

Über das homogenkatalytische Verhalten einiger organischer Salze sowie die aktivierende und hemmende Wirkung gewisser Effektorionen im System Indigocarmin— H_2O_2

Von

Alfons Krause, P. Meteniowski und L. Wachowski

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 12. August 1970)

Unter den katalytisch geprüften Natrium-, Kalium- bzw. Ammoniumsalzen der Bernstein-, Oxal-, Citronen-, Benzoe- und Phthalsäure trat besonders das Ammoniumoxalat mit einer starken Hemmwirkung hervor, während das Kaliumphthalat sich als der relativ beste peroxidatische Katalysator in diesem System erwies, was bei der Indigocarmin-Entfärbung (Oxidation) mit H_2O_2 deutlich zu erkennen war. Geringe Mengen zusätzlicher Fremdkationen oder -anionen zeigten den Umständen nach ein reaktionsbeschleunigendes bzw. -verzögerndes oder ein indifferentes Verhalten.

Homogenkatalytische Beispiele, um die es sich im vorliegenden Fall handelt, werden im Vergleich mit heterogenkatalytischen seltener bearbeitet. Und doch ist die homogene Katalyse durchaus nicht von geringerer Bedeutung. Ihr fällt besonders bei biochemischen Vorgängen eine wichtige Rolle zu, da die katalytischen Reaktionen im lebenden Organismus sich im mikroheterogenen oder gar im homogenen System abspielen. Wir haben schon früher verschiedene wasserlösliche Substanzen auf ihre katalytischen Fähigkeiten geprüft¹, unter welchen sich auch anorganische und organische Säuren sowie noch andere organische Verbindungen befanden, die sich z. T. durch eine starke peroxidatische Wirkung auszeichneten². Hier wurden erstmalig organische Salze auf ihre katalytischen Fähigkeiten untersucht, worüber im folgenden berichtet wird.

Beschreibung der Versuche und Ergebnisse

Es wurden die folgenden Salze verwendet: Di-Natriumsuccinat, Di-Ammoniumoxalat, Tri-Natriumcitrat, Natriumbenzoat und Di-Kalium-

¹ Vgl. A. Krause, Z. Naturforsch. **20** b, 627 (1965).

² A. Krause, S. Zieliński, J. Stawek, W. Skupinowa, W. Radecka und T. Weimann, Z. anorgan. allgem. Chem. **357**, 109 (1968); Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 163 (1967); Mh. Chem. **101**, 1226 (1970).

phthalat. Man löst 3 mg des betr. Salzes (auf wasserfr. Salz berechnet) in 25 cm³ destill. Wasser, versetzt dieses mit 1 cm³ H₂O bzw. mit 1 mg Promotorion (in 1 cm³ der betr. Salzlösung) sowie mit 25 cm³ 1,2proz. H₂O₂ und zuletzt mit 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°. Der pH-Wert der Arbeitslösungen lag bei 6,5—7,2.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, wird die peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung am besten durch Kaliumphthalat und Natriumbenzoat katalysiert. Wenn man bedenkt, daß die katalytischen Fähigkeiten niedrigmolekularer organischer Verbindungen auf der oxidativen Beanspruchung ihrer H-Atome durch H₂O₂ beruhen, so kann man verstehen, daß das π -System des Benzolrings diesbezüglich viel reaktionsfähiger und empfindlicher ist als die aliphatischen Alkylreste, was übrigens auch bei anderen aromatischen Verbindungen mehrfach beobachtet wurde³. Tatsächlich war das Citrat ein weniger guter Katalysator, und Succinat hemmt sogar ein wenig, noch stärker Oxalat, das überhaupt keine reaktionsfähigen Alkyl-H-Atome (s. oben) hat. Wenn diese vorhanden sind, so können in dem H₂O₂-haltigen Medium 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 kommt⁴. Selbst wenn diese (unterschiedlichen) oxidativen Veränderungen an den verschiedenen Verbindungen nur geringfügig sein sollten, genügen die wenigen aktiven Zentren, um die katalytische Umsetzung, solange H₂O₂ vorhanden ist, immer wieder

Tabelle 1 (auszugsweise). Peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° an Salzen der Bernsteinsäure (*Bs*), Oxalsäure (*Ox*), Citronensäure (*Zi*), Benzoesäure (*Bo*), Salicylsäure (*Sa*) und Phthalsäure (*Ph*), auch bei Zusatz der nachstehenden Ionen. Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

Ionen	mit <i>Bs</i>	mit <i>Ox</i>	mit <i>Zi</i>	mit <i>Bo</i>	mit <i>Sa</i>	mit <i>Ph</i>	ohne Salz
Cu ²⁺	120	1700	780	15	20	30	65
Zn ²⁺	1410	3560	770	720	1260	200	1510
Co ²⁺	50	270	60	90	840	220	1220
Ni ²⁺	1420	3420	900	780	1310	155	1570
CrO ₄ ²⁻	90	30	30	7	100	30	40
MoO ₄ ²⁻	1280	2500	600	1000	2120	910	1580
WO ₄ ²⁻	700	2300	650	1390	1000	360	1500
ohne Ionen	1420	3600	720	270	1020	205	1380

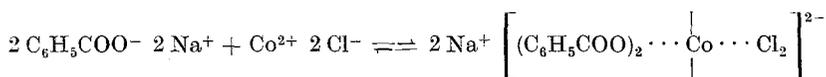
³ A. Krause und Mitarb., Z. Naturforsch. **21 b**, 288 (1966); Pharmazie **25**, 340 (1970).

