

der Komponenten läßt sich nicht feststellen. Für die neuen *Laves*-Phasen wird ein Abstandsvergleich durchgeführt. Die B-Atome bilden eine nahezu ideale Kugelpackung. Bei den A-Atomen treten starke Deformationen auf; dadurch wird der Ausgleich der Abweichung vom idealen Radienquotienten erreicht. Die Stabilisierung der Abstandsverkürzung bei den B-Atomen wird durch den Beitrag der nicht abgeschlossenen inneren Elektronenschalen geleistet. Entsprechend der hohen Koordinationszahl der *Laves*-Gitter kommt als allgemeine, d. h. in allen *Laves*-Phasen wirksame Bindungskraft eine zwischen A- und B-Atomen wirkende metallische Bindung in Frage. Daneben können noch spezielle Bindungskräfte wirksam sein. Diesem Zuwachs an Bindungsenergie durch spezielle Bindungskräfte und durch Erhöhung der Zahl der metallischen Bindungsstriche steht ein Verlust gegenüber infolge Abnahme der Energie der einzelnen metallischen Bindungen. Diese Abnahme hat ihre Ursache in der durch die geometrischen Eigenschaften der *Laves*-Phasen bedingten Abstandsänderung. Die Energieabnahme ist verhältnismäßig klein, wenn die Kompressibilität groß ist, daher ist in diesen Fällen die energetische Stabilisierung der *Laves*-Phasen verhältnismäßig leicht zu erreichen und kann u. U. durch die allgemeine metallische Bindung allein bewirkt werden. Damit kann das Auftreten von Na_2K erklärt werden. Ist dagegen die Kompressibilität klein, der Energieverlust infolge Abstandsänderungen also groß, so sind zur Stabilisierung der *Laves*-Phasen noch spezielle Kräfte erforderlich wie z. B. diejenige durch Betätigung innerer nicht abgeschlossener Elektronenschalen.

In der *Aussprache* gab U. Dehlinger, Stuttgart, eine Erklärung für das Zustandekommen von Na_2K . Es tritt hier ein besonders großer Sprung in der K.Z. ein, von 8 auf $13\frac{1}{3}$. Die Zahl der Bindungsstriche wird also stark vermehrt.

F. Fehér, Dresden: *Graphische Auswertung von Debye-Aufnahmen*.

Unter Zuhilfenahme der Dichte einer Verbindung und bei Voraussetzung der Ganzzahligkeit von Formelgewichten in der Elementarzelle läßt sich für das Aufsuchen von quadratischen Formen in den *Hullschen* Kurventafeln ein Leitliniensystem entwickeln, das das Aufsuchen der Indices erheblich erleichtert. Die zusätzliche Beziehung liefert auf den üblichen Kurventafeln je nach der Zahl der angenommenen Formelgewichte gekrümmte Leitlinien, entlang welchen der Bezugspunkt des Streifens verschoben wird. Man braucht daher nicht mehr jede Indexkurve zu verfolgen. Aus dieser Darstellung wird nunmehr ein neues System von *Hullschen* Kurven berechnet, die nun so beschaffen sind, daß die Leitkurven Gerade parallel zur Ordinatenachse werden. Es ist außerdem beabsichtigt, die Kurven hoher Indices vergrößert auf einer zweiten Tafel zu bringen.

In der *Aussprache* wurde von H. Nowotny bemerkt, daß man bei metallischen Strukturen häufig starke Abweichungen in der Dichte feststellt, und daß gar nicht vereinzelt nicht ganzzahlige Formelgewichte auftreten.

F. Laves, Halle: *Kristallstrukturelle Untersuchungen an Indium-Legierungen* (verlesen von H. I. Wallbaum, Göttingen).

Ausgehend von der zuerst von Nowotny betrachteten Flußspat-Reihe, die einen kontinuierlichen Übergang vom Salz zur metallischen Bindung zeigt, wird das Übergangsglied mit der ungefähren Zusammensetzung NiIn_2 im Zusammenhang mit der Untersuchung des Systems Ni-In geprüft. Das Gitter muß mehr zur Seite des krz. Grenzgliedes gezählt werden; mit einer Formel Ni_2In_3 ist es mit Ni_2Al_3 isotyp. Daneben treten ein echtes CsCl-Gitter, eine „aufgefüllte“ NiAs-Struktur sowie ein PtTi-Typ auf.

