

rate des Riboflavins in der Haut zu seinem Verhalten in den einzelnen Organen⁴ läßt sich nicht erkennen, zumal letztere sich untereinander schon sehr heterogen verhalten.

Die Pterinophoren sind die bislang stets als „Lipophoren“¹¹ bezeichneten Gelbzellen der Larvenhaut. Sie wandern, wie alle Chromatophoren, als Propigmentzellen während der Embryonalentwicklung aus der Neuralleiste aus¹² und bilden dann, an ihrer definitiven Stelle angelangt, ihr Pigment aus. Aus obiger Untersuchung ergibt sich, daß auf dem Stadium der Propigmentzellen noch keine wesentliche Vermehrung der Propigment-Substanzen —

¹¹ W. J. Schmidt, Anat. Anz. 51, 493 [1918].

jedenfalls soweit sie fluoreszieren — stattfindet. Weiterhin ist ersichtlich, daß die Vermehrung des Farbstoffes mit der Ausbildung der vollständigen „Pterinkombination“, die ihrerseits mit dem Erscheinen der Pterinophoren verknüpft ist, beginnt. Inwiefern und auf welchem Wege die zur Zeit der Propigmentzellen auf dem Embryonalstadium vorhandenen Stoffe mit ähnlicher Fluoreszenz und ähnlicher Wanderungsgeschwindigkeit wie die späteren Pterine bzw. wie das Riboflavin Vorläufer des definitiven Chromatophorenhaltendes sind, müssen weitere Untersuchungen über die Biosynthese der Amphibienpterine und des Riboflavins ergeben.

¹² G. P. DuShane, J. exp. Zoology 78, 485 [1938].

NOTIZEN

Zur Unterscheidung von stereoisomeren Cyclohexan-Substitutionsprodukten durch Zusatz griechischer Buchstaben¹

Von Randolph Riemschneider²

Freie Universität Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. 10 b, 177—178 [1955]; eingeg. am 16. Dez. 1954)

Zuweilen fügt man zur Unterscheidung von stereoisomeren Cyclohexan-Substitutionsprodukten, die zu einem bestimmten Stellungsisomeren gehören, griechische Buchstaben zur Bezeichnung des Stellungsisomeren hinzu. So sind die ersten fünf Stereoisomeren des 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexans nach der Reihenfolge ihrer Entdeckung als α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Isomeres bezeichnet worden³. Die griechische Buchstabenbezeichnung hat also keinen Bezug zur Konfiguration der Stereoisomeren^{4a}. Dies geht auch daraus hervor, daß gleiche griechische Buchstaben in verschiedenen Stereoisomeren-Reihen zur Bezeichnung verschiedener Konfigurationen verwendet worden sind. Zum Beispiel haben die γ -Isomeren von

¹ Fortsetzung der Mitt. VII der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“, Z. Naturforschg. 6b, 413 [1951].

² Anschrift für den Schriftverkehr: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ A. Meunier u. G. Friedel, Ann. Chim. et Phys. [6] 10, 270 [1887]; T. v. d. Linden, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 231 [1912]; K. C. Kauer, R. B. du Vall u. F. N. Alquist, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 39, 1335 [1947].

⁴ R. Riemschneider, a) Z. Naturforschg. 1. c. 1, vgl. auch Gazz. chim. ital. 83, 152 [1953]; b) Z. Naturforschg. 6b, 48, 339, 410 [1951]; c) (mit M. Spät, W. Rausch u. E. Böttger), Mh. Chem. 84, 1068 [1953]; d) (mit O. Mater, P. Schmidt), ebenda 84, 1234 [1953]; e) Österr. Chem.-Z. 55, 165 [1954]; f) Mitt. XX (mit H. Karl u. R. Bös), Liebigs Ann. Chem. 580, 196 [1953].

