

$n/1$ -Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Bariumsulfat wird abgeschleudert und mit etwa 50-proz. Essigsäure gewaschen. Lösung und Waschwasser werden vereinigt, unter vermindertem Druck stark eingeeignet und dann im Vakuumexsiccator über P_2O_5 und Natronkalk bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches aufbewahrt. Der Sirup wird in wenig Wasser gelöst und mit 80 ccm $n/1$ -NaOH versetzt, wonach das p_H 9—10 beträgt. Die filtrierte Lösung ergibt beim Eingießen in Alkohol Flocken, die nach mehrmaligem Umfällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol ein zuerst öliges, aber bald in langen, schönen Nadelchen erstarrendes Natriumsalz darstellen. Löslich außer in Wasser auch in absol. Methanol. Die Methanol-lösung färbt sich bei Zusatz von Tetranitromethan intensiv gelb. Die wäßrige Lösung, die schwach alkalisch reagiert, gibt mit Schiffs Reagens keine Aldehydreaktion.

11.683, 12.580 mg Sbst.: 93.833, 101.410 mg Ammoniumphosphormolybdat.
 $C_8H_{10}O_4PNa + 2H_2O$ (272.1). Ber. P 11.38. Gef. P 11.66, 11.70

325. Eugen Bamann und Marianne Meisenheimer: Über das Verhalten von Metallhydroxyden gegenüber Phosphorsäure- ester (II. Mittel. über „phosphatatische“ Wirkungen von Hydrogelen).

[Aus d. Pharmazeut. Abteil. d. Chem. Institutes d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. August 1938.)

In der ersten Mitteilung dieser Untersuchungsreihe¹⁾ haben wir auf das Vermögen des Lanthanhydroxyds aufmerksam gemacht, die Spaltung von Estern der Phosphorsäure katalytisch zu beeinflussen. Absicht dieser Untersuchung war es nun, festzustellen, ob diese Fähigkeit auch Gelen anderer Hydroxyde zukommt.

Es gibt in der Tat eine größere Zahl von Metallhydroxyden, die die Esterspaltung zu katalysieren vermag. Von der Gruppe der seltenen Erden wurden alle geprüften Hydrogele wirksam gefunden, nämlich die Hydroxyde des Cers, des Praseodyms, des Neodyms, des Samariums und des Erbiums. Wirksam sind ferner die Hydroxyde des Yttriums, weiter des Zirkoniums, des Thoriums und des Bleis, und das Mangan-dioxyd.

Gruppe der seltenen Erden.

Die Versuchsansätze und Reaktionsbedingungen entsprachen den in Abschnitt I der vorangehenden Abhandlung beschriebenen. Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wählten wir die Mengen der zur Verfügung stehenden Verbindungen nach molekularen Verhältnissen, nämlich 0.1 g $LaCl_3 + 7H_2O$, 0.15 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 + 4H_2O$, 0.206 g $2Pr(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 + 24H_2O$, 0.118 g $Nd(NO_3)_3 + 6H_2O$, 0.12 g $Sm(NO_3)_3 + 6H_2O$ und 0.06 g Erbiumoxyd 88-proz.²⁾ Die Abhängigkeit der Wirkung von der h des Mediums wurde bei den einzelnen Gelen nicht geprüft, die Versuche wurden vielmehr innerhalb des Bereiches $p_H = 8.5$ bis 8.7 durchgeführt. Über die Ergebnisse gibt Tafel 1 Auskunft.

¹⁾ E. Bamann u. M. Meisenheimer, B. 71, 1711 [1938].

²⁾ Das Erbiumoxyd-Präparat, bezeichnet als „Erbiumoxyd 88%“, stellte uns die Degea A.-G. (Auergesellschaft), Werke Oranienburg, zur Verfügung. Für dieses Entgegenkommen danken wir der Direktion der Werke höflichst.

Tafel 1. Spaltung von Glycerinphosphorsäure in Gegenwart von Metallhydroxyden aus der Gruppe der seltenen Erden.

(Die Zahlen bedeuten Prozent Umsatz)

Reakt. Zeit (Std.n.)	Lanthan	Cer	Praseodym	Neodym	Samarium	Erbium
1	4.4	4.9	2.4	2.5	0.8	0
2	7.8	8.8	4.1	4.2	1.3	—
5	14.6	16.7	8.7	7.9	1.7	0.7
8	18.8	23.0	12.9	11.8	2.1	1.2
24	37.6	39.4	30.3	29.2	4.4	2.5
48	—	—	—	—	8.5	4.5
72	52.0	51.2	47.6	52.1	13.0	6.8
96	—	—	—	—	21.2	9.2
120	52.0	55.6	53.3	54.1	25.6	—

Man erkennt, daß die katalytische Aktivität der Hydroxyde abnimmt in der Reihenfolge der Zunahme ihrer Molekulargewichte, also gemäß der Anordnung der Erden im periodischen System; für 4—5 % Substrat-Umsetzung sind notwendig im Falle des Lanthans und des Cers 1 Stunde, im Falle Praseodyms und des Neodyms 2 Stunden, im Falle des Samariums 24 Stunden und im Falle des Erbiums 48 Stunden. Aus der unerwartet großen Zunahme der Umsetzungsgeschwindigkeit im Falle des Samariums zwischen 72 und 96 Std.n. muß man wohl auf eine spätere Umwandlung des Gels in eine wirksamere Form schließen.

