

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 Asphaltene

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

Lösungen zu mehr als 50 % unlöslich. Durch Löseversuche mit Säuren und Komplexbildnern konnte die Verknüpfung dieses Blei-Anteils mit eisenhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden. Diese unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Phenol vom Hämosiderin und sind wahrscheinlich Eisenhydroxyd-Eiweiß-Kolloide mit unterschiedlichen Teilchengrößen.

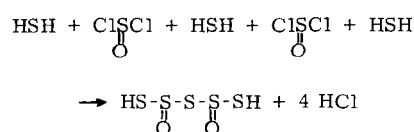
32

Synthese von Sulfoxyden

P. W. Schenk, W. Kretschmer, R. Ludwig, R. Steudel und M. Töpert, Berlin

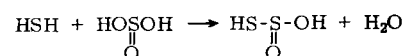
Sulfoxyde sind kettenförmige Schwefelverbindungen des Typs $\text{H}(\text{S}_2\text{O})_x\text{SH}$. Die Struktur folgt aus der Synthese, für die drei Wege gefunden wurden:

1. Kondensation von SOCl_2 mit H_2S in Äther bei -10°C :

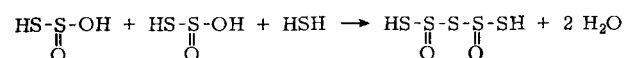


Das Sulfoxyd fällt als gelber Niederschlag der Zusammensetzung $\text{S}:\text{O}:\text{H} \approx 4,4:1:0,6$ aus.

2. Polykondensation von thioschwefliger Säure, die aus H_2S und H_2SO_3 in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen entsteht und sich isolieren läßt [1]:

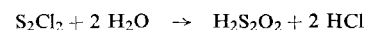


Die weitere Kondensation erfolgt spontan und verläuft in Gegenwart von H_2S nach dem Schema:



Man erhält aus H_2S und SO_2 in CCl_4 bei -10°C einen gelben Niederschlag der Zusammensetzung $\text{S}:\text{O}:\text{H} \approx 2,6:1:0,5$. Auch bei Verzicht auf ein organisches Lösungsmittel entsteht bei -65°C aus den flüssigen Komponenten ein Polysulfanoxyd. An Stelle von SO_2 kann auch SO_2Cl_2 (in CCl_4 /Äther bei -10°C) eingesetzt werden, das durch H_2S zu SO_2 reduziert wird, wonach wieder die Komponenten der Wackener-Reaktion nebeneinander vorliegen.

3. Vorsichtige Hydrolyse von S_2Cl_2 in CCl_4 /Dioxan führt bei -10°C zu einem Polysulfanoxyd der Zusammensetzung $\text{S}:\text{O}:\text{H} \approx 2,6:1:1,0$. Primärprodukt der Reaktion ist wahrscheinlich wieder thioschweflige Säure:



Die Sulfoxyde sind wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit oft schwefelreicher als der Idealformel entspricht. Sie zerfallen oberhalb 70°C unter stürmischer Gasentwicklung, wobei im Vakuum außer SO_2 auch S_2O abgegeben wird.

[1] P. W. Schenk u. R. Ludwig, Z. Naturforsch. 20b, 809 (1965).

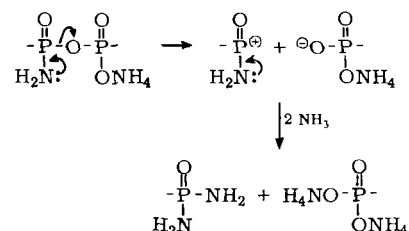
33

Ammonolyse von Diphosphorpentoxyd

P. W. Schenk und K. Scheffler, Berlin

Das hexagonal-rhomboedrische P_4O_{10} (H-Form) und wasserfreies flüssiges Ammoniak reagieren bei Atmosphärendruck nicht miteinander. In Gegenwart geringer Mengen Wasser