⁴ A. Krause, Z. Naturforsch. **21 b**, 189 (1966).

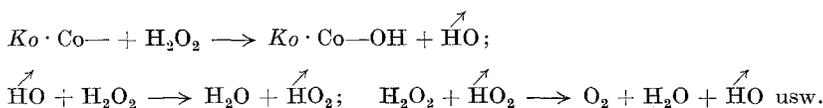
auszulösen und im Lauf zu halten. Jedenfalls erwerben die betr. organischen Verbindungen erst nachträglich in der H_2O_2 -Lösung ihre aktiven Zentren (die C-Radikale) sowie ihre katalytischen bzw. peroxidatischen Eigenschaften und sind daher als latente Peroxidase-Modelle⁴ zu bezeichnen, die aber keineswegs weniger aktiv zu sein brauchen als die offenen Peroxidase-Modelle⁴, zu welchen beispielsweise Alkohole und Zucker mit ihren OH-Wirkgruppen gehören.

Was die Effektorionen⁵ anbelangt, so sind ihre Auswirkungen erwartungsgemäß ganz verschieden. Ein guter Aktivator, der die Entfärbungsgeschwindigkeit zusätzlich beschleunigt, ist Co^{2+} , ferner das Cu^{2+} -Ion und vor allem das CrO_4^{2-} -Anion. Sogar das widerstandsfähige Oxalat wird davon erfaßt. Dagegen verhalten sich Ni^{2+} und MoO_4^{2-} meistens als Inhibitoren, während z. B. Zn^{2+} im großen und ganzen ein indifferentes Effektorion ist. Manche Ionen wiederum zeigen ein individuelles Verhalten. So ist WO_4^{2-} gegenüber Benzoat und Phthalat ein regelrechter Hemmkörper, wogegen es Succinat sowie Citrat aktiviert und die Wirkung von Salicylat unverändert bleibt.

Wenn es sich um die aktivierende Wirkung von Promotorionen handelt, so ist anzunehmen, daß dabei fehlgeordnete Komplexverbindungen mit Radikalstruktur und somit zusätzliche aktive Zentren entstehen. Dies zeigt folgende Gleichung, die die Aktivierung von Natriumbenzoat durch Co^{2+} betrifft (s. oben):



Am Co-Zentralatom befinden sich ligandenfreie Stellen⁶ (die senkrechten Striche), die als aktive Zentren des betr. Katalysators bzw. als Co-Donatorradikale⁶ mit quasifreien Elektronen zu deuten sind, an welchen sich eine akzeptorkatalytische Reaktionskette formt ($Ko =$ Komplex):



Wenn im letzten Reaktionsschritt statt H_2O_2 sich Indigocarmin in das System einschaltet, wird es durch das HO_2 -Radikal oxidiert, wonach

⁵ Die Bezeichnung Effektorionen stammt von *Th. Bersin*, Kurzes Lehrbuch d. Enzymologie. Leipzig 1955.

⁶ Vgl. *A. Krause* und Mitarb., *Z. anorg. allgem. Chem.* **305**, 138 (1960); *Z. physik. Chem. [N. F.]* **33**, 269 (1962); *Naturwiss.* **49**, 347 (1962); *Z. Naturforsch.* **19 b**, 651 (1964); *Mh. Chem.* **96**, 300 (1965); *Österr. Chemiker-Ztg.* **68**, 200 (1967).

das O-ärmere HO-Radikal zurückbleibt, das bei weiterem Umsatz mit H_2O_2 die notwendigen HO_2 -Radikale wieder entstehen läßt, womit sich zugleich die Reaktionskette schließt¹. Der katalytische Charakter dieser Reaktion ist dadurch sichergestellt, daß man in ein und demselben Reaktionsgemisch immer neue Farbstoffportionen laufend entfärben kann, wobei das Molverhältnis von Katalysator und Substrat sich naturgemäß stetig ändert.

Falls eine geschlossene, nicht radikalische Komplexverbindung entstehen würde, so wäre auch keine Aktivierung durch das betr. Promotorion zu erwarten. Worauf beruht aber die Hemmwirkung gewisser Ionen, die in bestimmten Fällen sogar weit unter der Entfärbungsgeschwindigkeit der Blindprobe liegt? Letztere, die mit Indigocarmin + H_2O_2 allein ohne weiteren Zusatz angesetzt wurde und zu ihrer Entfärbung 1380 Min. brauchte, wird zweifellos durch die (wenigen) aktiven Zentren der Glaswandung des (Jenaer) Reaktionsgefäßes katalysiert. Diese bestehen, wie bei jeder Festkörperoberfläche, aus den latent kationischen Donatorradikalen und den latent anionischen, defektelektronischen Akzeptorradikalen⁷ und können somit durch jedes in der Reaktionslösung vorhandene Kation und Anion blockiert werden, wodurch die peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung verzögert wird. Logischerweise ist jede Säure, jede Base, jedes Salz ein blockierendes Agens, das um so nachhaltiger wirkt, je stärker dissoziiert der betr. Elektrolyt ist. Nun wird aber die Hemmwirkung (*a*) des letzteren durch seine katalytischen Eigenschaften (*b*) zugleich beeinflusst. Wenn $a < b$, so ist von einer Hemmwirkung nichts mehr zu bemerken, während umgekehrtenfalls diese den Vorrang hat.

⁷ A. Krause, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1969); vgl. dazu G. M. Schwab, *ibid.* **30**, 238 (1961).