Die unterste p_H -Grenze der Katalase- und Peroxidasewirkung einer $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CoCl}_2$ -Mischlösung im homogenen System

ALFONS KRAUSE und E. NOWAKOWSKI

Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Z. Naturforsch. **20 b**, 489—490 [1965]; eingegangen am 5. Februar 1965)

Während eine wäßrige CH_3COONa -Lösung allein und auch eine CoCl_2 -Lösung als solche sowohl katalytisch als auch peroxidatisch praktisch unwirksam sind, zeigt ein Lösungsgemisch dieser Salze eine starke katalytische Aktivität. Es ist erstaunlich, daß durch einen fast primitiven Eingriff, nämlich durch Vermischen der genannten Salzlösungen, ein großer Vorrat an potentieller Energie geschaffen wird, der auf Ausnutzung durch die Substratmolekeln wartet. Da bloßes Vermischen der beiden Salze keine Erklärung dafür bietet, wurde angenommen, daß unter ihrer Beteiligung neue Radikalstrukturen in Form von unfertigen, energiereichen Komplexverbindungen auftreten, deren z. T. ligandenfreie Stellen als Donatorradikale mit quasi-freien Elektronen zu deuten sind, an welchen die peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung samt H_2O_2 -Zerfall als Akzeptorkatalyse in Gestalt einer Reaktionskette ausgelöst wird¹. Nun könnte man einwenden, daß in diesem System evtl. $\text{Co}(\text{OH})_2$ ausgefällt wird, das als guter Redox-Katalysator bekannt ist² und die eingangs genannten Reaktionen stark fördern müßte, wobei es sich dann aber um heterogen-katalytische und nicht homogenkatalytische Umsetzungen handeln würde. Das wäre richtig, wenn das p_H des dest. Wassers, mit dem man arbeitet, 7 betragen würde, was jedoch im Laboratorium nicht der Fall ist. Ein solches dest. Wasser ist wegen eines (geringen) CO_2 -Gehalts (aus der Luft) stets etwas sauer ($p_H = 5,8$), so daß man, um die hydrolytische Spaltung einer CH_3COONa -Lösung z. B. als Schauversuch zu demonstrieren, eine sehr konzentrierte Lösung nehmen muß, wenn man die Rosafärbung mit Phenolphthalein zeigen will. Das p_H ver-

dünnter CH_3COONa -Lösungen, wie sie für die vorliegenden Versuche verwendet wurden, lag stets unter 7, und $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Ausscheidungen wurden auch nie beobachtet. Dennoch sollte, um allen Zweifeln aus dem Wege zu gehen, die unterste p_H -Grenze ermittelt werden, bei welcher die katalytische Wirksamkeit unserer Versuchslösungen gerade noch zu erkennen ist. Für die Prüfung des H_2O_2 -Zerfalls diente ein Lösungsgemisch von 50 cm^3 Natriumacetat-Lösung (= $0,025 \text{ g CH}_3\text{COONa}$) + 50 cm^3 CH_3COOH einer gegebenen Konzentration + 1 mg Co^{2+} (in $1 \text{ cm}^3 \text{ CoCl}_2$ -Lösung) + $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (0,6-proz.) bei 37° . Betreffs weiterer Einzelheiten vergleiche man Tab. 1 sowie eine frühere Mitteilung³.

Die peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° wurde an einem Lösungsmittel-Gemisch gemessen, das sich aus 25 cm^3 Natriumacetat-Lösung (= $0,0125 \text{ g CH}_3\text{COONa}$) + $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (1,2-proz.) + 1 mg Co^{2+} (in $1 \text{ cm}^3 \text{ CoCl}_2$ -Lösung) + 10 cm^3 Indigocarmin-Lösung (= $3,3 \text{ mg}$ Farbstoff) zusammensetzte. Auch in einer früheren Arbeit⁴, in welcher versehentlich andere Angaben gemacht wurden, die hiermit berichtigt werden sollen, verwandten wir dasselbe Lösungsmittel-Gemisch. In der vorliegenden Versuchsreihe blieb das Gesamtvolumen sowie die Konzentration der Lösungspartner bis auf die Natriumacetat-Lösung unverändert. Diese wurde laufend immer mehr verdünnt, bis schließlich die Indigocarmin-Entfärbung zum Stillstand kam. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, ist bei $p_H 5,9$