oder Ammoniumchlorid (in der Größenordnung einiger ppm) tritt dagegen eine Reaktion ein, die durch Messung der protonenmagnetischen Resonanz und durch Analyse der in flüssigem Ammoniak unlöslichen Reaktionsprodukte verfolgt wurde. Wasser wird bei der Reaktion nicht verbraucht. Vielmehr nimmt der Wassergehalt des flüssigen Ammoniaks während der Ammonolyse zu. Während die Ammonolyse der H-Form von P_4O_{10} schnell verläuft, reagieren die orthorhombischen Modifikationen des Phosphorpentoxyds mit flüssigem Ammoniak nicht oder nur sehr langsam. Der erste Schritt der Ammonolyse besteht in der Anlagerung eines NH_4^+ -Ions an den Sauerstoff der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe. Anschließend wird NH_3 an das positivierte Phosphoratom addiert. Als Hauptprodukte der Reaktion wurden Phosphoroxodtriamid, Ammoniumdiamidophosphat und verschiedene Ammonium-amido-oligophosphate durch ein- und zweidimensionale Dünnschichtchromatographie nachgewiesen. Diammonium-monoamidophosphat entsteht nicht. Die Fleckengrößen und -intensitäten im Chromatogramm wurden mit denen aus Lösungen bekannter Konzentrationen verglichen. Die Ausbeuten der Ammonolyseprodukte sind vom Wassergehalt des flüssigen Ammoniaks unabhängig, solange dieser zwischen 10^{-4} und ca. 8 % liegt. Die dirigierende Wirkung der NH_2 -Gruppen führt zu einer Häufung von NH_2 -Gruppen am gleichen Phosphoratom:



34

Untersuchungen an Triarylphosphinen mit Substituenten zweiter Ordnung

G. P. Schiemenz, Kiel

Nach der Einteilung organischer Gruppen in (+M)- und (-M)-Substituenten wäre der Phosphinphosphor zu den Elektronendonatoren zu rechnen, während, sofern man an der Oktettregel festhalten will, der Phosphor in aromatischen Phosphinoxyden und -sulfiden keinen mesomeren Effekt ausüben sollte. UV-Spektren zeigen jedoch, daß sich der Phosphor im Tris-(p-dimethylaminophenyl)-phosphin, -phosphinoxyd, -phosphinsulfid und in ähnlichen Verbindungen, vermutlich durch d-Orbital-Beteiligung, wie ein (-M)-Substituent verhält [1]. Diesem Befund stehen keine überzeugenden Belege für einen 3p-Donatoreffekt des Phosphinphosphors gegenüber. Der elektronische Effekt des Phosphinphosphors wurde nun mit mehreren, unabhängigen Methoden an Triarylphosphinen ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{A}(\text{p})$ mit Elektronenakzeptor-Substituenten ($\text{A} = \text{COOH}, \text{COOCH}_3, \text{CONH}_2, \text{CON}(\text{CH}_3)_2, \text{COCH}_3, \text{CHO}, \text{CN}, \text{NO}_2$) in p-Stellung zum Phosphor untersucht, in denen die Voraussetzungen zu einer 3p-Orbital-Beteiligung besonders gut sein sollten. Danach verhält sich der Phosphinphosphor gegenüber einem Phenylrest mit schwachem Akzeptorsubstituenten in p-Stellung ($\text{A} = \text{COOH}, \text{COOCH}_3, \text{CON}(\text{CH}_3)_2, \text{COCH}_3$, in den Amidinen durch starke intermolekulare Wechselwirkungen gestört), also wohl auch gegenüber dem unsubstituierten Phenylrest, stets wie ein schwacher, der Phosphinoxyd- und -sulfid-Phosphor wie ein relativ starker (-M)-Substituent [pK-Werte der Säuren und daraus die Hammett-Konstanten; IR-Spektren: $\nu(\text{C}=\text{O})$]. Verstärkung des (-M)-Effekts des p-Substituenten ($\text{A} = \text{CHO}, \text{CN}, \text{NO}_2$) verkleinert bei den Phosphinoxyden und

[1] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 593 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 603 (1965).