

# Der katalytische Ionenantagonismus der Ionenpaare $\text{Co}^{2+} + \text{La}^{3+}$ und $\text{Mn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ am CdO-Träger im $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall

Von

Alfons Krause und Z. Winowski\*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 5. Februar 1963)

Spurenmengen von  $\text{Co}^{2+}$ - oder  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen können im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall sehr aktiv sein, wenn sie sich auf dem CdO-Träger befinden, wogegen  $\text{La}^{3+}$  in diesem System fast indifferent ist und  $\text{Cr}^{3+}$  einen nur geringen Einfluß hat. Wenn man auf dem genannten Träger die Ionenpaare  $\text{Co}^{2+} + \text{La}^{3+}$  oder  $\text{Mn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$  aufträgt, so verlangsamt deren antagonistische Wirkung die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung entschieden.

Träger/Ionen-Katalysatoren können in ihrer Eigenschaft als Zweistoffkatalysatoren u. U. sehr aktiv sein. Wenn man ein bestimmtes Ion, das von sich aus wenig aktiv zu sein braucht, mit einem entsprechenden Träger, der ebenfalls indifferent sein kann, zusammenbringt, so entsteht gegebenenfalls ein wirksamer Mischkatalysator<sup>1</sup>. Man gelangt so zu einem guten Fermentmodell, wobei das betr. Ion die Funktion der prosthetischen Gruppe übernimmt. Falls man auf der Trägeroberfläche zwei verschiedene Ionen aufträgt, so ist die Sachlage komplizierter. Zunächst können die beiden Ionen sich additiv oder gar superadditiv in ihrer Wirkung verstärken<sup>1</sup>. Dabei kann es vorkommen, daß auch die zeitliche Reihenfolge, in welcher Ion-I und Ion-II an die Trägeroberfläche gelangen, von Bedeutung ist. Unter diesen Umständen ist die Bildung von verschieden aktiven, „isomeren“ Dreistoffkatalysatoren möglich, wobei offenbar der Positionsfaktor von Ion-I und Ion-II eine wichtige Rolle spielt. Man hat es solchenfalls mit katalytischer Mutation<sup>1, 2</sup> zu tun.

\* Vgl. Z. Winowski, Dissertation, Poznań 1960.

<sup>1</sup> Vgl. A. Krause, Actes II<sup>ème</sup> Congrès de Catalyse, Paris 1960/61.

<sup>2</sup> Vgl. A. Krause, C. R. mensuels Sé. Acad. Polon., Cl. Sci. Math. Natur., No. 5—10, 57 (1951); Mh. Chem. **93**, 955 (1962).

Schließlich steht noch ein anderer Fall zur Diskussion, indem nämlich beim Auftragen von Ion-I und Ion-II deren Wirkung sich im Vergleich zur Aktivität der Einzelionen abschwächen kann. Dieser katalytische Ionenantagonismus<sup>3</sup> ist selbstverständlich nur in bestimmten Fällen, obschon ziemlich häufig, anzutreffen.

Beschreibung der Versuche

Das für die nachstehenden Versuche erforderliche Cadmiumoxyd wurde durch Erhitzen von Cadminnitrat (Merck p. a.) bei 500° bis zur Gewichtskonstanz gewonnen. Die analytische Prüfung des braunen Präparats ergab eine Zusammensetzung, die dem Atomverhältnis Cd:O = 1:1,07 entsprach. Es wurde ferner röntgenographisch identifiziert und schließlich durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt. In diesem Zustand verwendeten wir das CdO als Katalysator bzw. als Träger im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall bei 37°, dessen Geschwindigkeit durch gasometrische O<sub>2</sub>-Bestimmung ermittelt wurde. Zu diesem Zweck sind 10 mg CdO, das in einem offenen Mikroglasgefäß untergebracht wird, mit 1 cm<sup>3</sup> Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (= 1 mg Co<sup>2+</sup>) oder (und) 1 mg La<sup>3+</sup> [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] bzw. 1 mg Mn<sup>2+</sup> (MnSO<sub>4</sub>) bzw. 1 mg Cr<sup>3+</sup> (CrCl<sub>3</sub>) zu befeuchten. Das betr. Gefäßchen bringt man sodann als Schwimmer an die Oberfläche der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (200 cm<sup>3</sup> = 197,8 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>), die, an die Gasburette angeschlossen, sich im Wasserthermostaten (37°) befindet. Man wartet ab, bis die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung die genannte Temperatur annimmt, schwenkt das Reaktionsgemisch gründlich um und mißt das in bestimmten Zeitabständen entwickelte O<sub>2</sub>-Volumen. Die Versuche erwiesen sich als durchaus reproduzierbar. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind auf 0° und 760 mm Barometerstand umgerechnet.