R. Juza, Heidelberg: *Über Nitrid-Systeme*.

Es wurde über die Darstellung von Nitriden des Nickels, Kobalts, eines komplexen Nitrides von Lithium und Gallium sowie über ein CoON berichtet. Die Strukturen von Ni_3N , Co_3N haben hexagonal dichte Packung mit eingelagerten N-Atomen; Co_3N weist eine etwas niedrig symmetrisch verzerrte Struktur dieser

Art auf. Beim Vergleich der entsprechenden Systeme von Eisen, Kobalt und Nickel fallen die verschiedenen großen homogenen Bereiche auf. Zwischen Co_3N und Co_2N liegt ein schmales heterogenes Gebiet, das zweifelsfrei feststellbar ist. Alle diese Gitter sowie bemerkenswerterweise auch CoON zeigen metallisches Verhalten. Im Gegensatz dazu ist das komplexe Nitrid salzartig und kristallisiert in einem Gitter, das einer Überstruktur des CaF_2 -Typs entspricht. In der Reihe vom Salz zum Metall würde dieses mehr am Anfang liegen, entsprechend: $\text{Na}_2\text{O}-(\text{K}_2\text{O}) - (\text{Ga}^{1/2}\text{Li}^{3/2})\text{N} - (\text{MgLiAs}) - \text{Mg}_2\text{Si}$.

In der *Aussprache* wurde von F. Halla, Wien, erwähnt, daß der Stickstoff in Systemen wie Ni_3N oder Co_3N als Kation im Gitter eingebaut sein müßte. — Nach G. Brauer, Darmstadt, bestehen Anzeichen, daß selbst in verwandten Systemen mit Sauerstoff dieser wahrscheinlich als Kation (metallisch) im Gitter vorläge.

H. J. Wallbaum, Göttingen: *Legierungen des Germaniums*.

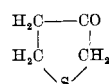
Es wird ein Vergleich der isotypen Ersetzbarkeit des Siliciums in XSi_2 -Verbindungen durch Germanium angestellt und die Kristallchemie der XSi_2 -Verbindungen betrachtet. Isotyp sind NbGe_2 , TaGe_2 , NbSi_2 , TaSi_2 (CrSi_2 -Typ); TiGe_2 kristallisiert im TiSi_2 -Typ; CaGe_2 im CaSi_2 -Typ, ZrGe_2 hat ZrSi_2 -Typ und Isotypie besteht auch zwischen RuGe_2 , OsGe_2 und RuSi_2 . Daneben wurden auch noch entsprechend isotype Phasen anderer Zusammensetzung von Siliciden und Germaniden der Übergangsmetalle gefunden. Als Bauelement der XSi_2 -Verbindungen ergeben sich Si- bzw. Ge-Schichten mit 3er Koordination, analog zu den 6er Ringen des Graphits, deren physikalische Realität in beiden Fällen durch homöopolare Bindungskräfte in diesen Schichten gegeben ist, wie der Vergleich der Disilicide mit den Digermaniden zeigt. Ein Vergleich des legierungs-chemischen Verhaltens beider Halbelemente mit den Übergangselementen zeigt in den Legierungsreihen von Ge-Mn charakteristische Unterschiede, indem Ge als Element mit metallischeren Bindungskräften intermetallische Phasen mit breiten Homogenitätsgebieten (NiAs-Typen) bildet, Silicium hingegen nicht. Der Aufbau des Systems Cr-Ge ist dagegen dem des Systems Cr-Si mit Ausnahme der Phase CrX_2 völlig analog. Diese Übereinstimmung gilt zumindest auch bezüglich der Zusammensetzung XGe_2 bzw. XSi_2 für die Systeme der übrigen Übergangselemente. Zur Deutung dieses Verhaltens wird darauf hingewiesen, daß Silicium mit seinem Elektronenaufbau der Edelgas-Konfiguration nahesteht, Germanium dagegen dem Cupro-Typ.