1.2.3.4.5.6-Hexachlor-, 1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor- und 1.2.3.4.5.6-Hexabrom-cyclohexan keinen analogen räumlichen Bau: 1e 2e 3e 4a 5a 6a (Cl), 1e a 2e 3e 4e 5e 6a (Cl), 1e 2e 3e 4e 5e 6a (Br). Das oben erwähnte Vorgehen, stereoisomere Cyclohexan-Substitutionsprodukte nach der Reihenfolge ihrer Entdeckung mit griechischen Buchstaben zu bezeichnen, kann zu Komplikationen führen, wenn der griechische Buchstabe eingeführt wird, bevor Konstitution und Konfiguration völlig sichergestellt sind. Bei einem solchen Vorgehen kann eine nachträgliche Streichung eines eingeführten griechischen Buchstabens notwendig werden, z. B. wenn sich herausstellt, daß es sich gar nicht um ein Stereoisomeres der betrachteten Reihe handelt. Beispiele: Identifizierung des sog. „ β -1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-cyclohexans“ als β -1.1.2.3.4.4.5.6-Oktachlor-cyclohexan^{4a}; Identifizierung des sog. „ ζ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexans“⁵ als 1.1.2.4.4.5-Hexachlor-cyclohexan^{4b, 6}. Weiterhin kann Streichung bzw. Ersatz eines griechischen Buchstabens notwendig werden, wenn verschiedene Untersucher für ein und dasselbe Stereoisomere verschiedene griechische Buchstaben bzw. für verschiedene Stereoisomere den gleichen griechischen Buchstaben vorschlagen. Beispiele: Bezeichnung von 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan vom Schmelzpunkt 89° als ζ ^{4c}, η - und η ⁸-Isomeres bzw. Verwendung des Buchstabens δ für das Heptachlor-cyclohexan vom Schmelzpunkt 140° und 157°⁹. Um solche Komplikationen zu

⁵ Vgl. Diskussion im 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1949, S. 737—738, und in Mitt. Physiol. chem. Inst., Bln. R 30, März 1949.

⁶ Bestätigt von G. Calingaert, A. J. Kolka u. H. D. Orloff, J. Amer. chem. Soc. 73, 2359 [1951].

⁷ Vgl. auch J. J. Jennen, Ind. chim. belge 19, 1051 [1954].

⁸ H. D. Orloff, A. J. Kolka, G. Calingaert, M. E. Griffing u. E. R. Kerr, J. Amer. chem. Soc. 75, 4244 [1953], Fußnote 15.

⁹ Diskussion in Mitt. VII¹.



vermeiden, hat Verf. 1951 vorgeschlagen, *griechische Buchstaben für Stereoisomere erst einzuführen, nachdem Konstitution und Konfiguration sichergestellt sind*, so daß die verschiedenen Untersucher Zeit haben, ihre Ergebnisse aufeinander abzustimmen. Bis zur Einführung eines griechischen Buchstabens genügt es, Isomere durch Summen- oder Konstitutionsformel und Angabe des Schmelzpunktes zu unterscheiden. Verwendung griechischer Buchstaben für Konfigurationen isolierter Cyclohexan-Substitutionsprodukte und verwandter Verbindungen *ohne* Bekanntgabe des Schmelzpunktes muß abgelehnt werden. Zum Beispiel sind in einer Veröffentlichung die fünf Isomeren des 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexens-(1) als α - bis ε -Isomere unterschieden worden ohne Angabe des Schmelzpunktes^{10,11}. Für die Konfigurationen noch nicht isolierter Stereoisomere, deren Existenz nach der Theorie wahrscheinlich ist, sollten vor ihrer Isolierung keine griechischen Buchstaben eingeführt werden.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Cl-substituierten Cyclohexane *mit Angabe* von Schmelzpunkt, Stellung und Lage der Cl-Atome am Cyclohexan-Sessel und *griechischer Buchstabenbezeichnung* wurde in Mitt. XXX^{4e}, Tab. 10, der Reihe „Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen“ gegeben. Ebenda auch Erläuterung der aus e und a (p) gebildeten Konfigurationsbezeichnungen. In den Konfigurationsbezeichnungen verwenden wir jetzt a an Stelle von p, nachdem auch Pitzer und Mitarbb.¹², die e und p vorschlugen, p durch a ersetzt haben (e von equatorial, a von axial).

