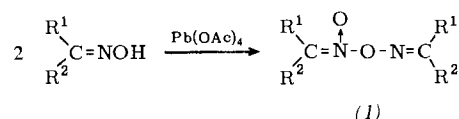


Oxydation aromatischer und α,β -ungesättigter Oxime mit Bleitetraacetat

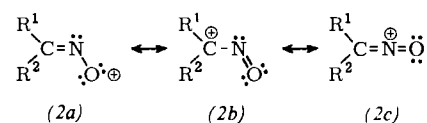
H. Kropf, Hamburg

Während bei der Reaktion aliphatischer und alicyclischer Oxime mit Bleitetraacetat gem.-Acetoxy-nitroso-alkane oder deren Dimere anfallen [1], lassen sich diese bei der Oxydation aromatischer und α,β -ungesättigter Oxime nicht oder nur für sehr kurze Zeit nachweisen. In Lösungsmitteln wie Äther-Tetrahydrofuran, Benzol oder Methylenchlorid erhält man hier neben den Carbonylverbindungen die Oximanhydrid-N-oxyde (1) [2].



Beispiele: α - oder β -Benzaldoxim \rightarrow Benzaldoximanhydrid-N-oxyd, α - oder β -Zimtdoxim \rightarrow Zimtdoximanhydrid-N-oxyd, α - oder β -Furfuraldoxim \rightarrow Furfuraldoximanhydrid-N-oxyd, Benzophenonoxim \rightarrow Benzophenonoximanhydrid-N-oxyd; α - oder β -Benzildioxim \rightarrow Diphenylfuroxan.

Die Bildung dieser Verbindungen wird als Abfangreaktion der primär entstehenden mesomeren Kationen (2) durch noch nicht umgesetztes Oxim gedeutet.



Da man nach der Oxydation von unsymmetrisch substituierten Oximen, d. h. vor allem von Aldoximen, in keinem Fall sterisch einheitliche Isomere isoliert, kann auch eine Beteiligung der Grenzformel (2c) nicht ausgeschlossen werden. Die dem eingesetzten Oxim entsprechende Carbonylverbindung entsteht wohl aus dem intermediär auftretenden gem.-Acetoxy-nitroso-alkan über eine gem.-Diacetoxy-Verbindung. Dafür spricht auch das Auftreten von nitrosen Gasen bei der Umsetzung in Eisessig, bei der auch kein Oximanhydrid-N-oxyd nachgewiesen werden konnte. Benzaldoximanhydrid-N-oxyd läßt sich mit HCl/Eisessig zum Oxim und der Nitroso-Verbindung disproportionieren.

[1] D. C. Iffland u. G. X. Criner, Chem. and Ind. 1956, 176; H. Kropf u. R. Lambeck, unveröffentlicht.

[2] Diese Verbindungen wurden z.T. auch aus den Oximen mit nitrosen Gasen, salpetriger Säure, Na-Hypochlorit oder J_2/Na_2CO_3 hergestellt und als Oximperoxyde bezeichnet: J. L. Smith, Chem. Reviews 22, 239 (1938); J. H. Boyer u. H. Alul, J. Amer. chem. Soc. 81, 4237 (1959).

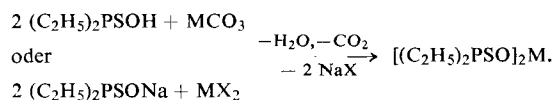
26

Koordinationspolymere der Dialkylphosphinsäuren

W. Kuchen und H. Hertel, Aachen

Phosphinsäuren treten in Metallkomplexen verschiedentlich als Brückenliganden auf. So sind die Dialkyldithiophosphinato-Komplexe $[R_2PSS]_2M$ des Zn(II), Cd(II) und Hg(II) über Ligandenbrücken assoziiert. Eine geringere Assoziation zeigen in benzolischer Lösung die entsprechenden Zn(II)-Komplexe der Säuren $(C_2H_5)_2PSSeH$ und $(C_2H_5)_2PSeSeH$. Hingegen wurden für die Dialkylphosphinato-Komplexe $[R_2POO]_2Co$ ($R = C_3H_7, C_4H_9$) in Benzol, je nach Vorbe-

handlung der Präparate, Molgewichte bis zu ca. 15000 gefunden. Koordinationspolymere entstehen auch bei der Umsetzung von Diäthylthiophosphinsäure oder ihres Na-Salzes mit Metallcarbonaten oder den entsprechenden Halogeniden in organischen Lösungsmitteln:



Das farblose Bis-(diäthylthiophosphinato)-zink(II) und der entsprechende tiefblaue Co(II)-Komplex sind pulverige, ohne Zersetzung schmelzende Substanzen, die sich in organischen Lösungsmitteln nach vorhergehendem Aufquellen lösen. Ihre sehr viscosen benzolischen Lösungen hinterlassen nach dem Eindunsten glatte, gut haftende Filme. Osmometrische Molgewichtsbestimmungen in Benzol zeigten eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Molgewichte, die z. B. beim Zn-Komplex zwischen 3000 und 12000 (bei 10–65 g/l, 25 °C) variierten. Osmotisch wurde für den Co-Komplex mit einer Zellophan-600-Membran, die sich als durchlässig für geringfügige niedermolekulare Anteile der polydispersen Substanz erwies, ein Molgewicht von 60000 ($\pm 20\%$) ermittelt. Die mit zunehmender Konzentration der benzolischen Lösungen beider Komplexe stark zunehmenden Viscositätszahlen sowie die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Molgewichte lassen auf das Vorliegen schwach aggregierter Fadenmolekeln schließen.

27

Struktur und Thermodynamik geschmolzener Halogenide

H. Kühnl, Gießen

Beim Lösen von Halogeniden mehrwertiger Metalle in geschmolzenen Alkalihalogeniden entstehen Halogenokomplexionen. Eine Aussage über die Koordination und Assoziation der gelösten Salze liefert ein Vergleich der Liquiduslinien auf der alkalichlorid-reichen Seite der Zustandsdiagramme mit theoretisch berechneten Kurven. Letztere wurden nach einer Methode von Flood und Urnes [1] auf Grund des Temkin-schen Modells der Salzschnmelzen erhalten.

In einer KCl-Schmelze bilden sich demnach mit den Chloriden des zweiwertigen Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd und Mg Komplexe des Typs $[MCl_4]^{2-}$. $TiCl_2$ und VCl_2 assoziieren dagegen zu komplizierteren Gemischen mehrkerniger Komplexionen. Die Chloride der dreiwertigen Ionen liegen vorwiegend als $[MCl_6]^{3-}$ -Komplexe vor, wie Lösungen des $TiCl_3$, VCl_3 , $CeCl_3$ und $PuCl_3$ in einer KCl-Schmelze zeigen. Ausnahmen bilden das $AlCl_3$ und $FeCl_3$, bei denen man Ionen des Typs $[M_2Cl_8]^{2-}$ annehmen muß.

Analoges gilt für Lösungen in geschmolzenem RbCl. In einer NaCl-Schmelze erhält man, bedingt durch die höhere Ladungsdichte des Na^+ , niedrigere mittlere Koordinationszahlen als in geschmolzenem KCl oder RbCl.

Der Einfluß der Zusammensetzung von gemischten Schmelzen aus Alkalihalogeniden, z.T. mit Zusätzen von Erdalkalihalogeniden, auf die Lösungsenthalpie von $FeCl_2$ und $FeBr_2$ wurde durch EMK-Messungen untersucht. Das Lösungsmittel läßt sich dabei durch die mittlere Ladungsdichte der Kationen oder Anionen beschreiben. Ein Abbiegen der Kurven Lösungsenthalpie/Kationenpotential läßt darauf schließen, daß in Lösungen von $FeCl_2$ bei dem Ionenpotential 1,2 Komplexanionen in kationische Einheiten übergehen.

Eine Änderung der mittleren Ladungsdichte der Anionen wirkt sich bei Lösungen von $FeBr_2$ in Bromidschmelzen auf die freie Überschuß-Lösungsenthalpie um den Faktor 10–15

[1] H. Flood u. S. Urnes, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 834 (1955).

stärker aus als eine entsprechende Änderung bei den Kationen, da die Anionen aus der 1. Koordinationssphäre, die Kationen von der 2. Koordinationssphäre her auf das Fe^{2+} einwirken.

