

Die Empfindlichkeit ist also um so größer, je mehr das kennzeichnende Element zum Molekulargewicht der chemischen Verbindung beiträgt. Sie ist im übrigen vergleichbar mit derjenigen der eingangs skizzierten radioaktiven Methoden. Wenn die Messung von Isotopen, die weiche Strahlen aussenden, notwendig wird, verringert auch die auftretende Selbstabsorption dieser Strahlung im Papier die Empfindlichkeit (Papierdicke = Präparatdicke = etwa 10 mg/cm<sup>2</sup>).

### Anwendung

Die Anwendung geschieht zum Beispiel mit Vorteil zur Identifizierung einer chemischen Verbindung, wenn andere Methoden versagen. Dies ist der Fall bei organischen Verbindungen, deren Konstitution oder Syntheseweg noch nicht aufgeklärt ist, deren Bruttozusammensetzung man jedoch kennt. Auch kann die Methode einen Hinweis auf das Vorkommen von bestimmten Elementen in einer noch in Aufbau und Zusammensetzung wenig bekannten Verbindung geben und hier quantitative Aussagen ermöglichen. Wie aus Bild 2 zu ersehen ist, unterscheiden sich die Abklingkurven der induzierten Aktivität bei Neutronenbestrahlung von Schwefel, Brom und Chlor ganz wesentlich. Es eröffnet sich damit die Möglichkeit einer bedeutenden Erweiterung der hier besprochenen Nachweismethode, indem sich Verbindungen, die verschiedene sie kennzeichnende Elemente enthalten, nebeneinander bestimmen lassen. Wenn die Aktivität in den ersten Stunden entsprechend Bild 2 schnell abfällt, war Chlor in der Verbindung enthalten. Bei Brom vollzieht sich der Zerfall des entstandenen <sup>82</sup>Br wesentlich langsamer. Wenn man jeweils vom Anfang der Kurven des Bildes 2 absieht, ergibt sich für Chlor eine Halbwertszeit von 33 min, für <sup>82</sup>Br eine solche von 4,4 h, für den entstandenen <sup>32</sup>P im Falle der Schwefel-Bestrahlung mit Neutronen eine Halbwertszeit von 14,3 Tagen.

Um diese Unterschiede ausnutzen zu können, muß die Messung bald nach Bestrahlungsende geschehen. Außerdem ist es zweckmäßig, kürzere Bestrahlungszeiten anzuwenden, wenn kurzlebige radioaktive Isotope als Nachweis dienen sollen. Je nach der Halbwertszeit tritt bald ein Gleichgewicht zwischen der Zahl der neu entstehenden und zerfallenden radioaktiven Isotope ein. Bei längerer Bestrahlung wird ihre Aktivität dadurch immer stärker überdeckt von derjenigen langlebiger radioaktiver Isotope.

Recht nützlich kann in Sonderfällen eine Kombination mit der oben zuerst genannten radioaktiven Methode sein, insbesondere bei Verbindungen mit ähnlichem R<sub>f</sub>-Wert, wobei die eine Verbindung bei ihrer Synthese mit einem radioaktiven Isotop markiert wird, die andere für eine nachträgliche Neutronenbestrahlung geeignet ist.

Eine Ausdehnung des Anwendungsbereiches erscheint auch für Verbindungen, welche andere Grundstoffe als Molekelbausteine haben als die oben genannten, wie z. B. Jod, Eisen, Thallium, Arsen, Quecksilber, Kupfer, im Bereich der Möglichkeit in geeigneter Kombination und evtl. unter Zuhilfenahme verschiedener Strahlungsquellen. Besonders günstig erwiesen sich auf Grund unserer Vorversuche P-haltige Verbindungen auf Papier bei Bestrahlung mit Neutronen. Ein sehr empfindlicher Nachweis war hier möglich. Auch bei Aktivierung dieser Verbindungen mittels Deuteronen, deren Ausführung jedoch bei Papierchromatogrammen eingeschränkt ist, war die induzierte Aktivität zur Bestimmung der Substanz ausreichend.

Es eröffnet sich durch die Methode der induzierten Radioaktivität auch die Aussicht, Körperflüssigkeiten oder Gewebeanteile zu analysieren, um die Wirkungsweise von Therapeutika und Wirkstoffen in der Humanmedizin zu studieren, ohne radioaktive Verbindungen zu verabreichen.