Es wäre eine interessante Aufgabe, das Verhalten weiterer Hydroxyde der seltenen Erden zu prüfen, um an Hand eines vollständigeren Materials die Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität und den bereits bekannten chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften zu ergründen.

Gruppe II des periodischen Systems.

Geprüft sind die Hydroxyde des Berylliums, des Magnesiums, des Calciums, des Zinks und des Cadmiums.

Ausgangsverbindungen waren: 0.048 g $\text{BeSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (pH des Ans. = 8.4), 0.5 g bzw. 2.0 g bzw. 5.0 g $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (pH des Ans. = 8.3 bis > 9.6), 0.1 g CaO (pH des Ans. = > 9.6), 0.1 g ZnCl_2 (pH des Ans. = 8.4), 0.1 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (pH des Ans. unter Anw. von Veronalpuffer = 8.4).

Bei keinem der Hydroxyde fanden wir innerhalb von 5 Tagen Wirksamkeit gegenüber Glycerinphosphorsäure. Von besonderem Interesse war das Verhalten des Magnesiumhydroxyds. Den Verbindungen des Magnesiums kommt bekanntlich eine große biochemische Bedeutung zu, weil sie für gewisse phosphorsäureesterspaltende Enzyme als Aktivatoren wirken, wobei Wirksamkeitssteigerungen von vielen Tausenden Prozent möglich sind³⁾. C. Hommerberg⁴⁾ hat nun vor Jahren darauf aufmerksam gemacht, daß zur Erklärung der Mg^{++} -Wirkung auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen wäre, die Mg -Ionen könnten von sich aus die Sta-

³⁾ E. Bamann, E. Riedel u. K. Diederichs, *Ztschr. physiol. Chem.* **230**, 175 [1934]; E. Bamann u. W. Salzer, *B.* **70**, 1263 [1937]; E. Bamann u. H. Gall, *Biochem. Ztschr.* **293**, 1 [1937].

⁴⁾ *Biochem. Ztschr.* **258**, 154 [1933].

bilität der Phosphorsäureester herabsetzen. Und er sieht einen solchen „spontanen Zerfall der Phosphorsäureester unter dem Einfluß von Mg-Ionen“ in einigen seiner Versuche verwirklicht. Wir sind dieser Erscheinung in früheren Untersuchungen allerdings nie begegnet, und es war uns auch jetzt im Falle des Magnesiumhydroxyds nicht möglich, eine Spaltung der Glycerinphosphorsäure nachzuweisen. Unsere diesbezüglichen Versuche sind zum Teil im Veronal-Natriumacetat-Puffergemisch durchgeführt (p_H des Vers.-Ans. = 8.3; keine Fällung des Hydroxyds), zum Teil in Anwesenheit von Natronlauge (p_H des Ans. = > 9.6; $Mg(OH)_2$ -Gel vorhanden).

Gruppe III des periodischen Systems.

Aus der Gruppe IIIa, Aluminium, Scandium, Yttrium, Lanthan, fanden wir das Aluminiumhydroxyd unwirksam (0.1 g $AlCl_3 + 6H_2O$; p_H des Ans. = 8.7; Reakt. Dauer bis zu 5 Tagen); Yttriumhydroxyd war wirksam, wenn auch nur wenig, Lanthanhydroxyd — wie schon dargelegt — sehr aktiv. Leider stand uns eine Scandiumverbindung nicht zur Verfügung; falls dieses Hydroxyd ebenfalls von nur geringer Wirksamkeit wäre, bestünde entsprechend der Reihenfolge im periodischen System eine Abnahme der katalytischen Aktivität vom $La \begin{matrix} \nearrow Al \\ \searrow Sm \end{matrix}$.

Die Versuchsergebnisse im Falle des Yttriums sind aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen:

Tafel 2. Spaltung von Glycerinphosphorsäure durch Yttriumhydroxyd.

