

Die katalytische Mutation der Ionen Al^{3+} und MoO_4^{2-} im H_2O_2 -Zerfall

Im homogenen H_2O_2 -Zerfall sind Ionen bis auf einige Ausnahmen (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) wenig wirksam. Wenn sie aber auf einem entsprechenden Träger die Funktion einer prosthetischen Gruppe übernehmen, so können sie eine beträchtliche Aktivität erlangen, die im günstigsten Fall in den anorganischen Superfermenten¹ ihren Höhepunkt erreicht. Falls man zwei verschiedene Ionen auf der Trägeroberfläche aufträgt, so können sie sich in ihrer Wirkung verstärken oder abschwächen². Schliesslich kann die Reihenfolge, in welcher die beiden Ionen an die Trägeroberfläche gelangen, von Bedeutung sein, wobei die Bildung von verschieden aktiven Dreistoffkatalysatoren (isomeren Oberflächen-Komplexverbindungen) möglich ist. Eine solche katalytische Mutation³ – eine strukturelle Begründung wurde bereits früher gegeben⁴ – trifft auch für die Ionen Al^{3+} und MoO_4^{2-} zu, wenn diese sich auf einem $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ -Mischträger befinden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist das Ionenpaar $\text{Al}^{3+} + \text{MoO}_4^{2-}$ ohne Träger praktisch indifferent im H_2O_2 -Zerfall, und zwar unabhängig davon, ob man zuerst Al^{3+} oder MoO_4^{2-} in das Reaktionsmedium einführt. Auf dem genannten Mischträger hingegen beobachtet man in gut reproduzierbaren Versuchen Mutationserscheinungen: Die Kombination Träger/ $\text{Al}^{3+}/\text{MoO}_4^{2-}$ ist aktiver als die Kombination Träger/ $\text{MoO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$. Letztere supprimiert sogar den H_2O_2 -Zerfall gegenüber der Eigenwirkung des $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ -Trägers; siehe hierzu die für eine

Reaktion erster Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten K , die gute Übereinstimmung ergaben (Tabelle). – Den $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ -Mischträger gewinnt man durch mechanisches Vermischen der Einzelbestandteile im Mol. Verh. $\text{CdO}:\text{CoO} = 1:1$. Zu diesem Zweck fällt man $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und $\text{Co}(\text{OH})_2$ gesondert⁵ aus $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - resp. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit 2,3 Mol NaOH bei Raumtemperatur. Die sorgfältig ausgewaschenen Gele werden an der Luft getrocknet und durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt. Der Gesamtwassergehalt des Kadmiumhydroxyds betrug nunmehr 31,5%, der des Kobalthydroxyds 27,5%. Zur Prüfung der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung befeuchtet man zunächst 10 mg des Mischträgers gegebenenfalls mit 1 cm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ - und 1 cm^3 AlCl_3 -Lösung (1 mg Al^{3+} bzw. 1 mg MoO_4^{2-} enthaltend) in dieser oder in der umgekehrten Reihenfolge. Sodann versetzt man den Mischkatalysator mit 150 cm^3 H_2O_2 -Lösung (0,3 prozentig) bei 37° und lässt das Reaktionsgemisch nach einmaligem gründlichem Umschwenken ohne Konvektion bis zum Abschluss der Messungen bei 37° ruhig stehen. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man der Lösung 10 cm^3 -Proben und bestimmt die jeweils vorhandene H_2O_2 -Konzentration manganometrisch.

Summary. The catalytic mutation of the ions Al^{3+} and MoO_4^{2-} on the mixed carrier $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2(\text{Tr})$ is recognizable by the fact that the combination $\text{Tr} + \text{Al}^{3+} + \text{MoO}_4^{2-}$ is more active in the decomposition of H_2O_2 than the combination $\text{Tr} + \text{MoO}_4^{2-} + \text{Al}^{3+}$.

A. KRAUSE, F. DOMKA
und W. SLEZIAK

Die Ionen Al^{3+} und MoO_4^{2-} (je 1 mg) im H_2O_2 -Zerfall bei 37° an 10 mg $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ -Mischträger (Tr). Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 $\mu\text{-KMnO}_4$ (in cm^3) für je 10 cm^3 Reaktionslösung

Zeit in min	Tr	Tr + Al^{3+} + MoO_4^{2-}	Tr + MoO_4^{2-} + Al^{3+}	MoO_4^{2-} + Al^{3+} oder umgekehrt	H_2O_2 allein
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
60	11,2	10,4	13,3	17,4	17,5
120	7,3	6,2	10,0	17,3	17,4
180	4,6	3,8	7,5	17,1	17,3
$K \cdot 10^8$ im Mittel	7,4	8,7	4,7	–	–

*Institut für Anorganische Chemie der Universität
Poznan (Polen), 30. November 1963.*

1. A. KRAUSE et al., C. R. mensuels Sé. Acad. polon., Cl. Sci. Math. natur. No. 5–10, 62 (1951); Naturwiss. 48, 693 (1961); 50, 41 (1963).
2. A. KRAUSE, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. polonorum) 27, 9 (1953).
3. A. KRAUSE, C. R. mensuels Sé. Acad. polon., Cl. Sci. Math. natur. No. 5–10, 57 (1951); Actes Ilième Congrès internat. Catalyse, Paris (1960).
4. A. KRAUSE und F. DOMKA, Chem. Ber. 95, 371 (1961).
5. Bei Gemeinschaftsfällung von $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$ tritt die in der Tabelle beschriebene Mutation kaum hervor. Solche Unterschiede im katalytischen Verhalten von Mischträgern sind oft anzutreffen; vgl. A. KRAUSE und F. DOMKA, Mh. Chem. 94, 793 (1963); Chem. Z. 88, 112 (1964); Naturwissenschaften 51, 133 (1964).

Glutathione Instability in Stored Blood

It was claimed from indirect evidence that the pentose phosphate pathway and the stimulating action of some reversible dyes on its activity decrease in red cells ageing *in vitro*¹ and in stored blood^{2,3}. The diminution of pentose phosphate pathway activity and the decrease of the dye stimulating effect result in inadequate supply of NADPH_2 , normally provided by the action of glucose-6-phosphate dehydrogenase and 6-phosphogluconate dehydrogenase, with subsequent fall of GSSG reduction in the NADPH_2 dependent glutathione reductase reaction, and finally in the drop of GSH in the glutathione stability test. These

changes were reported in glucose-6-phosphate dehydrogenase deficiency⁴, and they are suggested as a cause of GSH instability described in hypoglycemia⁵, due to the lack of the substrate, and in the blood of new-born

1. J. PALEK, Exper. 19, 305 (1963).
2. J. MIRČEVOVÁ and J. VOŠYKOVÁ, Vox sanguinis 6, 179 (1961).
3. R. F. SHEETS, H. E. HAMILTON, and E. L. DEGOWIN, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 87, 433 (1954).
4. A. R. TARLOV, G. J. BREWER, P. E. CARSON, and A. S. ALVING, Arch. int. Med. 109, 137 (1962).
5. E. HEIMANN-HOLLAENDER, J. BENBASSAT, and J. J. GROEN, Metabolism 11, 245 (1962).