Eingeg. am 30. April 1953 [A 497]

## Hemmung katalytischer Wirkungen von Schwermetallen durch Magnesiumhydroxyd

Von Prof. Dr.-Ing. J. D'ANS und Dr.-Ing. J. MATTNER

Technisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Die durch Kupfer-Spuren beschleunigte Autoxydation alkalischer Sulfid-Lösungen wird durch Ausfällung von Magnesiumhydroxyd gehemmt. Entsprechend kann auch die Oxydation von Hydrazin durch Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium, die durch Kupfer beschleunigt wird, unterdrückt werden. Außer Kupfer werden auch zweiwertiges Zink, Kobalt, Nickel, Mangan und Cadmium von Magnesiumhydroxyd gebunden. Zinndioxyd zeigt, weniger ausgeprägt, ähnliche Eigenschaften.

Untersuchungen<sup>1a-1c</sup>) über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxydes und der Acetpersäure durch Kupfer in alkalischer Lösung hatten ergeben, daß Magnesiumhydroxyd Kupfer-Spuren so fest zu binden vermag, daß sie ihre Wirksamkeit vollständig verlieren. Dies wurde auch bei der Hydrazin-Synthese nach Raschig ausgenutzt<sup>1c</sup>).

Die neuen Beispiele sollen weitere experimentelle Unterlagen für die auch physiologisch wichtigen katalytischen Wirkungen des Kupfers geben und zeigen, wie Magnesiumhydroxyd und z. B. auch Zinndioxyd, befähigt sind, Kupfer- und andere Metallhydroxyde zu binden, und so antikatalytische Wirkungen zu entfalten. Die Bezeichnung

„negative Katalyse“ sollte man nur auf solche Fälle beschränken, bei denen der negative Katalysator in die Reaktion zweier Stoffe tatsächlich eingreift und diese so hemmt.

Die Autoxydation alkalischer Natriumsulfid-Lösungen und ihre Beschleunigung durch Kupfer und andere Stoffe ist vielfach untersucht worden (Titoff<sup>2</sup>), Bigelow<sup>3</sup>), Bäckström<sup>4</sup>), J. Frank und F. Haber<sup>5</sup>)). Die Katalyse macht sich schon bei außerordentlich kleinen Kupfer-Mengen bemerkbar. Auch die hemmende Wirkung von Stoffen ist bekannt<sup>2, 3</sup>), von diesen sind mehrere Komplexbildner mit Kupfer.

<sup>1a)</sup> a) J. D'Ans u. J. Mattner, diese Ztschr. 63, 368 [1951]; b) J. Mattner, ebenda 63, 486 [1951]; c) J. D'Ans u. J. Mattner, ebenda 64, 448 [1952].

<sup>2)</sup> A. Titoff, Z. physik. Chem. 45, 641 [1903].

<sup>3)</sup> Bigelow, ebenda 26, 493; Chem. Zbl. 1898, 11, 575.

<sup>4)</sup> Bäckström, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1460 [1927].

<sup>5)</sup> J. Frank u. F. Haber, Chem. Zbl. 1931, 11, 1532.

Es wurde gefunden, daß das Magnesiumhydroxyd, das auf Zusatz von Magnesiumsalzen zu schwach alkalischen Sulfid-Lösungen ausfällt, eine starke Verzögerung der Autoxydation hervorruft. (Bild 1, Kurve D und E). Wird der Magnesiumhydroxyd-Niederschlag abdekantiert, so bleibt die Verzögerung bestehen (Kurve G). D, E und G sind mit der Kurve A des Grundversuches zu vergleichen, bei dem destilliertes Wasser der Institutsanlage, das Spuren Kupfer enthält, verwendet wurde. Daß die Stabilisierung bei G nicht ganz so wirksam bleibt wie bei D und E, ist durch neu hinzukommende Verunreinigungen, z. B. aus dem Glas, zu erklären; von vorhandenem Magnesiumhydroxyd werden sie dagegen sofort unschädlich gemacht. Setzt man den Sulfid-Lösungen wenig Kupfersalz zu, so wird die Autoxydationsgeschwindigkeit erhöht (B und C). Wird auch Magnesiumsalz zugegeben, so wird die Wirkung des Kupfers vernichtet (F). Die Versuche ohne festes Magnesiumhydroxyd (A, B, C und G) sind nicht genau reproduzierbar, was schon *Titoff*<sup>6)</sup> festgestellt hatte.

