

Ge₄H₁₀ in Monogerman und höher polymeres, festes, gelbes Polymeren:



Thermischer Zerfall in Germanium und Wasserstoff erfolgt erst bei der Zersetzungstemperatur von Monogerman (etwa 350 °C).

Das bei einer Badtemperatur von + 20 °C erhaltene Pentagerman wurde zweimal fraktioniert destilliert. Zur Kennzeichnung der Reinheit wurde es durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt und deren Identität durch Dampfdruckmessungen bewiesen. Aus den Dampfdrücken bei + 7 °C und + 47 °C ergibt sich die Dampfdruckgleichung: $\lg p [\text{Torr}] = -(1805,8/T) + 6,449$ und als molare Verdampfungswärme 8260 cal. Der extrapolierte Siedepunkt von 234 °C liegt 1 % niedriger als der nach der *Egloffschen* Siedepunktgleichung für Germaniumwasserstoffe (für Ge₅H₁₂: $T_{\text{Sied}} [^\circ\text{K}] = 446,1 \ln 8,0 - 416,31$)²⁾ berechnete Wert 238 °C (bezogen auf absol. Temperaturen).

Ge₅H₁₂ ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von widerlichem, dumpfem Geruch. Es ist im Hochvakuum bei 20 °C und einem Fremddruck < 10⁻⁵ Torr destillierbar. Pentagerman kann wie Tetragerman bei -20 °C in abgeschmolzenen Ampullen unzersetzt aufbewahrt werden. Es disproportioniert bei 100 °C in Monogerman und festes, gelbes Polygerman, oberhalb 350 °C in Germanium und Wasserstoff. Eingegangen am 23. April 1959 [Z 776]

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 46, 657 [1924].

²⁾ W. D. English u. R. V. v. Nicholls, ebenda 72, 2764 [1950].

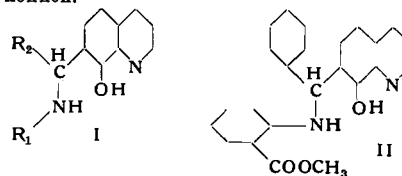
Verteilung der Metall(II)-chelate von in 7-Stellung substituiertem 8-Hydroxychinolin zwischen Wasser und Chloroform

Von Priv.-Doz. Dr. F. UMLAND
und Dipl.-Chem. K.-U. MECKENSTOCK

Institut für Anorganische Chemie der T.H. Hannover

Untersuchungen über die Extrahierbarkeit der Metall(II)-8-hydroxychinolin-Komplexe zeigten, daß man in organischen Lösungsmitteln gut lösliche und stabile Komplexe erhält, wenn sich außer den beiden Oxin-Molekülen noch zwei weitere polare Gruppen, Alkohole, Amine¹⁾, oder ein zusätzliches Oxinmolekül^{2, 3)}, an das Kation unter Bildung oktaedrischer Komplexe anlagern können. Es lag nahe, diese zusätzlichen Liganden als Substituenten des Oxin-Moleküls anzubieten. Durch Mannich-Reaktion erhält man aus einem Amin, einem Aldehyd und Oxin⁴⁾ in 7-Stellung substituierte Oxin-Derivate vom Typ I, die fähig sein sollten, mit der NH-Gruppe eine dritte Koordinationsstelle zu besetzen und okta-

edrische Komplexe mit zweiwertigen Metallen zu bilden. Ausreichend große Gruppen R₁ und R₂ sollten ferner die Bildung extrahierbarer Komplexe mit drei- und höherwertigen Metallen verhindern können.



Eine Verbindung mit solchen Eigenschaften ist das 7-(α-(o-Carboxymethoxyanilino)-benzyl)-8-hydroxychinolin (II), das durch Kondensation aus Anthranilsäure-methylester, Benzaldehyd und Oxin erhalten werden kann. Mit einer Lösung von II in CHCl₃ werden drei- und vierwertige Metalle nicht mehr, zweiwertige Metalle dagegen gut extrahiert: Kupfer, Zink, Cadmium und Quecksilber (10⁻⁴ m) können bereits mit einer < 10⁻³ m II-Lösung in Chloroform in einem Arbeitsgang quantitativ extrahiert werden. Die Chloroform-Lösungen bleiben über mehrere Stunden stabil. Trübungen in der organischen Phase – wie bei Extraktion der einfachen Metall(II)-Oxinate – treten mit II nicht auf.

Im übrigen ähneln die Metallkomplexe von II den Oxinaten: Die p_H-Bereiche der quantitativen Extraktion sind etwa die gleichen. Die Absorptionsmaxima (λ_{max}) haben annähernd die gleiche Lage (~ 380 mμ) wie bei den Oxinaten, und die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (ε_{max}) haben den gleichen oder einen höheren Wert (Zn, Cd) als bei den Oxinaten. Der Cu-Komplex des II hat im Gegensatz zum Kupferoxinat zwei Absorptionsmaxima.

Magnesium (10⁻⁴ m) kann mit einer 0,01 bis 0,02 m II-Lösung in CHCl₃ bei einmaligem Schütteln quantitativ extrahiert werden. Mit den anderen Erdalkalimetallen werden unter diesen Bedingungen keine Chelate gebildet. Da ferner die meisten anderen zweiwertigen Metalle mit KCN getarnt werden können, erweist sich II als nahezu spezifisches Reagenz für Magnesium.

