BaCO ₃			Ionen ohne Träger			H ₂ O ₂ allein		
	ohne Ionen	+ Ag ⁺	+ Mn ²⁺	+ Co ²⁺	ohne Ionen	+ Ag ⁺	+ Mn ²⁺	+ Co ²⁺	ohne Ionen	+ Ag ⁺	+ Mn ²⁺	+ Co ²⁺		Ag ⁺	Mn ²⁺
0	17,5	17,5	17,9	17,9	17,5	17,5	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9
30	17,3	2,5	—	—	17,2	2,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	17,0	0,5	0,4	0,5	16,7	1,2	16,4	4,7	17,1	0,4	2,0	0,5	17,8	17,7	16,5
120	—	—	—	—	—	—	13,2	0,1	—	—	—	—	17,3	—	—
360	—	—	—	—	—	—	4,1	—	—	—	—	—	16,9	—	17,4

Tabelle 2. Die Ionen Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} auf Erdalkalicarbonat-Trägern im H_2O_2 -Zerfall bei 37° . Es wurden Lösungen von CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NiCl_2 und CdSO_4 verwendet. Weiteres wie in Tab. 1.

Zeit in Min.	CaCO ₃				SrCO ₃				BaCO ₃				Ionen allein			
	+ Cu ²⁺	+ Fe ³⁺	+ Ni ²⁺	+ Cd ²⁺	+ Cu ²⁺	+ Fe ³⁺	+ Ni ²⁺	+ Cd ²⁺	+ Cu ²⁺	+ Fe ³⁺	+ Ni ²⁺	+ Cd ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
0	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9
120	13,2	14,3	16,7	17,2	14,0	14,9	16,9	17,1	11,3	15,6	15,9	15,6	15,2	14,8	17,2	17,1
360	5,4	10,2	13,5	16,1	6,7	11,5	15,3	16,2	2,5	13,0	15,0	12,9	10,1	12,5	16,7	16,7

für die Analyse auf katalytischer Grundlage ausgewertet werden kann⁵. Ähnlich wie Ni²⁺ verhielten sich Cd²⁺-Ionen, obschon in beiden Fällen gewisse, wenn auch geringe Unterschiede hervortraten, die auf die Spezifität der einzelnen Carbonate in ihrem Verhalten als Träger hindeuten (Tab. 2). K₄[Fe(CN)₆] zeigte nur auf dem CaCO₃-Träger eine leicht positive Wirkung. Im Verein mit SrCO₃ oder BaCO₃ war der Effekt bei Verwendung von [Fe(CN)₆]⁴⁻ insofern negativ, als dieser von der H₂O₂-zersetzenden Eigenwirkung des Ions überkompensiert wurde.

Zum Abschluß noch einige Bemerkungen über die Struktur und Wirkungsweise der vorliegenden Katalysatoren. Um eine Erklärung für die Aktivität der Träger/Ionen-Katalysatoren zu finden, genügt es nicht, sich schlechthin mit einer Adsorption der betr. Ionen am Träger zufrieden zu geben, da von dieser sowohl die nichtaktiven als auch die aktiven Ionen betroffen werden. Vielmehr wird man im letztgenannten Fall noch einen Schritt weiter gehen und annehmen müssen, daß das vom Carbonat adsorbierte aktivierende Ion dessen Fehlordnungszustand ändert, wodurch dieser *halbleiterähnliche* Eigenschaften erwerben kann. Ferner ist noch infolge Umsetzung zwischen Ion und Träger mit der Bildung einer „unfertigen“, d. h. ungesättigten und daher energiereichen Oberflächen-Komplexverbindung zu rechnen, deren Strukturfehler (Radikale) die H₂O₂-Zersetzung auslösen können. Da die genannten Radikale als Donatorradikale auftreten, hat der komplexe Katalysator wahrscheinlich eine Art n-Fehlordnung⁶, so daß der H₂O₂-Zerfall als Akzeptorkatalyse zu betrachten ist (*K* = Komplex):



⁵ Vgl. A. Krause u. Mitarb., Z. analyt. Chem. **187**, 350 (1962).

⁶ Vgl. A. Krause, Z. physikal. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).