H. Nowotny, Stuttgart: *Über das System Mn-Sn und verwandte Legierungen*.

In Fortführung der Mangan-Systeme mit Metalloiden, die z. B. wegen ferromagnetischer Verbindungen von Wichtigkeit sind, wurde das Paar Mn-Sn strukturell untersucht. Bei den dafür wesentlichen Mn-Mn-Abständen fällt auf, daß bei der zinnreichsten Phase ein kleinerer Mn-Mn-Abstand besteht als in den zinnärmsten Verbindungen. In MnSn_2 kann man mit Sicherheit daher von Mn-Ketten sprechen. Das System enthält eine hexagonal dichte Packung mit Überstruktur nach 2a mit der Zusammensetzung $\text{Mn}_{11}\text{Sn}_3$ (entsprechend der analogen Phase Ni_3Sn), eine „aufgefüllte“ NiAs-Struktur mit einem merklichen homogenen Bereich (etwa Mn_2Sn) sowie eine Verbindung MnSn_2 (isotyp mit CuAl_2). Es zeigt sich, daß auch FeSn_2 gleiche Struktur besitzt. CoSn_2 ist kein eigener Typ, sondern hat ebenfalls die CuAl_2 -Struktur. Die analoge Phase in Ni-Sn besteht nicht. Das Bauprinzip gegenüber CuAl_2 ist insofern geändert, als die Paarbildung (K.Z. = 1) durch die Ausbildung von 6er Ringen (K.Z. = 3) abgelöst wird, so daß für die Di-Verbindungen der 4. Nebengruppe (Si, Ge, Sn, Pb) ein einheitliches Bauprinzip entsteht. Bei den Distanniden und Diplobanden durchdringen sich die Ringe gegenseitig und ergeben auf diese Weise die Vorbereitung zur Ausbildung dicht gepackter Netze mit metallischem Charakter. Diese Zwischenstellung geht auch aus der mittleren K.Z. (10) hervor.

RUNDSCHAU

Bei Untersuchungen über die Chemie des Thiophans, die durch die Zugehörigkeit des β -Biotins erhöhtes Interesse hat, gelang *Karrer, H. Schmid* und *F. Kehr* zu Synthesen einer Anzahl neuer Stoffe, von denen hier nur einige angeführt werden können. Zur Synthese von Thiophan-3-on,



über das noch keine Publikation vorliegt, wird am besten der Diäthyläther der Sulfidessigsäure- β -propionsäure hergestellt, daraus durch *Dieckmannsche* Kondensation ein Gemisch von 2- und 4-Carboxäthyl-thiophan-3-on, daraus durch Keton-Spaltung Thiophan-3-on. Kondensation von β -Mercapto- mit α -Brom-propionsäureäthylester führt zu Sulfid- α -propionsäure- β -propionsäure-di-

äthylester, der, mit NaNH_2 behandelt, 2-Methyl-thiophan-3-on-4-carbonsäureäthylester liefert; in verd. H_2SO_4 tritt Keton-Spaltung ein zum 2-Methyl-thiophan-3-on. Ferner wurde 2-Brom-6-methoxy-capronsäureäthylester mit β -Mercapto-propionsäureäthylester kondensiert und das Produkt zu 2-[4'-Methoxy-butyl]-thiophan-3-on cyclisiert; daraus entstand durch saure Keton-Spaltung 2-(4'-Methoxy-butyl)-thiophan-3-on-4-carbonsäureäthylester, aus dem über das bromierte Keton und das Oxyketon 2-(4'-Methoxy-butyl)-thiophan-3,4-diondioxim und das entsprechende Phenylsazon gewonnen wurden; beide Produkte ließen sich nicht zum Diamin reduzieren. Weiter wurden dargestellt 2-(β -Propionsäureäthylester)-thiophanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester, daraus durch Erhitzen 2-(β -Propionsäure)-thiophanon-(3), das entsprechende 3,4-Dioxim und -Osazon, deren Reduktion zum Diamin aber nicht gelang. — (Helv. chim. Acta 27, 116, 124, 127, 142 [1944].) (12)

