

Indigocarmin, ein hochempfindliches Substrat in der Redox-Lösungskatalyse, insbesondere zum Nachweis von Mikrospuren sowie der katalytischen Eigenschaften organischer Verbindungen und Peroxysäuren

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause, mitbearbeitet von **F. Domka** und **B. Marciniec**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 7. Februar 1968)

Untersuchungen, die in den letzten Jahren im hiesigen Institut über redoxkatalytische Vorgänge angestellt wurden, führten oft nur dadurch zu einem positiven Ergebnis, daß man eine Indigocarminlösung als Substrat verwendete¹, die sich als überaus empfindlich für den Nachweis von peroxydatischen Reaktionen erwies². Auf dieser Grundlage ließ sich die katalytische Aktivität von Mikrospuren verschiedener Elemente erfassen; schon 1939 konnten 10^{-8} g Cu^{2+} dadurch nachgewiesen werden. Später wurden die Untersuchungen nach der Indigocarminmethode noch weiter verfeinert, nachdem wir für diese Ionen geeignetere Träger-substanzen ausgesucht hatten, so daß die unterste Grenze ihrer katalytischen bzw. peroxydatischen Wirksamkeit sogar bei 10^{-10} g Co^{2+} und 10^{-11} g Cu^{2+} in milliardenfacher Verdünnung noch erkennbar war⁴. Für Fe^{3+} lag der betr. Wert⁵ bei 10^{-10} g.

¹ Vgl. *A. Krause* und *A. Polański*, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1763 (1938); *A. Krause*, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **19**, 365 (1939).

² *A. Krause*, Chemiker-Ztg. **91**, 180 (1967); Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 215 (1967) (zusammenfassende Berichte).

³ *A. Krause*, *A. Turowska* und *L. Kwintkiewiczówna*, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 637 (1939).

⁴ *A. Krause* und *S. Zieliński*, Z. anorg. allgem. Chem. **306**, 102 (1960); Naturwiss. **50**, 18 (1963); *A. Krause* und *I. Plura*, Z. Naturforsch. **20b**, 718 (1965).

⁵ *A. Krause*, *S. Zieliński* und *D. Ginter*, Naturwiss. **49**, 105 (1962).

Später gelang es dann, unter Verwendung von Indigocarmin, zu zeigen, daß fast alle niedrigmolekularen organischen Verbindungen gute peroxydatische Katalysatoren abgeben können². Zugleich bot sich Gelegenheit, auch ihre hochmolekularen Partner (nach dem Auftragen von geeigneten Promotorionen) in diese Untersuchungen miteinzubeziehen⁶.

Aus diesen Untersuchungen seien hier nur zwei Beispiele herausgegriffen, die für die momentane Nichtersetzbarkeit des Indigocarmins als Substrat Zeugnis ablegen. Es handelt sich um die Aktivierung von synthetischen männlichen Sexualhormonen durch weibliche, obschon die letzteren katalytisch völlig wirkungslos sind⁷. Das zweite Beispiel betrifft die Katalysatorvermehrung durch Molekelteilung, worüber erst kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet wurde⁸.

Schließlich konnte das Indigocarmin auch für analytische Zwecke nutzbar gemacht werden. So bestimmten wir Mikros Spuren von H_2O_2 , die sich auf $6 \cdot 10^{-7}$ g H_2O_2 in einer Verdünnung von 1:10⁸ belaufen⁹. Dabei diente die Essigsäure als sehr wirksamer peroxydatischer Katalysator, was zu dem Schluß berechtigt, daß trotz der äußerst geringen H_2O_2 -Konzentration doch noch Peressigsäure entsteht, die für die Oxydation (Entfärbung) des Indigocarmins verantwortlich ist. Auch anorganische Persäuren bilden sich bei ziemlich kleinen, wenn auch größeren H_2O_2 -Konzentrationen als bei organischen Säuren¹⁰, weil die ersteren weit stärker dissoziiert sind. Es ist bekannt, daß H^+ -Ionen und die betr. Anionen die (wenigen) aktiven Zentren des (Jenaer) Reaktionsgefäßes blockieren, welche aus latent kationischen Donatorradikalen und den latent anionischen Akzeptorradikalen bestehen¹¹. Diese Blockade bzw. Hemmwirkung konnte z. B. bei Verwendung einer größeren H_2SO_4 - oder H_3PO_4 -Konzentration exakt nachgewiesen werden¹⁰.

Es ist zunächst wenig verständlich, daß die Bildung der genannten Persäuren bei so geringen H_2O_2 -Konzentrationen noch nachweisbar ist, wo doch in einem solchen Milieu ihre völlige Zersetzung infolge Hydrolyse erfolgen müßte. Wahrscheinlich stört Indigocarmin insofern den Hydrolyseverlauf, als es die betr. Persäure, ehe sie zersetzt wird, im Moment ihres Entstehens aufgreift und mit der bekannten Entfärbung registriert.

In diesem Zusammenhang soll über weitere Untersuchungen mit Borsäure und Chromsäure berichtet werden. Vorweggenommen sei, daß auf Grund der vorliegenden Versuche die Borsäure in diesem Medium

⁶ A. Krause und B. Marciniak, Kolloid-Z. **212**, 50 (1966).

⁷ A. Krause und B. Marciniak, Sci. Pharmac. [Wien] **35**, 193 (1967).

⁸ A. Krause und T. Weimann, Mh. Chem. **98**, 1941 (1967).

⁹ A. Krause, S. Zielinski und T. Weimann, Z. analyt. Chem., im Druck.

¹⁰ A. Krause, S. Zielinski und W. Skupin, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

¹¹ A. Krause, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).

keine Peroxysäure bildet, was auch mit den bestehenden Ansichten übereinstimmt, wonach H_2O_2 sich als solches „hydratisch“ oder komplex an die Borsäure anlagert. Eine solche Verbindung wirkt natürlich so wie H_2O_2 allein, d. h. nicht besser als die sog. Blindprobe, die zu ihrer Entfärbung 1500 Min. brauchte.

Dagegen war die Bildung der Peroxychromsäure selbst in einem Reaktionsgemisch, das 0,0025% H_2O_2 enthielt, noch deutlich zu erkennen (Tab. 1). Indigocarmin scheint also zur Unterscheidung der vermeintlichen Persäuren besser geeignet zu sein als die *Riesefelds*che KJ-Probe.

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarmin-Entfärbung mit H_2O_2 verschiedener Konzentration an 2,5mg CrO_3 bei 37°

% H_2O_2	0,5	0,05	0,005	0,003	0,0025	0,002
Entfärbungs- geschwindigkeit (Min.)	26	43	75	710	1180	1500

Zur Ausführung der Versuche löst man 2,5 mg CrO_3 (Merck p. a.) in 25 cm³ dest. Wasser und versetzt diese Lösung mit 25 cm³ H_2O_2 einer bestimmten Konzentration sowie mit 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungsgeschwindigkeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°.

Die Versuche werden fortgesetzt.