CH_3COONa [mg]	12,5	12,5	5	2,5	0,5	0	0
mg Co^{2+} [mg]	0	1	1	1	1	1	0
p_H	6,2	6,2	6,1	5,9	5,8	—	—
Entfärbungszeit [Min.]	1320	115	490	760	960	960	960

Tab. 2. Peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° in H_2O_2 -haltigen Natriumacetat-Lösungen bei Zusatz von Co^{2+} .

die peroxidatische Reaktion zweifellos im Fluß, während die Katalasewirkung sogar noch bei $p_H 5,4$ deut-

Zeit [Min.]	Acl. +0,0017-n. Es.	Acl. +0,00085-n. Es.	Acl. +0,00034-n. Es.	Acl. +0,00017-n. Es.	Co^{2+} allein	Blindprobe
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
180	17,3	17,0	13,8	9,4	16,9	17,3
360	17,0	16,4	11,6	4,6	16,3	17,0
p_H	4,95	5,2	5,4	5,7	—	—

Tab. 1. H_2O_2 -Zersetzung bei 37° an 1 ml Co^{2+} in 50 cm^3 Na-acetatlösung (Acl.) (= $0,025 \text{ g CH}_3\text{COONa}$) + $50 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$ (Es.) verschiedener Normalität + $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (0,6-proz.). Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an $0,1\text{-n. KMnO}_4$ (in cm^3) für je 10 cm^3 Reaktionslösung an.

¹ A. KRAUSE u. Mitarb., Naturwissenschaften **50**, 518 [1963].

² A. KRAUSE, in: J. ALEXANDERS, Colloid Chemistry VII, 175, New York 1950.

³ A. KRAUSE u. E. NOWAKOWSKI, Z. Naturforsch. **19 b**, 1086 [1964].

⁴ A. KRAUSE u. E. NOWAKOWSKI, Z. Naturforsch. **19 b**, 650 [1964].

⁵ Vgl. R. M. GARRELS, Mineral Equilibria, New York 1960.

lich zu erkennen ist (Tab. 1). Damit ist bewiesen, daß die $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CoCl}_2$ -Mischlösung in ihrer Eigenschaft als Redox-Katalysator im homogenen System arbeitet, da bei einem $p_{\text{H}} < 6$ eine $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Ausfällung nicht zu erwarten ist, eine Ansicht, die auch auf

anderen Arbeitsgebieten, z. B. in der Elektrochemie⁵ vertreten wird.

Abschließend sei noch erwähnt, daß das zuletzt gelieferte Indigocarmin von Merck gegen eine H_2O_2 -Lösung sehr widerstandsfähig ist (s. die Blindprobe in Tab. 2).

Bis-maleinsäureanhydrid-nickel(O)

E. WEISS* und K. STARK

Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genf,
Schweiz

(Z. Naturforsch. **20 b**, 490 [1965]; eingegangen am 24. Februar 1965)

Im Verlauf unserer Untersuchungen an π -Olefin-eisencarbonyl-Komplexen mit Liganden der Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacryl- und Zimtsäure-Reihe^{1, 2}, prüften wir auch die Komplexbildung dieser Liganden mit Nickeltetracarbonyl. Dabei ließ sich, wie bereits früher erwähnt¹, *Bis-maleinsäureanhydrid-nickel(O)* fassen. Die Reaktion verläuft also hier unter vollständiger CO-Abspaltung, im Gegensatz zu den oben genannten Eisenverbindungen. Bis-maleinsäureanhydrid-nickel(O) bildet je nach dem Verteilungsgrad hellorange bis rotbraune Kristalle, die in unpolaren Medien, wie z. B. Benzol, kaum löslich sind. Die Verbindung löst sich dagegen leicht in Aceton mit rotbrauner Farbe und ist, insbesondere in Lösung, außerordentlich luftempfindlich.