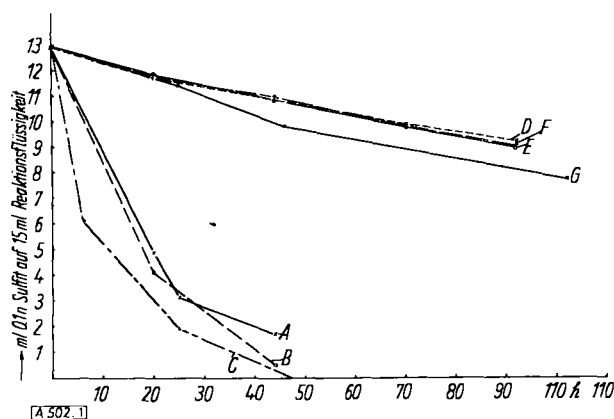


Bild 1  
Durch Magnesiumhydroxyd verzögerte Autoxydation von Sulfid

| Versuch | Zusätze auf 200 ml Lösung                                                                                      |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A       | keine                                                                                                          |
| B       | 0,1 mg Cu                                                                                                      |
| C       | 1,0 mg Cu                                                                                                      |
| D       | 33 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                                                |
| E       | 200 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                                               |
| F       | 0,1 mg Cu + 389 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                                   |
| G       | 300 ml Lösung + 800 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , vom Niederschlag 200 ml Lösung abdekantiert |

Tabelle 1 zu Bild 1  
Zusätze bei der Autoxydation des Sulfids

Umsetzung zwischen Hydrazin und Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung. Hydrazin ist neben Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung beständig, was zu ihrer Bestimmung ausgenutzt wird. Sie reagieren dagegen merklich in alkalischer Lösung. Auch diese Reaktion wird durch Kupfer katalysiert. Eine Fällung von Magnesiumhydroxyd hemmt die Katalyse. Ähnlich wirkt Zinndioxyd. *Andrieth und Mohr*<sup>6)</sup> fanden, daß Oxychinolin jene Umsetzung des Hydrazins verlangsamt. Auch die Autoxydation des Hydrazins, bei der Zwischenbildung von Wasserstoffperoxyd anzunehmen ist, wird nach *Andrieth und Mohr* durch Kupfer beschleunigt.

Die von *Andrieth und Mohr*<sup>6)</sup> angegebene Bestimmung erst des Wasserstoffperoxydes mit Kaliumjodid und Thiosulfat, dann des

Hydrazins in Bicarbonat-alkalischer Lösung mit Jodlösung, hat sich gut bewährt, wobei nach *Kolthoff*<sup>7)</sup> bei der Hydrazin-Titration ohne Stärkezusatz verfahren wurde.

Die alkalischen Hydrazin-Lösungen wurden mit Wasserstoffperoxyd und dann mit den in Tab. 2 angegebenen Zusätzen versehen. Die Reaktionszeit war jeweils 10 min. Der jodometrische Reduktionswert von einem Äquivalent Hydrazin entspricht dem Oxydationswert von einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nach der Gleichung  $\text{NH}_2\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

| Versuch                                                        | Äquivalente $\cdot 10^{-3}$             |                             |                                |                                         |                             |                                |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
|                                                                | Ausgangs- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge | Gef. $\text{H}_2\text{O}_2$ | Abnahme $\text{H}_2\text{O}_2$ | Ausgangs- $\text{N}_2\text{H}_4$ -Menge | Gef. $\text{N}_2\text{H}_4$ | Abnahme $\text{N}_2\text{H}_4$ |
| 1) Ohne Zusätze                                                | 2,31                                    | 2,19                        | 0,12                           | 2,80                                    | 2,68                        | 0,12                           |
| 2) 0,1 mg Cu                                                   | 2,31                                    | 0,03                        | 2,28                           | 2,80                                    | 0,46                        | 2,34                           |
| 3) desgl.                                                      | 2,31                                    | 0,04                        | 2,27                           | 2,80                                    | 0,45                        | 2,35                           |
| 4) desgl.                                                      | 2,31                                    | 0,03                        | 2,28                           | 2,28                                    | 0,455                       | 2,345                          |
| 5) desgl.                                                      | 2,31                                    | 0,11                        | 2,20                           | 2,80                                    | 0,535                       | 2,265                          |
| 6) 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$               | 2,31                                    | 2,22                        | 0,09                           | 2,80                                    | 2,74                        | 0,06                           |
| 7) 0,3 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$             | 2,31                                    | 2,10                        | 0,21                           | 2,80                                    | 2,65                        | 0,15                           |
| 8) 0,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,1 mg Cu | 2,31                                    | 2,22                        | 0,09                           | 2,80                                    | 2,77                        | 0,03                           |
| 9) desgl.                                                      | 2,31                                    | 2,215                       | 0,095                          | 2,80                                    | 2,75                        | 0,05                           |
| 10) desgl.                                                     | 2,31                                    | 2,18                        | 0,13                           | 2,80                                    | 2,72                        | 0,08                           |
| 11) 0,5 g $\text{SnO}_2$ + 0,1 mg Cu                           | 2,31                                    | 1,01                        | 1,30                           | 2,80                                    | 1,55                        | 1,25                           |