¹⁰ O. Bastiansen u. J. Markali, Acta chem. scand. **6**, 442 [1952], aber l. c.^{4d}.

¹¹ Daß in unserer Mitt. XX^{4f} die Schmelzpunktangabe für η -C₆H₅Cl₇ fehlt, ist ein Versehen der Druckerei. Das Stereoisomere schmilzt bei 101°^{4e}; vor kurzem bestätigt von H. Reutler u. F. Semmler, Mh. Chem. **85**, 460 [1954].

¹² C. W. Beckett, K. S. Pitzer u. R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2488 [1947].

Über Europium(II)-oxyd in Mischkristallen

Von G. Brauer und R. Müller

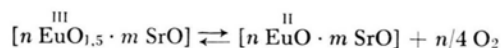
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. **10b**, 178 [1955]; eingeg. am 2. Febr. 1955)

Von den Chalkogeniden des Europiums der Oxydationsstufe 2 sind EuS, EuSe und EuTe bekannt, während bisher die Versuche, auch das Oxyd EuO darzustellen, ergebnislos blieben¹. Dies liegt offenbar daran, daß die Dissoziationsenergie für $\text{Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{EuO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ außerordentlich groß ist, oder daß Europium(II)-oxyd im Temperatur-Druck-Bereich der gewöhnlichen Experimente nach $3\text{EuO} \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Eu}$ instabil ist.

Es gelang uns jedoch neuerdings, zu zeigen, daß man Eu^{2+} auch in Nachbarschaft zu O^{2-} durch Einbau in das Gitter einer Wirtssubstanz wie SrO stabilisieren

¹ G. Beck u. W. Nowacki, Naturwissenschaften **26**, 495 [1938]; Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr. Abt. **99**, 339 [1938]; W. Klemm u. H. Senff, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 259 [1939].

kann², und daß für Mischkristalle von Strontium- und Europiumoxyden ein echtes reversibles Gleichgewicht



besteht. Vorgegebene Gemische von Eu_2O_3 und SrO lassen sich bei 800—1100°C mit Wasserstoff reduzieren oder geben im Hochvakuum ein Teil Sauerstoff ab. Dabei entstehen Mischkristalle von SrO und EuO, was röntgenographisch nachweisbar ist. Der Reduktionsgrad ist von der Reaktionstemperatur und vom Verhältnis Eu/Sr in charakteristischer Weise abhängig. Die reduzierten Mischpräparate sind rot gefärbt und verhältnismäßig gut luftbeständig. Wenn eine gegebene Menge Europiumoxyd möglichst vollständig zu EuO reduziert werden soll, darf es höchstens zu 8 Atom-Proz. in der Oxydmischung enthalten sein.

Diese Befunde stehen nicht in Widerspruch zu der Erfahrung³, daß 10^{-4} Eu in MgO, CaO, SrO und BaO dreiwertig eingebaut vorliegt, wenn man an der Luft geglüht hat. Sie stehen auch nicht in Widerspruch zu den Berechnungen, die Brauer für die Energiebilanz eines Einbaus von Eu^{2+} oder Eu^{3+} in Erdalkalichalkogenide (Steinsalzgittertyp) ausgeführt hat. Bei dieser Rechnung wurde — im Gegensatz zu unseren oben bezeichneten Experimenten mit Wasserstoff oder Hochvakuum — die Voraussetzung merklicher Sauerstoffdrucke gemacht⁴.

Wir werden unsere Untersuchungen über Art und Umfang der Schutzwirkung von Strontiumoxyd auf EuO und über verwandte Erscheinungen fortsetzen und in Kürze ausführlicher publizieren.

² G. Brauer, Angew. Chem. **65**, 261 [1953].

³ R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Physik. Z. **34**, 374 [1933]; P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 561 [1951].

⁴ P. Brauer, Z. Naturforschg. **6a**, 562 [1951]. Wir danken Herrn P. Brauer für freundliche Informationen darüber, daß von ihm inzwischen auch die Berechnung für beliebige Sauerstoffdrucke ausgeführt und in Übereinstimmung mit allen experimentellen Beobachtungen befunden wurde.