„Torularhodin“, einen neuartigen sauren Carotin-Farbstoff mit dem langwelligsten Absorptionsspektrum, das bisher an einem Carotinoid beobachtet wurde, isolieren Karrer u. Rutschmann in kristallisierter Form aus roter Hefe (*Torula rubra*), u. zw. 20 mg aus 8 kg Torula-Brei, durch Kaltextraktion mittels Aceton, chromatographische Adsorption an ZnCO_3 , Ablösen mit Äther-Methanol-Lösung, Ausfällen des Na-Salzes mittels CH_3ONa -Lösung, Zerlegen des Salzes mittels Essigsäure. Absorptionsmaxima z. B. in CS_2 582, 541 und 502 m μ , in Benzin 537, 501 und 467 m μ , in Alkohol 532, 495 und 463 m μ . Der Farbstoff ist leicht zersetzlich und verhält sich gegen SbCl_5 und starke Säuren wesentlich anders als alle bisher bekannten Carotinoide. Die Konstitution ist noch nicht geklärt, doch muß man eine große Zahl von konjugierten Doppelbindungen annehmen, die vermutlich an einem Ende von einer COOH-Gruppe begrenzt sind. Aus Reduktionsversuchen folgt, daß eine CO- bzw. Enol-Gruppe, wahrscheinlich mittelständig, in das konjugierte System eingebaut ist. — (Helv. chim. Acta 26, 2109 [1943].) (17)

γ -Carotin als Hauptfarbstoff der Antheridien von Chara-Arten (Armeleuchtergewächsen), u. zw. von *Chara ceratophylla* Wallr. und von *Nitella syncarpa* (Thuill.) Kützing, stellen Karrer, Patzer, Favarger u. Jucker fest. Daneben finden sie wenig Lycopin und β -Carotin. Da nach Emerson u. Fox das sonst so seltene β -Carotin beim Pilz *Allomyces* in den beweglichen männlichen Gameten in der Sexualphase in hoher Konzentration vorliegt, scheint es möglich, daß ihm bei diesen Pflanzen irgendeine Sexualfunktion zukommt. Bei Versuchen, das Trockenpulver der gesamten Pflanze auf das an sich reichlich vorhandene γ -Carotin aufzuarbeiten, wurden Lycopin, γ -, β - und α -Carotin erhalten; der größte Teil des α - und β -Carotins dürfte aus den grünen Blättern und Stengeln stammen. Es gelang nicht, das γ -Carotin kristallisiert zu gewinnen, da es von größeren Mengen eines Öls begleitet war, das die Kristallisation hinderte. Aus der Lösung dieses Öls zusammen mit γ -Carotin in Petroläther läßt sich der Farbstoff als schwarzes Tetraiodid fällen. — (Helv. chim. Acta 26, 2121 [1943].) (16)

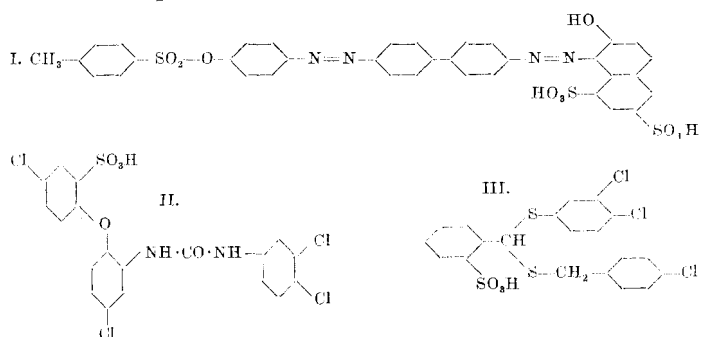
Eine Lysin-Decarboxylase darzustellen gelang E. F. Gale u. H. M. R. Epps. Aus einem speziellen Stamm von Paracolon-Bakterien, *Bact. cadaveris*, wurde ein zellfreies Enzym-Präparat gewonnen, das spezifisch L-(+)-Lysin decarboxylierte. Nach 100facher Anreicherung kann das Ferment zur schnellen manometrischen Bestimmung von L-(+)-Lysin und zur Darstellung von d-Lysin aus dl-Lysin dienen. Durch 2—3malige Fällung mit Ammonsulfat wird das Ferment inaktiviert, gewinnt jedoch seine Aktivität zurück, wenn man durch Kochen inaktiviertes Enzym oder Bakterien- bzw. Hefekochsaft zusetzt. Der Faktor, der diese Reaktivierung bewirkt, ist weder ein Metall noch identisch mit Coenzym I oder II, Flavinadenindinucleotid, Lactoflavinphosphorsäure, Aneurin, Aneurindiphosphat (allein oder in Kombination). Das Coenzym wurde aus luftgetrockneter Bierhefe mit schwachem Alkali extrahiert und weitgehend gereinigt. Die Lösung ist tiefgelb gefärbt, hat aber keine flavin-ähnliche Fluoreszenz. Das Bleisalz ist reich an Stickstoff und Phosphor. — (Nature 152, 327 [1943].) (13)