Tabelle 2

Durch Kupfer katalysierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin in alkalischer Lösung und ihre Hemmung durch Magnesiumhydroxyd

Man ersieht aus der Tab. 2 die katalytische Wirkung des Kupfers (Versuche 2–5). Bei Zusatz von Magnesiumhydroxyd (6 und 7) wird ein Ergebnis wie ohne Zusätze (1) erhalten. Die Wirkung des Kupfers, das (als  $\text{CuCl}_2$ -Lösung) bei den Versuchen 8–10 in gleicher Menge wie bei den Versuchen 2–5 zugesetzt wurde, ist durch das Magnesiumhydroxyd vernichtet worden. Bei den Versuchen 6–10 ist die Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Menge etwas größer als die des Hydrazins, bei den Versuchen 2–5 ist es umgekehrt. Versuch 11 zeigt, daß auch das Zinndioxyd, wenn auch schwächer, die Kupfer-Katalyse hemmt.

Wie sich zeigen läßt, findet eine direkte Oxydation des Hydrazins durch Wasserstoffperoxyd mit Kupfer als Katalysator statt, denn es verschwindet dabei etwas mehr Hydrazin, als stöchiometrisch zu erwarten wäre. Bei einer primären Bildung von molekularem Sauerstoff aus dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  sollte man das Gegenteil erwarten. Zweitens verläuft die Oxydation des Hydrazins durch molekularen Sauerstoff auch bei Anwesenheit von Kupfer relativ langsam. Analoge Versuche zu 2–5, nur daß kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugesetzt wurde, ergaben bei Anwesenheit einer ausreichenden Menge Sauerstoff (das Reaktionsgefäß wurde 10 min mit Luft geschüttelt), daß von einer ursprünglich vorhandenen Menge von 2,8 noch 2,56 bzw. 2,54 und 2,66 Milliäquivalente Hydrazin wiedergefunden wurden. (Die Abnahme von 0,24, 0,26 und 0,14 ist etwas größer als der bei den Versuchen 2–5 gefundene Mehrverbrauch von ca. 0,07 Milliäquiv. Hydrazin.) Bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird

<sup>6)</sup> *Andrieth u. Mohr*, Ind. Engng. Chem. 43, 1774 [1951].

<sup>7)</sup> *Kolthoff*: „Die Maßanalyse“ II. Teil. Berlin, Springer-Verlag 1931. S. 436.

dagegen das Hydrazin (Tab. 2) bis auf einen Rest von im Mittel 0,475 Milliäquiv. oxydiert.

Von den drei durch Kupfer beschleunigten Reaktionen: 1) Zersetzung des  $H_2O_2$ , 2) Autoxydation des Hydrazins und 3) Reaktion zwischen  $H_2O_2$  und Hydrazin, ist die letztere offenbar die weitaus rascheste. Es ist dabei auffallend, daß das Hydrazin die direkte, durch Kupfer ebenfalls beschleunigte Zersetzung des Wasserstoffperoxydes hemmt<sup>1a u. 1c</sup>). Es liegt nahe anzunehmen, daß Zwischenprodukte — Peroxyde des Kupfers — entstehen, die schneller mit Hydrazin reagieren, als sie  $H_2O_2$  oxydierend zersetzen; durch eine solche Reaktionsfolge kann fast alles  $H_2O_2$  zur Oxydation des Hydrazins zur Verfügung stehen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Bildung von Kupfer(I)-oxyd bei der Behandlung von *Fehlingscher*-Lösung mit Wasserstoffperoxyd, die in mit *G. Holeczek* ausgeführten Versuchen beobachtet wurde. Wahrscheinlich vermittelt auch hier das  $Cu^{II}$ , vielleicht über eine Perverbindung, die Übertragung des Sauerstoffes, wobei es selbst bis zur einwertigen Stufe reduziert wird.