Über Erdalkali-Molybdate, -Wolframate und -Uranate der Wertigkeitsstufen (IV), (V) und (VI)

Von R. Scholder und L. Brixner

Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule
Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **10b**, 178—179 [1955]; eingeg. am 17. Febr. 1955)

Im Augustheft 1954 dieser Zeitschrift berichteten Rüdorff und Pfitzner¹ über Erdalkali-Uranate (VI) und ihre Reduktionsprodukte. Wir haben schon seit einiger Zeit² eine systematische Untersuchung über Erdalkali-Molybdate, -Wolframate und -Uranate der Wertigkeitsstufen (IV), (V) und (VI) durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend kurz wiedergegeben wer-

¹ W. Rüdorff u. F. Pfitzner, Z. Naturforschg. **9b**, 568 [1954].

² L. Brixner, Dipl.-Arbeit T.H. Karlsruhe 1953.

den. Die ausführliche Veröffentlichung erscheint in der Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.

Erdalkali-Molybdate, -Wolframate und -Uranate (VI) vom Typus A_2BO_5 und A_3BO_6

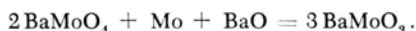
(A = Ba, Sr; B = Mo, W, U)

Wir berichteten³ schon vor einiger Zeit über die Darstellung von *Penta-oxo*-Metallaten des 6-wertigen Molybdäns und Wolframs durch Umsetzung der Erdalkalihydroxyde oder -carbonate mit den entsprechenden, durch Fällung erhältlichen Oxo-Molybdaten und -Wolframat (VI) vom Typus ABO_4 bei 800°–1200°C im O_2 -Strom. Bei den *Penta-oxo*-Molybdaten (VI), die zitronengelb gefärbt sind, tritt mit Wasser momentane Hydrolyse unter Entfärbung ein. Die Wolframverbindungen sind farblos. Nimmehr konnten auch die entsprechenden Uranate (VI) Ba_2UO_5 und Sr_2UO_5 als intensiv gelb gefärbte, mikrokristalline Substanzen durch Umsetzung der Di-Uranate mit Erdalkalihydroxyd gewonnen werden. In entsprechender Weise können auch *Hexa-oxo*-Metallate (VI) erhalten werden. Dargestellt wurden die Verbindungen Ba_3MoO_6 , Sr_3MoO_6 , Ba_3WO_6 , Sr_3WO_6 . Sie entsprechen dem Formeltyp nach vollkommen den von Rüdorff und Pfitzner beschriebenen *Hexa-oxo*-Uranaten (VI) Ca_3UO_6 , Sr_3UO_6 und Ba_3UO_6 , von denen wir die beiden letzteren ebenfalls schon erhalten hatten. Am stabilsten scheint der Typus A_2BO_5 zu sein, da sowohl beim Wolfram als auch beim Uran gezeigt werden konnte, daß bei 1200°C aus 1 Mol ABO_4 + 1 Mol A_3BO_6 2 Mole A_2BO_5 gebildet werden. Der Reaktionsverlauf wurde röntgenographisch bestätigt.

Erdalkali-Molybdate, -Wolframate und Uranate (IV)

Verbindungen vom Typus ABO_3 (A = Mg, Ca, Sr, Ba; B = Mo, W, U) können prinzipiell nach 3 Methoden dargestellt werden:

1. durch H_2 -Reduktion der normalen Metallate (VI);
2. durch Reaktion der Oxydkomponenten $AO + BO_2$ bei hoher Temperatur unter O_2 -Ausschluß;
3. durch Symproportionierung etwa gemäß folgender Gleichung:



Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die bisher dargestellten Metallate (IV) vom Typus ABO_3 .