28

Metabolitgehalt und Eiweißsynthesevermögen des Katzenpankreas vor und nach zweistündiger Kreislaufunterbrechung

F. Liemann und W. Berndt, Hamburg

Wir untersuchten die Eiweißsynthese in der Bauchspeicheldrüse der Katzen in Abhängigkeit vom Energiestoffwechsel. Dazu wurde die Eiweißsynthese durch Infusion der Hormone Pankreozymin und Sekretin stimuliert und bei Fortsetzung der Infusion die Durchblutung der Drüse 2 Stunden unterbrochen. Die Metabolite des Energiestoffwechsels und der Eiweißsynthese wurden vor der Infusion, nach zweistündiger Infusion, nach zweistündiger Kreislaufunterbrechung und 2 Std. nach Beginn der Wiederdurchblutung bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen: 1. die Infusion bewirkt eine erhebliche Steigerung des Stoffwechsels; 2. der ADP-Gehalt der Bauchspeicheldrüse ist nach zweistündiger Kreislaufunterbrechung nicht erhöht; 3. die für die Eiweißsynthese verantwortlichen Zellbestandteile überdauern eine Kreislaufunterbrechung von 2 Stunden; 4. nach der Kreislaufunterbrechung wird pro Zeiteinheit weniger Eiweiß ausgeschieden, es enthält jedoch alle Enzyme im gleichen Verhältnis wie vorher.

29

Neue Verbindungen des CaFe_2O_4 -Typs

Hk. Müller-Buschbaum, Münster

Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ (M^{II} : Mg, Ca, Sr, Ba; M^{III} : Sc, Y, La) konnten bei Temperaturen um 2000°C im Plasmaofen in gut kristallisierter Form erhalten werden. Bisher wurden CaSc_2O_4 , SrY_2O_4 und MgSc_2O_4 röntgenanalytisch untersucht. Die farblosen, gegen Luft beständigen, in heißen Mineralsäuren löslichen Verbindungen kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnam und sind mit CaFe_2O_4 isotyp [1,2] (Gitterkonstanten CaSc_2O_4 : $a = 9,65$, $b = 11,20$, $c = 3,16$ Å; SrY_2O_4 : $a = 10,08$, $b = 11,91$, $c = 3,40$ Å; MgSc_2O_4 : $a = 9,51$, $b = 10,83$, $c = 3,11$ Å). M^{3+} ist stets oktaedrisch von Sauerstoff umgeben, M^{2+} dagegen hat sechs O-Nachbarn in Form eines trigonalen Prismas, mit weiteren über den Prismenflächen angeordneten O-Teilchen, von denen zwei zur Koordinationssphäre gehören [3].

Bemerkenswert ist die Metallverteilung im MgSc_2O_4 , die nicht mehr der im CaSc_2O_4 entspricht. Wie Strukturfaktorberechnungen und ($\text{F}_o - \text{F}_c$)-Synthesen zeigen, sind Mg und Sc vielmehr statistisch auf die Metallpositionen verteilt. Dieser Befund steht im Einklang mit den mittleren Abständen zwischen den M^{3+} -Positionen und Sauerstoff, die kleiner sind als die Summe der Ionenradien (2,10 Å anstatt 2,14 Å) oder die mittleren Abstände $\text{Sc}^{3+} - \text{O}$ in anderen Scandiumverbindungen. Die für die M^{2+} -Teilchen vorhandene prismatische Umgebung ist für das relativ „kleine“ Mg^{2+} -Ion zu groß. Durch teilweisen Ersatz der Mg- durch Sc-Teilchen wird diese Diskrepanz zwar gemildert, jedoch nicht aufgehoben. MgSc_2O_4 muß demnach im Gegensatz zu den Metallaten CaSc_2O_4 und SrY_2O_4 als Mischoxyd aufgefaßt werden.

[1] P. M. Hill, H. S. Peiser u. J. R. Rait, Acta crystallogr. 9, 981 (1956).

[2] B. F. Decker u. J. S. Kasper, Acta crystallogr. 10, 332 (1957).

[3] Hk. Müller-Buschbaum u. H. G. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 336, 295 (1965).