### Bindung von Schwermetallen durch Magnesiumhydroxyd

Kupfer-Spuren werden aus alkalischen Lösungen durch Magnesiumhydroxyd quantitativ gebunden<sup>1c</sup>). Auch das Zink wird aus Zinkat-Lösung quantitativ aufgenommen. Blei, als Plumbit gelöst, wird dagegen nicht in wesentlicher Menge gebunden. Bei der Untersuchung des Verhaltens anderer Schwermetalle bzw. ihrer Hydroxyde ergeben sich Schwierigkeiten, weil z. B. die Hydroxyde von Co, Ni, Fe usw. in alkalischen Lösungen nicht genügend löslich sind. Das Kupfer wird vom Magnesiumhydroxyd auch aus alkalischen Lösungen, die Ammoniak enthalten, gebunden, aber nicht mehr quantitativ<sup>1c</sup>). Ein Zusatz an Ammoniak ermöglicht aber die Untersuchungen auf die Metalle wie Co, Ni, Cd, Mn, Ag usw. auszudehnen, da es in verdünnt alkalischer Lösung genügende Mengen der Hydroxyde zu lösen vermag. Magnesiumhydroxyd kann, wie die Versuche zeigen, auch die Hydroxyde jener Metalle, mit Ausnahme des Silbers, teilweise fest binden. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 3 wiedergegeben.

| Metall           | klare überstehende Lsg.                                                                  | Gewaschener Magnesiumhydroxyd-Ndlg. gelöst in Essigsäure             |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Ni <sup>II</sup> | Dimethylglyoxim: roter Ndlg.                                                             | Dimethylglyoxim: roter Ndlg.                                         |
| Zn <sup>II</sup> | Kallium-cyanoferrat(II): weißer Ndlg.                                                    | Kallium-cyanoferrat(II): weißer Ndlg.                                |
| Cd <sup>II</sup> | Kallium-cyanoferrat(II): weißer Ndlg.<br>Natriumsulfid: gelber Ndlg.                     | Kallium-cyanoferrat(II): weißer Ndlg.<br>Natriumsulfid: gelber Ndlg. |
| Ag <sup>I</sup>  | Salpetersäure + Salzsäure: weißer Ndlg.                                                  | Salpetersäure + Salzsäure: kein Ndlg.                                |
| Co <sup>II</sup> | Natriumsulfid: schwarzer Ndlg.                                                           | Natriumsulfid: schwarzer Ndlg.                                       |
| Mn <sup>II</sup> | Kallium-cyanoferrat(II): kein Ndlg.<br>Wasserstoffperoxyd: keine Brauneisen-Abscheidung. | Kallium-cyanoferrat(II): weißer Ndlg.                                |

Tabelle 3

Bindung von Schwermetallhydroxyden durch Magnesiumhydroxyd in ammoniakalischer Lösung

Wie beim Kupfer ist, wegen der Komplexbildung mit Ammoniak, die Aufnahme der Metallhydroxyde nicht mehr quantitativ. Man darf aber vermuten, daß sie, ebenso wie die des Kupfers, aus Lösungen, die frei von Ammoniak sind, vom Magnesiumhydroxyd quantitativ erfolgt.

Aus dem Magnesiumhydroxyd der Versuche Tab. 3 werden die Schwermetalle auch durch stundenlanges Waschen mit dest. Wasser nicht entfernt. Aufgetropfte Reagens-

lösungen geben nur einen schwachen oder gar keinen Nachweis der Metalle; löst man dagegen das ausgewaschene Magnesiumhydroxyd in Säure auf, so ist der analytische Nachweis sofort da. Tropft man z. B. auf das Nickel-haltige Magnesiumhydroxyd Dimethylglyoxim-Lösung, so tritt keine Rotfärbung ein, sie erscheint aber sofort, wenn man noch etwas Essigsäure zugibt. Gleicherart verhalten sich die Niederschläge, die Cd oder Co enthalten, gegenüber einer Natriumsulfid-Lösung. Das Mangan-haltige Magnesiumhydroxyd zersetzt Wasserstoffperoxyd.

Es werden also Nickel, Kobalt, Cadmium und Zink aus verd. ammoniakalischen Lösungen nur teilweise, das Mangan dagegen quantitativ, innerhalb der analytischen Erfassungsgrenzen, vom Magnesiumhydroxyd gebunden. Silber wird aus seinem Silber-Ammoniakkomplex kaum aufgenommen, obwohl es, wie die anderen Schwermetalle, als kationischer Komplex vorliegt.