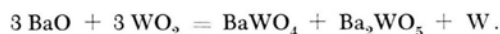
Formel	Typ	Farbe
$BaMoO_3$	Perowskit	$a = 4,03 \text{ \AA}$ rot
$SrMoO_3$	Perowskit	$a = 3,97 \text{ \AA}$ rotbraun
$CaMoO_3$		schwarzviolett
$MgMoO_3$		schwarz
$BaUO_3$	Perowskit	$a = 4,40 \text{ \AA}$ schwarzbraun
$SrUO_3$		dunkelbraun
$CaUO_3$	Typ-C der seltenen Erdoxyde	$a = 10,727 \text{ \AA}$ ⁴ schwarz

³ R. Scholder u. L. Brixner, *Angew. Chem.* **66**, 466 [1954].

⁴ K. B. Albermann, J. S. Anderson u. R. C. Blackey, *J. Chem. Soc.* [London] 1352 [1951].

Von den angeführten Verbindungen wurde $BaUO_3$ ebenfalls schon von Rüdorff und Pfitzner (l.c.) beschrieben. Für die Gitterkonstante des mit Perowskitstruktur kristallisierenden $BaUO_3$ fanden wir in vollkommener Übereinstimmung mit den genannten Autoren 4,40 Å. $CaUO_3$ wurde schon 1951 von Albermann, Anderson und Blakey⁴ aus den Oxyd-Komponenten bei 1650°C erhalten; wir stellten diese Verbindung durch H_2 -Reduktion von $CaUO_4$ bei 1450°C dar.

Die Ortho-Molybdate (IV) Ba_2MoO_4 und Sr_2MoO_4 sind durch Reduktion von Ba_2MoO_5 und Sr_2MoO_5 mit H_2 erhältlich. Das violettbraune Sr_2MoO_4 hat nach Balz⁵ die Struktur des K_2NiF_4 mit $a_1 = 3,91 \text{ \AA}$, $a_2 = a_3 = 12,81 \text{ \AA}$. Auch durch Symproportionierung oder durch Umsetzung der Oxydkomponenten lassen sich diese beiden Verbindungen darstellen. Über die Struktur der Uranate (IV) Sr_2UO_4 und Ba_2UO_4 , die in dieser analytischen Zusammensetzung gewonnen wurden, können noch keine näheren Angaben gemacht werden. In der vorstehenden Übersicht muß auffallen, daß keine Wolframate (IV) erwähnt sind. Bei den Versuchen, solche nach den 3 möglichen, oben angegebenen Methoden darzustellen, resultierten bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen stets graue, metallisches Wolfram enthaltende Reaktionsprodukte; offenbar disproportioniert intermediär gebildetes Wolframat (IV) zu Wolframat (VI) und metallischem Wolfram. So verläuft beispielsweise die Reaktion von BaO mit WO_2 bei 1000°C im Hochvakuum nach folgender Gleichung:



Relativ unreines, schwarzes $BaWO_3$ konnte schließlich durch Umsetzung von metallischem Barium mit WO_3 erhalten werden, da diese Reaktion schon bei 600°C verläuft. Wird dieses $BaWO_3$ auf 1000°C erhitzt, so unterliegt es der oben erwähnten Disproportionierung.

Erdalkali-Molybdate, -Wolframate und -Uranate (V)

Die Versuche zur Darstellung von Molybdaten, Wolframat und Uranaten (V) führten nur beim Molybdän und Uran zu einem positiven Ergebnis, während an Stelle der erwarteten Wolframate (V) stets Wolframate (VI) und WO_2 gemäß der folgenden Gleichung erhalten wurden:



Im Unterschied von den Erdalkali-Chromaten und -Manganaten (V)⁶ wurden beim Molybdän nicht die tertiären Orthomolybdate (V) erhalten, sondern Metamolybdate (V). Diesen schwarzbraunen Verbindungen vom Typus $A(MoO_3)_2$ (A = Mg, Ca, Sr, Ba) konnte das in gleicher Weise aus $BaUO_3 + UO_3$ bei 550°C im N_2 -Strom erhältliche olivgrüne $Ba(UO_3)_2$ an die Seite gestellt werden; dieses disproportioniert unter N_2 bei 1000°C in $BaUO_4$ und UO_2 .

⁵ D. Balz, Dissert. T.H. Karlsruhe 1954.

⁶ R. Scholder u. W. Klemm, *Angew. Chem.* **66**, 461 [1954].