Abstandsberechnungen an Verbindungen des CaFe_2O_4 -Typs zeigen, daß das $[\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4]^{2-}$ -Anionengerüst unbeweglich und starr ist. Die Existenz solcher Verbindungen hängt demnach stark von der Größe des Kations ab. Der Spielraum für die Existenz stabiler Verbindungen mit kleinen M^{2+} -Teilchen ist größer als bei großen Kationen. Daß es bisher nicht gelang, BaSc_2O_4 darzustellen, beruht wohl auf diesem Effekt. Die Lücke für die M^{2+} -Teilchen wird größer, wenn die Oktaeder der M^{3+} -Teilchen größer werden. So ist die Verbindung BaY_2O_4 , offensichtlich wegen des im Vergleich zum Sc größeren $[\text{Y}_2\text{O}_4]^{2-}$ -Gerüsts, darstellbar.

30

Kolloidchemische Untersuchungen an Asphaltenen

H.-J. Neumann, Braunschweig

Asphaltene sind bituminöse Stoffe, die in Schwefelkohlenstoff löslich und in Paraffinkohlenwasserstoffen unlöslich sind. Zur analytischen Bestimmung werden sie durch Zusatz des 40-fachen Volumens Normalbenzin oder n-Pentan ausgefällt. Durch eine vierstufige Ultrafiltration wurden die Asphaltene vollständig aus verschiedenen Erdölen abgetrennt. Sie sind, wie auch die Erdöl-Harze, in den Rohölen kolloidal dispergiert. Da sie nach Zusatz eines großen Überschusses von (unpolaren) Paraffinen ausfallen, bei Zusatz (wenig polarer) naphthenischer, aromatischer oder chlorierter Kohlenwasserstoffe kolloidal dispergiert bleiben und mit stärker polaren Fällungsmitteln (z. B. Diäthyläther, Essigsäureäthylester, Aceton, i-Propanol) neben anderen Stoffklassen ausfallen, können die Fällungen nicht einfach durch Löslichkeitsverhältnisse erklärt werden. Die Asphaltene sind polydisperse, sphärische, resoluble, oleophile Micellkolloide, die in den Naphthenkohlenwasserstoffen der Erdöle solubilisiert sind. Durch Zusatz großer Mengen von Paraffinkohlenwasserstoffen wird ihnen ihr Solubilisationsmittel durch Verdünnung genommen, und sie koagulieren. Eine solche Fällung polydisperser Kolloide ist als analytische Methode ungeeignet, da die Löslichkeit von der Menge des Bodenkörpers und der Vorgeschichte des Sols abhängt. Die Asphaltene enthalten fast alle anorganischen Bestandteile der Erdöle und fast alle Bestandteile mit polaren Gruppen (Carboxyl-, Aldehyd- und phenolische Gruppen).

Diese polaren Gruppen bedingen die Zusammenlagerung zu Micellen (Dipolkräfte). Nach außen sind Kohlenwasserstoffreste gekehrt, die die Solvation der Micellen verursachen. Gelangen solche Micellen an Wasser-Öl-Grenzflächen, so richten sich die Moleküle so aus, daß die polaren Gruppen zum Wasser gekehrt sind, die Kohlenwasserstoffreste in die Öl-Phase hineinragen. Damit sind die Micellen irreversibel zerstört, es bilden sich mechanisch recht stabile Grenzflächen-Häutchen, die Wasser-Öl-Emulsionen stabilisieren. Diese Emulsionen können durch Kolloide gebrochen werden, die in der Wasser-Phase gelöst sind, und die ein hydrophiles und ein oleophiles Ende besitzen. Das ist wichtig für die Sekundärförderung und für die Spaltung geförderter Emulsionen. Eine Emulsionsbrechung durch Zerstörung der Grenzflächen-Häutchen bewirkt eine Viscositätsniedrigung.

31

Chemische Probleme der Bleivergiftung

H. Rüssel, Hannover

Um die Frage der Bindung des Bleis an die Inhaltsstoffe der Leber bei chronisch bleivergifteten Rindern und Schafen zu klären, wurden Leberhomogenisate analysiert und folgende Ergebnisse erhalten: 1. Das Blei ist nicht dialysierbar, es ist also an hochmolekulare Stoffe gebunden. 2. Mit physiologischer Kochsalzlösung geht das Blei teilweise in Lösung und befindet sich in den bis 80°C beständigen Substanzen. Diese bestehen aus Ferritin oder ferritinähnlichen Verbindungen. 3. In Rindsleber enthaltenes Blei ist in neutralen, wäßrigen