### Bindung von Kupfer und Zink durch Zinndioxyd

Auch Zinndioxyd vermag Kupfer und Zink aus Cuprit- bzw. Zinkat-Lösungen zu binden. Zu den Versuchen wurde die Salzlösung mit Natronlauge versetzt, das Zinndioxyd zugegeben und gut durchgeschüttelt. Nach vollständigem Absitzen wurden das Zinndioxyd und die klare Lösung mit Natriumsulfid und mit Ferrocyanallium, wie oben beim Magnesiumhydroxyd angegeben, geprüft. Die Bindung durch das Zinndioxyd ist nicht so weitgehend wie die durch das Magnesiumhydroxyd. Bemerkenswert ist aber, daß auch das durch das Zinndioxyd gebundene Kupfer nur abgeschwächte analytische Reaktionen zeigt. Aus neutralen und sauren Lösungen ist die Bindung der Schwermetalle durch Zinndioxyd unvollständiger oder bleibt ganz aus. Die Beschaffenheit des verwendeten Zinndioxydes dürfte von wesentlichem Einfluß auf die Bindefestigkeit und die „Kapazität“ sein.

### Versuche

#### Autoxydation alkalischer Natriumsulfid-Lösungen

Ca. 30 g  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  p.A. und 10 g NaOH p.A. wurden in ca. 2 l dest. Wasser gelöst. Die Reaktion wurde bei 30° ausgeführt. Je Versuch wurden 200 ml Lösung in verschlossenen, braunen 500-ml-Flaschen verwendet. Alle 24 h wurde die Luft erneuert und die Lösung gut umgeschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurden 15 ml der Reaktionslösung entnommen, das Sulfid durch Versetzen mit Jod-Lösung bekannten Gehalts und Rücktitration des unverbrauchten Jods mit Thio-sulfat-Lösung bestimmt. Zur vollständigen Oxydation des Sulfits sind ca. 100 ml Sauerstoff erforderlich. In 200 ml reinem, luft-gesättigtem Wasser sind nur 1,3 ml Sauerstoff gelöst. Diese sehr einfache Versuchsanordnung reicht zur Erlangung qualitativer Ergebnisse aus. Die Ergebnisse sind in Bild 1 wiedergegeben.

Ein Versuch mit sehr reinem Wasser ohne Magnesiumhydroxyd zeigte schnelle Abnahme des Sulfid-Gehalts. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß durch die Luft, die Glaswand und besonders durch das Natriumhydroxyd und das Natriumsulfid Verunreinigungen in die Reaktionslösung kommen. Lauge, die zunächst durch Fällen und Dekantieren von Magnesiumhydroxyd gereinigt worden war, und der dann erst das Natriumsulfid zugesetzt wurde, zeigte ziemlich hohe Autoxydationsgeschwindigkeit, was auf einen Katalysatorgehalt des Natriumsulfits schließen läßt. Die verzögernde Wirkung des Magnesiumhydroxyds kann nicht auf eine Verringerung der Konzentration an Hydroxyl-Ionen durch den Zusatz an Magnesiumsulfat zurückgeführt werden. Eine mäßige Verkleinerung der Konzentration an Natronlauge bringt keine Verlangsamung der Autoxydation mit sich, wie ein Kontrollversuch zeigte. Nach *Titoff*<sup>2)</sup> verlangsamt sogar ein steigender Gehalt an Natronlauge die Oxydation des Sulfits.

Bei der analytischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Hydrazin nebeneinander nach *Andrieth* und *Mohr*<sup>\*)</sup> zeigte es sich, daß man das Hydrazin am Schluß sehr langsam und ohne Stärkezusatz titrieren soll. Stärkezusatz verzögert nach *Kolthoff*<sup>\*)</sup> die gegen Ende langsame Reaktion noch mehr.

Probeanalyse: 5 ml einer Hydrazinsulfat-Lösung verbrauchten 43,3 bzw. 43,05 ml J<sub>2</sub>-Lösung. 19 ml einer Wasserstoffperoxyd-Lösung verbrauchten 22,3 bzw. 22,1 ml Thiosulfat-Lösung. Nach Mischen von 5 ml der Hydrazinsulfat- mit 10 ml der Wasserstoffperoxyd-Lösung, Ansäuern mit HCl auf 1 n und 10 min Warten ergab die jodometrische Wasserstoffperoxyd-Bestimmung 22,3 bzw. 22,3 ml Thiosulfat-Verbrauch, die Hydrazin-Bestimmung einen Verbrauch an 43,3 bzw. 43,2 ml J<sub>2</sub>-Lösung. In saurer Lösung tritt keine wesentliche Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin ein.

Die durch Kupfer katalysierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin in alkalischer Lösung und Verhinderung der Kupfer-Wirkung durch Magnesiumhydroxyd oder Zinndioxyd.