<sup>3</sup> A. Krause, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 27, 9 (1953).

Tabelle 1. Die Ionen Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup> am CdO-Träger im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall (200 cm<sup>3</sup> = 197,8 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub>) bei 37°. Die Zahlenwerte geben die jeweils ermittelte O<sub>2</sub>-Menge in cm<sup>3</sup> an.

Zeit. Min.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> allein	CdO	CdO + Mn <sup>2+</sup>	CdO + Cr <sup>3+</sup>	CdO + Mn <sup>2+</sup> + Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup> allein	Cr <sup>3+</sup> allein	Mn <sup>2+</sup> + Cr <sup>3+</sup> allein	CdO + Co <sup>2+</sup> + La <sup>3+</sup>	CdO + La <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> allein	La <sup>3+</sup> allein	Co <sup>2+</sup> + La <sup>3+</sup> allein
180	0,8	1,2	158,8	7,8	103,5	1,2	3,1	8,5	113,9	4,1	12,5	2,0	19,2
240	1,0	1,4	172,4	12,9	118,2	1,2	4,3	10,3	134,5	4,8	16,6	2,3	25,9
300	1,2	2,0	181,4	19,0	128,7	1,2	5,4	12,0	148,0	5,5	21,1	2,3	32,8
360	1,4	2,4	187,1	25,9	138,5	1,4	6,6	13,4	158,1	6,2	25,1	2,7	39,0
K · 10 <sup>3</sup> im Mittel	0,03	0,04	8,8	0,3	3,7	0,03	0,09	0,22	4,8	0,1	1,8	0,38	0,6

## Ergebnisse

Nach den Angaben in Tab. 1 sind die katalytischen Eigenschaften des CdO äußerst schwach. Gleiches gilt auch für die Ionen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$ ; nur die Eigenwirkung des  $\text{Co}^{2+}$  ist etwas deutlicher als die der übrigen Ionen. Was die Ionenpaare  $\text{Co}^{2+} + \text{La}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$  anbetrifft, so beobachtet man unter ihrem Einfluß eine leichte Beschleunigung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls. Ganz anders liegen die Dinge, wenn die genannten Ionen sich auf dem CdO-Träger befinden. In diesem Fall werden  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  sehr aktiv, wogegen  $\text{La}^{3+}$  auch weiterhin einen nur geringen Einfluß hat, während  $\text{Cr}^{3+}$  ein wenig aktiver ist. Dennoch sind die beiden Ionen imstande, die Aktivität von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  stark herabzudrücken, so daß durch die Ionenpaare  $\text{Co}^{2+} + \text{La}^{3+}$  oder  $\text{Mn}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$  eine deutliche Depression der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung hervorgerufen wird, die auf die antagonistische Wirkung der betr. Ionenpaare am CdO-Träger zurückzuführen ist. Man vergleiche hierzu die Geschwindigkeitskonstanten  $K$ , die für eine Reaktion I. Ordnung berechnet wurden und eine zufriedenstellende Übereinstimmung ergaben (Tab. 1).

Was den Reaktionsmechanismus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung an den vorliegenden Katalysatoren anbetrifft, so ist, wie bereits früher besprochen wurde<sup>4</sup>, mit der Bildung von ungesättigten und daher energiereichen Träger/Ion-Komplexverbindungen zu rechnen, die mit Donatorradikalen und quasifreien Elektronen behaftet sind, an denen der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall als Akzeptorkatalyse ausgelöst wird. Wenn nun zwei verschiedene Ionen auf die Trägeroberfläche gelangen, so kann eine Konkurrenzwirkung in dem Sinne einsetzen, daß das stärker komplexbildende Ion die Zentralatom-Stellen für sich in Anspruch nimmt, so daß das zweite Ion bzw. das betr. Salz sich nur sekundär in den betr. Komplex einschaltet. Dadurch wird aber die zuvor ungesättigte Komplexverbindung abgesättigt, d. h. blockiert, womit zugleich der katalytische Ionenantagonismus seine Erklärung findet.

<sup>4</sup> A. Krause und M. Blawacka, Z. physik. Chem. N. F. **33**, 369 (1962); Z. anorg. allg. Chem. **318**, 313 (1962); Mh. Chem. **93**, 761 (1962).