

# Über das unterschiedliche katalytische Verhalten von Glykokoll und Acetamid im $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall

Kurze Mitteilung

Von

**Alfons Krause,**

mitbearbeitet von **E. Nowakowski**

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań

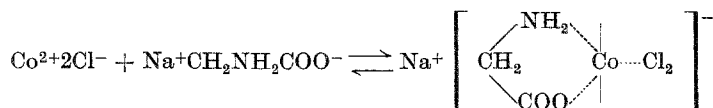
(Eingegangen am 4. November 1964)

In Fortsetzung unserer Versuche, die mit der Überprüfung einiger Zucker und Penicilline begannen<sup>1</sup> und das Ziel verfolgten, einander verwandte organische Verbindungen auf katalytischer Grundlage zu identifizieren und zu unterscheiden, wurden Glykokoll (*Gkl.*) und Acetamid (*Acid.*) im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall untersucht. Sowohl *Gkl.* als auch *Acid.* waren in dieser Hinsicht wirkungslos, indem sie in ihrem katalytischen Verhalten nicht von der Blindprobe abwichen (Tab. 1). Führt man in das Reaktionsmedium Spuren von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ein, so bleibt *Acid.* auch weiterhin indifferent, wogegen *Gkl.* eine beachtliche Aktivität erwirbt, die bis zu  $10^{-4}$  g  $\text{Co}^{2+}$  herab, in einer Verdünnung von 1:2 Millionen, noch deutlich zu erkennen ist, wobei die Geschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls einer Reaktion 1. Ordnung entspricht (Tab. 1). Die entsprechenden Versuche sind so anzusetzen, daß man 100 cm<sup>3</sup> einer Lösung von *Gkl.* bzw. *Acid.* (je 0,05 g dieser Verbindungen enthaltend) mit 1 cm<sup>3</sup>  $\text{CoCl}_2$ -Lösung einer gegebenen Konzentration versetzt und nach Ablauf von 10 Min. mit 100 cm<sup>3</sup> 0,6proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 37° beschickt. Das Reaktionsgemisch, dessen pH im Beisein von *Gkl.* = 6,9 in Anwesenheit von *Acid.* = 5,2 betrug, verbleibt nach einmaligem gründlichem Umschwenken ohne weitere Konvektion bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei 37°. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10 cm<sup>3</sup>-Proben, um die jeweils

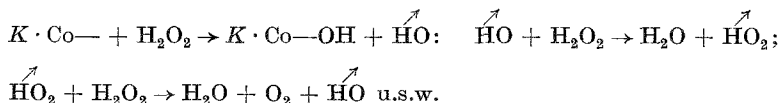
---

<sup>1</sup> Vgl. A. Krause und C. Smarsz, Biochem. Z. **335**, 217 (1961); A. Krause, P. Meteniowski und E. Kukielka, Experientia [Basel] **20**, 426 (1964).

vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration manganometrisch zu ermitteln. — Wenn man nach dem Reaktionsmechanismus des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls fragt, der in der  $\text{Co}^{2+}$ -haltigen *Gkl.*-Lösung stattfindet, so ist vor allem darauf hinzuweisen, daß in dem nicht alkalischen Milieu keine Ausfällung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  zu beobachten ist, das man möglicherweise für den eigentlichen Katalysator halten könnte. Vielmehr ist in diesem System mit der Bildung einer Komplexverbindung zu rechnen<sup>2</sup>, etwa nach folgender Gleichung:



Dieser Komplex ist nicht 6zählig, daher ungesättigt und energiereich. Die am Co-Zentralatom mit senkrechten Strichen angedeuteten ligandenfreien Stellen sind als Donatorradikale mit quasifreien Elektronen aufzufassen, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit sind<sup>3</sup>. An den  $K \cdot \text{Co}$ -Donatorradikalen ( $K = \text{Komplex}$ ) wird die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung als Akzeptorkatalyse in Gestalt einer Reaktionskette ausgelöst:



Was die  $\text{Co}^{2+}$ -haltige *Acid.*-Lösung anbetrifft, so ist ihre Inaktivität offenbar darauf zurückzuführen, daß die erforderliche aktive Komplexverbindung wegen des relativ niedrigen pH von 5,2 nicht auftritt<sup>2</sup>.

Tabelle 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung bei 37° durch Glykokoll (*Gkl.*) und Acetamid (*Acid.*) bei Zusatz von  $\text{Co}^{2+}$   
Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 n-KMnO<sub>4</sub> (in cm<sup>3</sup>) für je 10 cm<sup>3</sup> Reaktionslösung an.

Zeit, Min.	<i>Gkl.</i>	<i>Gkl.</i> + 10 <sup>-3</sup> g Co <sup>2+</sup>	<i>Gkl.</i> + 10 <sup>-4</sup> g Co <sup>2+</sup>	<i>Acid.</i>	<i>Acid.</i> + 10 <sup>-3</sup> g Co <sup>2+</sup>	10 <sup>-3</sup> g Co <sup>2+</sup> allein	Blind- probe
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
120	17,4	13,1	16,4	17,4	17,4	17,3	17,4
240	17,2	9,9	15,5	17,2	17,2	16,9	17,2
360	17,0	7,2	14,4	17,0	17,0	16,3	17,0
$K \cdot 10^3$							
Mittel	0,1	2,7	0,6	0,1	0,1	0,2	0,1

<sup>2</sup> A. Krause und B. Stasiński, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **28**, 359 (1954).

<sup>3</sup> A. Krause, F. Domka und I. Plura, Naturwissenschaften **50**, 518 (1963).

Abschließend ist zu erwähnen, daß außer dem  $\text{Co}^{2+}$  auch noch  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  als Promotor-Ionen geprüft wurden, deren Eigenwirkung, d. h. die ihrer einfachen Salzlösungen bzw. ihrer Hydrolyseprodukte (mit OH-Wirkgruppen)<sup>4</sup> jedoch besser war als im Verein mit *Gkl.* oder *Acid.* Letztere betätigen sich demnach gegenüber den genannten Ionen als Hemmungskörper im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall. — Weitere Versuche über das katalytische Verhalten organischer Verbindungen sind im Gange.

---

<sup>4</sup> A. Krause, Bull. Soc. amis Sci. Poznań, Sér. B. 13, 249ff. (1956).