Für jeden Versuch wurden 5 ml einer 0,56 n Hydrazinsulfat-Lösung benutzt, deren Gehalt jodometrisch bestimmt war. In der mit 1 g Natriumhydroxyd p.A. in 5 ml Wasser alkalisch gemachten Lösung liegt dann freies Hydrazin vor. Durch die anwesenden Natrium- und Sulfat-Ionen dürften die Ergebnisse zumindest nicht wesentlich beeinflusst werden. Das jodometrisch eingestellte Wasserstoffperoxyd aus Perhydrol von Merck war 0,231 n. Bei jedem Versuch wurden 10 ml davon angewandt. Kupfer wurde als Kupferchlorid-Lösung zugesetzt; das Magnesiumhydroxyd wurde durch Zusatz von Magnesiumsulfat (als konzentrierte Lösung) erzeugt. Zinndioxyd wurde aus Zinn(II)-chlorid durch dreimaliges Abbrauchen mit Salpetersäure bis zur Trockne hergestellt. Die Mengen der zugesetzten Stoffe gibt Tabelle 2 an. Nach dem Zusammengeben der Reaktionsteilnehmer wurde stets 10 min abgewartet (Zimmertemperatur) und dann die Analyse nach der angegebenen Methode ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Bindung von Zink aus Zinkat-Lösungen mit Magnesiumhydroxyd.

433 mg ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O wurden in 100 ml Wasser gelöst und 5 ml davon zu 25 ml 1 n Natronlauge gegeben. Der Zinkat-Lösung wurde dann 1 g MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, gelöst in wenig Wasser, zugesetzt. Nach dem Absitzen des Magnesiumhydroxydes war in der klaren Lösung weder mit Kaliumeisen(II)-cyanid noch in gepufferten essigsaurer Lösung mit Natriumsulfid Zink nachweisbar. Dagegen verlaufen diese Nachweisreaktionen positiv, wenn sie mit dem in Säure gelöstem Magnesiumhydroxyd-Niederschlag vorgenommen werden.

Bindung von Kobalt, Nickel, Mangan, Cadmium und Zink in ammoniakalischer Natronlauge durch Magnesiumhydroxyd.

Es wurden je 5 g CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O und AgNO<sub>3</sub> in Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml der Metallsalzlösung wurden zu 50 ml Wasser gegeben und 3 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Kobalt-, Mangan- und Cadmium-Lösungen waren nicht klar; sie mußten filtriert werden. Dann wurden jeder Probe 10 ml einer Lösung von 30 g MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O in 100 ml Wasser zugesetzt. Nach dem Absitzen des Magnesiumhydroxyd-Niederschlags wurde die klare Lösung und das sehr gründlich auf dem Filter mit Wasser ausgewaschene Magnesiumhydroxyd untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Bindung von Kupfer und Zink an Zinndioxyd.

Zinndioxyd wurde wie beschrieben hergestellt. Die Konzentration der Zinksalz-Lösung betrug 5 g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O in 100 ml Wasser, die der Kupfersalz-Lösung 8 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 100 ml Wasser. Von der ersteren wurden 0,1 ml, von der letzteren bis auf Versuch 2, Tabelle 4, 0,02 ml Lösung pro Versuch verwendet. Die Salzlösung wurde mit 20 ml Natronlauge versetzt, 0,5 g Zinndioxyd zugesetzt und gut umgeschüttelt. Nach dem Absitzen wurde das Zinndioxyd und die überstehende Lösung analysiert.

### Zusammenfassung

Magnesiumhydroxyd hemmt die durch geringe Kupfer-Spuren beschleunigte Autoxydation alkalischer Sulfid-Lösungen. Wasserstoffperoxyd und Hydrazin reagieren in saurer Lösung nicht merklich miteinander, was ihre analytische Bestimmung nebeneinander ermöglicht. Dagegen wird der Ablauf einer Reaktion im alkalischen Medium bewiesen. Diese Reaktion wird durch Kupfer beschleunigt. Magnesiumhydroxyd hebt die Wirkung des Kupfers völlig auf, Zinndioxyd verringert sie beträchtlich. Aus der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin ergeben sich Andeutungen über die Wirkungsweise des Kupfers bei der katalysierten Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung. Außer Cu(II) werden auch Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) und Cd(II) vom Magnesiumhydroxyd gebunden, nicht dagegen Ag(I) und Pb(II). Auch Zinndioxyd ist zur Bindung von Schwermetallspuren befähigt, was für Cu(II) und Zn(II) nachgewiesen wird.

