

Molekül) oder ein bereits gebildetes Additionsprodukt mit  $\text{MO}_6$ -Oktaedern als zweizähniger Ligand wirken. Als reine Addition kann die Reaktion in Übereinstimmung mit dem Experiment sehr schnell ablaufen. Unter der Vielzahl der nach diesem Aufbauprinzip möglichen Aggregate heben sich die bei Beteiligung eines intramolekularen Additionsschrittes auftretenden, nur aus Oktaedern aufgebauten ringförmigen Aggregate besonders hervor: sie besitzen die kinetisch stabilsten aller nach dem Additionsprinzip aufbaubaren Strukturen, da bei Entfernung einer  $\text{WO}_4^-$ -Einheit gleichzeitig mindestens zwei Oktaeder zerstört werden. Aus statistischen Gründen sind in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen nur „Vierer“-Ringe als die kleinstmöglichen Ringe zu erwarten.

Eine Betrachtung der Säure/Base-Eigenschaften der Aggregate gibt weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Aggregation. Die Basizität der Basefunktion der  $\text{HMO}_4^-$ -Ionen im Aggregat hängt von der Zahl der terminalen O-Atome ab, die das vom  $\text{HMO}_4^-$ -Ion aufgebaute Oktaeder aufweist. (Das H-Atom des  $\text{HMO}_4^-$ -Ions hingegen kann keiner Särefunktion entsprechen.) Die Aggregation verläuft daher so, daß möglichst die energetisch günstigen Basefunktionen  $\text{MO}_n^-$  mit großem n gebildet werden. Dies bedeutet insbesondere, daß die H-Atome möglichst Brücken-O-Positionen einnehmen. Zu beachten ist ferner, daß im pH-Bereich mit nennenswertem Ausmaß der Aggregation ( $\text{pH} < 8$ ) die Basefunktionen  $\text{MO}_n^-$  (Oktaeder mit einem terminalen O-Atom) und  $\text{M}-\text{O}^- \cdots \text{M}$  (Oktaeder ohne terminales O-Atom) nur in protonierter Form auftreten können. Diese zusätzliche Protonierung für Oktaeder mit einem und gar keinem terminalen O-Atom ist das hauptsächliche Regulativ für den Aggregationsverlauf bei Knappheit an  $\text{H}^+$ -Ionen (Einsatzverhältnis  $\text{H}^+/\text{MO}_4^{2-} <$  etwa 1): einerseits könnten mit diesen  $\text{H}^+$ -Ionen weitere  $\text{MO}_4^{2-}$ -Ionen protoniert und mit den  $\text{HMO}_4^-$ -Ionen weitere Oktaeder aufgebaut werden (Energiegewinn), andererseits wird durch die stärkere Protonierung des Polyanions die elektrostatische Abstoßungsenergie zwischen den negativen Ladungen geringer.

Wenn die Aufgliederung einer Struktur und des zu ihr führenden Reaktionsweges weit genug erfolgt, kann die freie Reaktionsenergie  $\Delta G_r$  für den betreffenden Fall aus Inkrementen für die einzelnen Elemente zusammengesetzt gedacht werden, so daß sich  $\Delta G_r$  als Summe über die Produkte von [Häufigkeit eines Strukturelements] und [ $\Delta G_r$ -Inkrement für dieses Strukturelement] ergibt. Wegen der Knappheit an  $\text{H}^+$ -Ionen im Ansäuerungsbereich „< etwa 1“ muß dabei für einen Vergleich der vielen verschiedenen, nach dem Additionsprinzip möglichen Strukturen die Häufigkeit der Strukturelemente auf den Einsatz einer bestimmten Anzahl an  $\text{H}^+$ -Ionen bezogen werden. Dabei zeigt sich, daß im Rahmen mit ausreichendem Sicherheitsfaktor abgeschätzter Grenzwerte für relative Werte der  $\Delta G_r$ - Inkremente der ebene Vierer-, „Ring“ nicht nur die kinetisch stabilste, sondern auch die energetisch bei weitem günstigste Polymetallat-Spezies nach dem Additionsprinzip ist.