Eingegangen am 29. April 1959 [Z 775]

¹⁾ F. Umland u. W. Hoffmann, diese Ztschr. 68, 704 [1956]; Z. analyt. Chem., im Druck (5. Mitt.). – ²⁾ F. Umland u. W. Hoffmann, Analyst. chim. Acta 17, 234 [1957]. – ³⁾ F. Umland u. K.-U. Meckenstock, Z. analyt. Chem. 165, 161 [1959]. – ⁴⁾ J. P. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 75, 4306 [1953]; 77, 5504 [1955].

Versamlungsberichte

Naturhistorisch-Medizinischer Verein zu Heidelberg

am 13. Mai 1959

E. W. BAADER, Hamm: *Moderne Ergebnisse der Silicose-Forschung.*

Vortr. besprach vor allem Erkrankungen, die Begleit- oder Folgeerscheinungen der Silicose sind. Die früher fest als Folge einer Silicose angesehene Bronchitis ist nach heutiger Auffassung vielmehr eine selbständige Abwehrreaktion des Körpers gegen Staub, der in die Lunge dringt. Dafür spricht vor allem die Häufigkeit der Bronchitis bei Neubergleuten des Ruhrgebietes, die noch keinerlei Anzeichen einer Silicose aufweisen. Es ist wichtig, daß diesem Charakter der Bronchitis als einer Krankheit sui generis durch entsprechende Maßnahmen (Befreiung des Patienten von staubender Arbeit) Rechnung getragen wird.

Eine ebenfalls von der Silicose unabhängige Krankheit ist die Emphysem-Bronchitis, die eine weit häufigere (28 %) Ursache für die Invalidität von Bergarbeitern ist als die Silicose selbst (13 %).

Es ergibt sich daraus auch, daß die frühere Unterscheidung zwischen pathogenem SiO₂-Staub und apathogenem Kohlenstaub sinnlos ist. Beide sind in gleicher Weise schädlich und offenbar ermöglicht erst ihr Zusammenwirken die Entstehung schwerer Silicosen: injiziert man einem Meerschweinchen 5–10 mg reine Kieselsäure, so tritt nur eine geringfügige Silicose (meist in den Lymphknoten) auf. Setzt man der Injektionslösung 90–95 mg Kohle hinzu, so entwickelt sich eine kräftige Silicose, was wohl so zu erklären ist, daß der Kohlenstaub die Lymphwege versperert, wodurch das SiO₂ nicht mehr aus dem Körper entfernt werden kann.

70 % aller an Silicose erkrankten Ruhrbergleute leiden auch an einer aktiven Tuberkulose. Die Gefahr für das Hinzutreten einer TB-Infektion ist im Anfangsstadium der Silicose am größten.

Eine fortgeschrittene Silicose scheint zu gleichzeitiger Arthritis zu prädestinieren. Von 51 an chronischer Arthritis leidenden Walliser Bergleuten haben 90 % auch eine schwere Silicose. Welcher Art die Zusammenhänge zwischen den beiden Erkrankungen sind, ist ungeklärt. Beide sind Erkrankungen des Bindegewebes, beide führen zu einer Verminderung der Serum-Albumine mit gleichzeitiger Vermehrung der γ-Globuline (Immunreaktion). Die Arthritis kann zu Abmagerung und schwerer Verkrüppelung führen.

Eine besonders merkwürdige Form der Silicose ist die „Erbsenkrankheit“, bei der mit dem Sputum Steine ausgeworfen werden, die aus Hydroxylapatit bestehen, bis zu 150 mg wiegen und fast 1 cm lang sein können und dicht aneinanderliegende silicotische Knötchen darstellen.

In der Diskussion berichtete W. Ulmer, Bochum, daß trotz vieler Bemühungen die Entstehung der Silicose noch immer ungeklärt sei. Keine der bestehenden Theorien vermag eine befriedigende Erklärung zu geben: 1. Die Löslichkeitstheorie (Quarz löst sich im Blut und die gelöste Kieselsäure ist schädlich) ist unhaltbar, weil – abgesehen von der äußerst geringen Löslichkeit des Quarzes – das Blut sowieso 1 mg % Kieselsäure enthält, und diese Konzentration auch nach Infusion von Kieselsäure erstaunlich konstant bleibt (Ausscheidung übermäßiger Kieselsäure mit dem Urin). Nach einer Variante dieser Theorie soll Quarz in die Zellen eindringen, dort etwas Kieselsäure bilden, die dann z. B. Mitochondrien-Enzyme hemmt. – 2. Nach der Oberflächen-Theorie soll eine Quarz-Oberfläche als Matrize für ein gerichtetes Aufwachsen von Aminosäuren dienen können. Implantiert man aber Tieren kleine Quarzquader, so geschieht gar nichts. – 3. Eine dritte Theorie sieht die Bildung der Silicose-Knoten als Immunitätsreaktion an. Tatsächlich findet man in der Umgebung junger Knötchen Plasmazellen (Antikörper-Bildungsstätten), doch fehlt auch dieser Theorie die Bestätigung. [VB 193]