Eingeg. am 11. September 1952 [A 502]

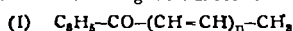
## Zuschriften

### Synthese des Sorbophenons und Sorbicillins

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und H. A. STAAB, Heidelberg

Maz-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie

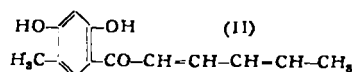
Die noch unbekannten Polyenyl-phenyl-ketone (I) mit  $n > 1$  konnten auf üblichen Wegen der Keton-Synthese nicht erhalten werden. Zu ihrer Darstellung wurde ein Verfahren gefunden, das in der Umsetzung von  $\omega$ -Brom- oder  $\omega$ -Chlor-acetophenonen mit ungesättigten Aldehyden in Gegenwart von Zink besteht. Diese Reaktion ist eine Erweiterung der Reformatsky-Synthese, die dadurch auch zur Darstellung von Ketonen brauchbar wird.



Die Umsetzung der Halogenverbindung mit dem Aldehyd geschieht in Gegenwart von angeätzten Zinkspänen am besten in benzolischer Lösung. Bei Verwendung von  $\omega$ -Chloracetophenon ist die Zugabe von 0,1 Mol-% Quecksilber(II)-chlorid erforderlich. Aus  $\omega$ -Bromacetophenon und Crotonaldehyd wurde Sorbophenon (I; mit  $n = 2$ ) erhalten, das aus Benzol in gelblichen Prismen vom Fp 47–48°C kristallisiert ( $\lambda_{max}$  297 m $\mu$ ;  $\epsilon_m = 19500$ )\*). Katalytische Hydrierung lieferte n-Caprophenon (n-Amyl-phenyl-keton). Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Hexadinaldehyd erhielten wir das 1-Phenyl-octatrienon-1 (I; mit  $n = 3$ ) in orangegelben Nadeln vom Fp 94–95°C ( $\lambda_{max}$  337 m $\mu$ ;  $\epsilon_m = 23400$ )\*).

Von D. J. Cram<sup>\*)</sup> ist für das aus rohem Penicillin abgetrennte Sorbicillin die Struktur eines 2,4-Dioxy-3,5-dimethyl-sorbophenons (II) abgeleitet worden.

Mit Hilfe der beschriebenen Reaktion sind auch ring-substituierte Polyenyl-phenyl-ketone der Synthese zugänglich. So konnte 2-Oxy-4-methoxy-sorbophenon (gelbe rhombische Blättchen, Fp 111–112°C;  $\lambda_{max}$  312 m $\mu$ ,  $\epsilon_m$  23000)\* aus 2-Oxy-4-methoxy- $\omega$ -chloracetophenon mit Crotonaldehyd und Zink in CH<sub>2</sub>



30–40proz. Ausbeute dargestellt und über eine Reihe bisher unbekannter Zwischenprodukte das 2-Oxy-4-methoxy-3,5-dimethyl-sorbophenon (Sorbicillin-methyläther) erhalten werden. Diese Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit dem von Cram aus natürlichem Sorbicillin dargestellten Monomethyläther überein. — Die Umsetzung von 2,4-Dioxy-3,5-dimethyl- $\omega$ -chloracetophenon mit Crotonaldehyd und Zink verlief weniger glatt, da die freie Oxy-Gruppe in 4-Stellung im Gegensatz zur chelierten 2-Oxy-Gruppe zu einer Reduktion der Halogenverbindung führt. Dadurch erhielt man vorwiegend das von C. H. Hassall und A. R. Todd<sup>2)</sup> aus dem Kulturfiltrat von *Aspergillus clavatus* isolierte Clavatol (2,4-Dioxy-3,5-dimethyl-acetophenon). Daneben konnten aber auch geringe Mengen eines intensiv gelben Farbstoffs erhalten werden, der sich im Hochvakuum sublimieren ließ. Die Analyse ergab auf Sorbicillin C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> stimmende Werte (Ber. C 72,41, H 6,89; Gef. C 72,54, H 6,51) und auch das Absorptionsspektrum und die Debye-Scherrer-Aufnahmen stimmten mit denjenigen von natürlichem Sorbicillin, das wir der Freundlichkeit von Herrn D. J. Cram verdanken, überein.

Eingeg. am 16. Juni 1953 [Z 73]

\*) C. H. Hassall u. A. R. Todd, J. Chem. Soc. [London] 1947, 611.

\*) Lösungsmittel: absol. Alkohol.

1) D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 70, 4240 [1948].