Analoge Nickelkomplexe mit weitgehend übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften sind mit den Liganden Acrylnitril und Acrolein bekannt³. Deren Bindung an das nullwertige Nickelatom erfolgt über die π -Elektronenpaare der CC-Doppelbindungen mit vermutlich zentrosymmetrischer Anordnung der Liganden, wie aus IR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht⁴. Wesentlich für die Stabilität derartiger Komplexe erscheint der Einfluß von elektronenabziehenden Substituenten ($-\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{O}$) an der CC-Doppelbindung, wie sich auch theoretisch begründen läßt^{1, 3, 5}. So sind auch im Falle des Bis-maleinsäureanhydrid-nickels die Carbonylgruppen nur indirekt an der Bindung zum Metall beteiligt, entsprechend einer nur geringfügigen langwelligen Verschiebung ihrer ν -CO-Valenzschwingungen von etwa 50 cm^{-1} .

Präparative Vorschrift

4,95 g (50 mMol) sublimiertes Maleinsäureanhydrid und 9,5 ml (50 mMol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden mit ca. 10 ml Benzol in einem kleinen Kölbchen mit Magnetührer und Intensivkühler (ca. -40°) mit Hg-Ventil und Gasableitungsrohr unter Rückfluß erhitzt. Um die Kondensation von festem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Lösungsmittel im Kühler zu vermeiden, fügt man außerdem einige ml leichtsiedenden Petroläther zu. Nach anfänglicher Orangefärbung der Lösung scheidet sich bald das hellorange Bis-maleinsäureanhydrid-nickel in feinen Kristallen ab. Der Fortschritt der Reaktion kann durch Messung des entwickelten CO-Gases kontrolliert werden. Optimale Ausbeuten (60–90%) wurden bei Badtemperaturen von $60-64^\circ$ nach ca. 2–4 Stdn. erreicht. Bei höherer Temperatur oder längerer Reaktionsdauer erfolgt häufig Abscheidung von metallischem Nickel, welches anscheinend die weitere Zersetzung des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ katalysiert. Die Reaktion ist dann sofort abzubrechen. Man filtriert noch warm vom gebildeten Produkt ab, wäscht dieses mehrmals mit Benzol und trocknet i. Vak. bei Raumtemperatur. Da die Umkristallisation, z. B. aus Aceton, nur schwierig ohne Zersetzung gelingt, achte man bereits bei der Darstellung auf die Erzielung eines möglichst reinen Produktes. Alle Operationen sind unter sorgfältigem Luftaustausch auszuführen, die Einwirkung von hellem Tageslicht ist zu vermeiden.

$(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3)_2\text{Ni}$ (254,8)

Ber. Ni 23,04 C 37,71 H 1,58,

Gef. Ni 23,2 C 37,20 H 1,53.

IR-Aufnahmen in KBr (cm^{-1}) ν -CH: 3105 und 3085 (Dubl.); vgl. freies Maleinsäureanhydrid: 3190 und 3130 (Dubl.); ν -CO-Gebiet (nur stärkste Banden): 1810 (Dubl.) und 1730 (Dubl.); vgl. freies Maleinsäureanhydrid: 1850 (Dubl.) und 1780; ν -C=C nicht mit Sicherheit zuzuordnen, da sehr schwach.

Wir danken den Herren J. ARCHIMANDRITIS und G. MERKOFER für experimentelle Hilfe.

* Neue Anschrift: Institut f. Anorgan. Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, Papendamm 6.

¹ E. WEISS, K. STARK, J. E. LANCASTER u. H. D. MURDOCH, *Helv. chim. Acta* **46**, 288 [1963].

² K. STARK, J. E. LANCASTER, H. D. MURDOCH u. E. WEISS, *Z. Naturforsch.* **19 b**, 284 [1964].

³ G. N. SCHRAUZER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1008 [1960]; *Chem. Ber.* **94**, 642 [1961].

⁴ H. P. FRITZ u. G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ber.* **94**, 650 [1961].

⁵ D. A. BROWN u. G. N. SCHRAUZER, *Z. physik. Chem. N. F.* **36**, 1 [1963].