Versuchsdauer	Versuch 1 0.1 g/10 ccm Substrat; p_H des Ans.: 8.5	Versuch 2 1.0 g/10 ccm Substrat; p_H des Ans.: 9.5
$\frac{1}{3}$ Stdn.	—	0.00 mg P_2O_5
1 Stde.	0.06 mg P_2O_5	0.08 mg P_2O_5
3 Stdn.	0.08 mg P_2O_5	—
5 Stdn.	0.12 mg P_2O_5 entspr. 0.45 % Spalt.	0.10 mg P_2O_5
8 Stdn.	0.17 mg P_2O_5 entspr. 0.6 % Spalt.	0.14 mg P_2O_5
1 Tag	0.41 mg P_2O_5 entspr. 1.5 % Spalt.	—
4 Tage	—	1.54 mg P_2O_5
5 Tage	2.00 mg P_2O_5 entspr. 7.6 % Spalt.	—
8 Tage	—	2.70 mg P_2O_5

Es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Lanthanhydroxyd (I. Mitteil.) im Falle des Yttriums Erhöhung der Substratkonzentration keinen Einfluß auf die Höhe des Umsatzes hat. Die Reaktionsverhältnisse sind in Vers. 1 und 2 allerdings ganz verschieden. Während im Vers. 1 bei einer Esterkonzentration 0.1/10 das Hydroxyd-Gel in der Reaktionsflüssigkeit vorherrscht, liegt im Ansatz 2 bei einer Esterkonzentration 1.0/10 eine völlig klare, kolloide Lösung vor. Schon sofort nach Zugabe der Yttriumchloridlösung hellt sich die Trübung wieder auf und ist nach wenigen Minuten vollständig verschwunden. Die Lösung blieb darauf 4 Tage klar, um sich dann wieder

leicht zu trüben. In diesem Verhalten des Yttriumhydroxyds sehen wir ein Argument gegen die im Falle des Lanthans so nahe liegende, in der I. Mitteilung diskutierte Annahme, daß zwischen Reaktionsfähigkeit und Übergang eines Systems in den Sol-Zustand ein innerer Zusammenhang besteht.

Aus der Gruppe IIIb, Gallium, Indium, Thallium, wurde das Thallium geprüft. $Tl(OH)_3$ ist innerhalb von 3 Tagen unwirksam (0.1 g $TlCl_3$; p_H des Ans. = 8.4). Auch Thallohydroxyd (völlig gelöst) ist ohne Wirkung.

Gruppe IV des periodischen Systems.

Aus der Gruppe IVa wurden die Hydroxyde des Titans, des Zirkoniums und des Thoriums geprüft.

Die Ansätze enthielten: 0.08 g $Ti(SO_4)_2 + 3 H_2O$, 0.092 g $ZrOCl_2 + 9 H_2O$, 0.129 g $Th(NO_3)_4 + 4 H_2O$; das p_H betrug = 8.9.

Tafel 3. Spaltung von Glycerinphosphorsäure in Gegenwart von Titan-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyd.

(Die Zahlen bedeuten Prozent Umsatz)

Reakt. Zeit (Stdn.)	Titan	Zirkonium	Thorium
1	0	1.2	1.4
2	—	—	1.9
5	—	2.1	3.5
24	0	5.2	10.1
72	0	10.2	22.0
192	—	14.8	32.2

Das Spaltungsvermögen des Zirkoniumhydroxyds entspricht demnach etwa dem des Samariumhydroxyds (5 % Umsatz in 24 Stdn.), während das des Thoriumhydroxyds ungefähr doppelt so groß ist.

Innerhalb der Gruppe IVb wurde das Blei untersucht. Sein Hydroxyd war nicht unwirksam, allein die in 9 Tagen erreichte Spaltung der Glycerinphosphorsäure betrug nur 1 % (0.1 g $Pb(CH_3.COO)_2 + 3 H_2O$; p_H des Ans. = 8.9).

Metalloxyde und Hydroxyde aus anderen Gruppen des periodischen Systems.

Zu erwähnen ist die katalytische Wirksamkeit des Mangandioxyds. Nach 24 bzw. 72 Stdn. betrug die Spaltung des Esters 2 bzw. 3.5 % (0.2 g MnO_2 ; p_H des Ans. = 8.9). Ganz unwirksam waren bis nach 3 Tagen Wismuthydroxyd (0.1 g $Bi(NO_3)_3 + 5 H_2O$; p_H des Ans. = 8.9), ferner Kupferhydroxyd (0.1 g $Cu(NO_3)_2 + 5 H_2O$; p_H des Ans. unter Anw. von Veronalpuffer = 7.0) sowie Antimontrioxyd (0.2 g Sb_2O_3 ; p_H des Ans. = 8.9).

Der William G. Kerckhoff-Stiftung zu Bad Nauheim sprechen wir für ein Frl. Dr. M. Meisenheimer gewährtes Forschungsstipendium unseren herzlichsten Dank aus.