

# Katalysatorvermehrung durch Molekelteilung

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause, mitbearbeitet von T. Weimann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 14. März 1967)

Bei der Prüfung von organischen Verbindungen auf katalytischer Grundlage erwiesen sich diese ganz unerwartet und in großer Mehrheit als Redox-Katalysatoren vom Peroxydasetypus, was bei der Indigocarmin-Oxydation (Entfärbung) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  deutlich zu erkennen war<sup>1</sup>. Vielfach wurden, um den katalytischen Charakter dieser Reaktionen sicherzustellen, laufende Entfärbungen immer neuer Farbstoffportionen vorgenommen<sup>2</sup>. Falls es sich um eine katalytische Reaktion handelte, konnte man oftmals weitere Farbstoffzuschläge in ein und demselben Reaktionsgemisch bei unverändert gleicher Katalysatormenge immer wieder oxydieren. Die Entfärbungszeiten wurden dabei allmählich etwas länger, was auch nicht weiter überraschend war, da einmal das vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$  ständig verbraucht wurde und ferner die mit der Zeit sich anhäufenden Oxydationsprodukte des Indigocarmins den Ablauf der Entfärbungsreaktion immerhin verlangsamen konnten.

Soeben wurde gefunden, daß auch das Umgekehrte der Fall sein kann, d. h. die betr. Zeitabschnitte der nächstfolgenden Entfärbungen können sich verkürzen, die Reaktionsgeschwindigkeit wird überraschenderweise größer. Das wurde an Essig-, Propion- und Valeriansäure experimentell nachgewiesen, die sämtlich reinste *Mercksche* Präparate waren. Sie sind, wie alle einfachen Carbonsäuren, gute peroxydatische Katalysatoren<sup>3</sup>, was u. a. mit der Bildung von Persäuren zusammenhängen dürfte, deren

<sup>1</sup> Vgl. A. Krause, *Chemiker-Ztg.* **91**, 180 (1967). (Zusammenfassender Bericht).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. A. Krause und P. Meteniowski, *Z. Naturforschg.* **21 b**, 385 (1966).

<sup>3</sup> A. Krause und T. Weimann, *Österr. Chemiker-Ztg.* **68**, 163 (1967).

Sauerstoffpotential erfahrungsgemäß höher ist als das der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekel und daher ausreicht, um Indigocarmin zu oxydieren, wozu die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekel von sich aus nicht befähigt ist. Verwendet man eine konzentriertere Essigsäure, so erfolgt die Entfärbung schon nach wenigen Minuten. Die nächstfolgenden Entfärbungen der weiteren Farbstoffportionen werden aber noch kurzfristiger, was auch für die Propion- und Valeriansäure zutrifft, wie aus den Angaben in Tabelle 1 hervorgeht. Erst nach längerer Versuchsdauer war in einigen Fällen eine leichte Ermüdung des Katalysators spürbar (Tab. 1).

Tabelle 1 (auszugsweise). Oftmalige peroxydatische Indigocarmin-Entfärbung bei  $37^\circ$  an Essigsäure (Es.), Propionsäure (Ps.) und Valeriansäure (Vs.). Angegeben ist die Entfärbungszeit in Minuten, wobei die laufenden Entfärbungen mit I, II usw. numeriert sind und die Normalität der Säuren auf das Gesamtvolumen der Versuchslösungen ( $60 \text{ cm}^3$ ) bezogen ist

Es. 0,88 <i>n</i>				Es. 2,9 <i>n</i>			Es. 4,9 <i>n</i>			Ps. 1,17 <i>n</i>			Vs. 1,17 <i>n</i>			Blindprobe
I	II	IV	VI	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
5	4	3	4	6	3	2	7	4	2	4	3	2	10	5	4,5	1750

Worauf beruht nun die erwähnte Verstärkung der katalytischen Eigenschaften der genannten Säuren? Man kommt der Sache näher, wenn man auf den polymerisierten Zustand der Säuren zurückgreift und ferner berücksichtigt, daß die Polymerisate als latente bzw. potentielle Peroxydase-Modelle<sup>4</sup> erst in dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Milieu ihre katalytischen Fähigkeiten erwerben. Dabei können an den Alkylgruppen entweder OH-Wirkgruppen als neue Struktureinheiten entstehen oder auch — infolge Dehydrierung — vorübergehend C-Radikale auftreten, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit sind, wodurch die katalytische Umsetzung in Gang kommt. Tatsächlich sind die einfachen Carbonsäuren um so bessere Katalysatoren je größer ihre Alkylgruppe ist, je mehr also oxydativ zu beanspruchende H-Atome vorhanden sind<sup>3</sup>. Die betr. Reaktionsmechanismen sind von anderen Beispielen her bekannt<sup>4</sup>.

Außerdem können die Carbonsäuren, wie schon erwähnt, unter Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  die entsprechenden Persäuren bilden. Auch wenn diese nur in geringer Menge auftreten sollten, sie würden, solange sie durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgeliefert werden, genügen, um die katalytische Reaktion immer wieder auszulösen und auf dem laufenden zu halten.

Wichtig sind noch die folgenden Überlegungen: Die Carbonsäuren sind bekanntlich polymerisiert; zumindest liegt die Essigsäure als dimeres Produkt vor, das von sich aus wegen seiner Alkylgruppen ein Katalysator ist (s. oben). Hinzu kommt, daß des weiteren die Peressigsäure unter peroxydischer Spaltung des Dimeren entsteht, was durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Einwir-

<sup>4</sup> Vgl. A. Krause, Z. Naturforschg. **20 b**, 627 (1965); **21 b**, 189 (1966).

kung erfolgt, wonach statt einer Katalysatormolekel zwei aktive Molekeln vorhanden sind. Diese Katalysatorvermehrung durch Molekelteilung geht offenbar schrittweise vor sich, indem immer mehr Dimere davon erfaßt werden. Dabei können u. U. neben Persäurebildung auch noch andere aktive Übergangsstrukturen auftreten, da die im Moment der peroxydischen Depolymerisation freiwerdende nachbarliche Carbonylgruppe zunächst radikalisch sein kann, ehe sie ihre normale Form annimmt. Damit wird übrigens ein langsames Absinken bzw. Absterben des Katalysators eingeleitet, das bekanntlich einem jeden Katalysator bevorsteht. Solange jedoch nebenher die peroxydische Molekelteilung mit einer Vermehrung der aktiven Strukturen die Oberhand hat, werden die Entfärbungszeiten der weiteren Indigocarminzuschläge immer kürzer (Tab. 1), was bislang im Bereich dieser Untersuchungen noch nicht beobachtet wurde.

Zwecks Ausführung der Versuche versetzt man 25 cm<sup>3</sup> Essig-, Propion- oder Valeriansäure einer bestimmten Normalität mit 25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,2 proz.) und zuletzt mit 10 cm<sup>3</sup> Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°. Für die zweite, dritte und die nachfolgenden Entfärbungen empfiehlt es sich, jedesmal nur 1 cm<sup>3</sup> einer zehnfach stärkeren Indigocarminlösung (statt der ursprünglichen 10 cm<sup>3</sup>) zu nehmen, um eine unnötige Verdünnung des Reaktionsgemisches zu vermeiden.