Ähnliche Überlegungen zum weiteren Aggregationsverlauf führen bei einer Knappheit an  $\text{H}^+$ -Ionen für das System  $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$  in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden zu einem aus  $7\text{H}^+$  und  $6\text{WO}_4^{2-}$  entstehenden Hexawolframat-Ion  $[\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3]^{5-}$  (Parawolframat-A), für das System  $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-}$  ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem aus  $8\text{H}^+$  und  $7\text{MoO}_4^{2-}$  entstehenden Heptamolybdat-Ion  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  als den thermodynamisch stabilsten Spezies nach einem Kondensationsmechanismus. Der Unterschied zwischen den beiden Sy-

stemen ergibt sich aus der geringeren Neigung des  $\text{HMnO}_4^-$ -Ions zur Aggregation und der daraus resultierenden Beteiligungsmöglichkeit von  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  an der Aggregation.

### Hochdruckflüssigchromatographie mit modifiziertem, porösem Siliciumdioxid als stationäre Phase

Von Klaus Unger (Vortr.) und Peter Ringe<sup>[\*]</sup>

In den letzten Jahren hat sich die Hochdruckflüssigchromatographie als neue chromatographische Methode entwickelt. Zur Erzielung hoher Trennleistungen sind dabei neben der Elutionsgeschwindigkeit, der Art der mobilen Phase und den Säulendimensionen vor allem die Eigenschaften der stationären Phase entscheidend. Zu diesen Eigenschaften zählen Form und Durchmesser der Partikeln der stationären Phase, die Parameter der Hohlraumstruktur sowie die chemische Zusammensetzung der zugänglichen Oberfläche.

Zur systematischen Untersuchung dieser Zusammenhänge eignet sich besondersporöses Siliciumdioxid. Es ist in Form von sphärischen Partikeln herstellbar. Seine Hohlraumstruktur sowie die Polarität seiner Oberfläche können in weiten Bereichen variiert werden.

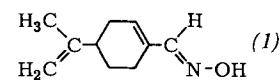
Der Einfluß dieser Eigenschaften auf die chromatographische Trennung wird an Beispielen aus der Adsorptions-, Verteilungs- und Gelpermeationschromatographie untersucht und diskutiert.

[\*] Doz. Dr. K. Unger und Dipl.-Chem. P. Ringe  
Lehrstuhl I für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

### Künstliche Süßstoffe aus Oximen

Von Bernard Unterhalt (Vortr.) und Lothar Böschemeyer<sup>[†]</sup>

Isomere Oxime können eine unterschiedliche physiologische Wirkung entfalten. So schmecken z. B. nach eigenen Erfahrungen (E)-p-Methoxy-benzaldehydoxim sowie (E)-p-Methyl-benzaldehydoxim süß, die (Z)-Isomere dagegen nicht. Perilla-aldoxim (1) kann im Gegensatz zu älteren Literaturangaben als  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigtes Oxim aus sterischen Gründen nur die (E)-Form vom Süßungsgrad 1400–2000 ausbilden. Die Untersuchung von 1-Cyclopentencarbaldehydoxim sowie 1-Cyclohexencarbaldehydoxim bestätigte dieses Verhalten auch für die Grundstruktur!



Die Reduktion von Oximen führt u. a. zu Aminen, die mit Chlorsulfinsäure die Salze der zugehörigen Sulfaminsäuren ergeben. Diese wurden in Analogie zum Cyclamat auf ihre Süßstoffeigenschaften getestet. Es konnte eine Reihe von Alkyl- und Cycloalkyl-sulfaminaten aufgefunden werden, die eine ähnliche Süßkraft wie Cyclamat aufweisen und zur Zeit auf ihre Toxizität geprüft werden.

[†] Prof. Dr. B. Unterhalt und Lebensmittelchemiker L. Böschemeyer  
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie  
der Universität  
355 Marburg, Marbacher Weg 6