Die Gewinnung eines zellfreien Präparates der L-Aminosäureoxydase gelang vor kurzem D. E. Green, V. Nocito u. S. Ratner. Dieses Ferment war 1933 von Krebs in tierischen Organen aufgefunden worden, doch scheiterten bisher alle Versuche, es in zellfreie Lösung zu bringen, so daß man glaubte, es sei im Gegensatz zur d-Aminosäureoxydase an die Struktur der Zelle gebunden. Durch schonende Behandlung von Extrakten, deren Bereitung nicht angegeben wird, aus Rattenniere und Leber (Aceton- und Salzfractionierung bei niedriger Temperatur) konnte ein aktives wasserlösliches Protein gewonnen werden, das ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie die durch Warburgs Untersuchungen gut bekannte d-Aminosäureoxydase aufweist. Während aber bei pH 4,4 in Gegenwart von 15% Na_2SO_4 von diesem Ferment nur das Trägerprotein ausfällt und die Wirkgruppe (Alloxazin-adenin-dinucleotid) in Lösung bleibt, fällt bei gleichen Bedingungen die intakte L-Aminosäureoxydase aus. Sie katalysiert die Dehydrierung von etwa 12 Monoaminomonocarbonsäuren, von denen L-Leucin als reaktionsfähigste 15mal so schnell wie L-Alanin dehydriert wird. Als Wasserstoff-Acceptor dient molekularer Sauerstoff oder Methylenblau, wobei H_2O_2 entsteht, das die unter NH_3 -Abspaltung aus der Aminosäure entstehende Ketosäure weiteroxydiert. Sie läßt sich in Anwesenheit von Katalase als Dinitrophenylhydrazon isolieren. — (J. biol. Chem. 148, 461 [1943].) (14)

Über den Einfluß von Hormonen auf die Milchbildung bei Mensch und Säugetier¹⁾ berichtet E. Preißacker an Hand eindrucksvoller Abbildungen. Die Brustdrüse von virginellen Meerschweinchen kann durch Zufuhr von Follikelhormon im groben Drüsenaufbau zum Wachstum gebracht werden; Sekretion ist noch nicht erkennbar. Erst durch Gelbkörperhormonzufuhr werden die Drüsenläppchen selbst zur Sekretionsreife umgebaut, und Prolactin-Gaben bewirken dann den Umbau der sekretionsbereiten Brustdrüse in die sezernierende. Der Brustdrüseninhalt ist

noch keine fertige Milch, wandelt sich aber in solche durch physiologische Saugwirkung um. Auch beim Menschen, besonders bei mehrgebärenden Müttern, die früher keine oder wenig Milchbildung hatten, waren klinische Versuche mit Follikelhormon bis zum 7. Monat der Schwangerschaft, mit Gelbkörperhormon einige Wochen vor der Geburt und mit Prolactin nach der Geburt erfolgreich. — (Photogr. u. Forsch. 4, 8 [1943].) (9)

Über die Entwicklung neuer sulfogruppen-haltiger Mottenschutzmittel gibt P. Läger einen zusammenfassenden Überblick. Es wurden zunächst — unabhängig von dem damals der Konstitution nach nicht bekannten „Eulan neu“ der I. G. — die diesem ähnlichen farblosen Wollfarbstoffe der Triphenylmethan-Reihe „Typus I (Geigy)“ (durch Kondensation von Isatin-5-sulfosäure mit 2 Mol o- oder p-Chlor-phenol oder Chlor-m-kresol oder 2,4-Dichlor-phenol) und „Eriochromcyanin R (Geigy)“ hergestellt. Es zeigte sich, daß die Stellung der Sulfo-Gruppe von wesentlichem Einfluß auf das Ziehvermögen der Faser ist. Aus der Farbstoffchemie war bekannt, daß es sulfogruppen-haltige Cellulose-Farbstoffe gibt, die, auf Wolle sauer gefärbt, gute Wasch- und Walkechtheit geben. Der Wollfarbstoff Polarrot (Geigy) (I) ist z. B. ein „verkappter“ Cellulose-Farbstoff, der sich von dem Cellulose-Farbstoff Diaminscharlach B (I. G.) nur dadurch unterscheidet, daß er ein Phenoltosylester ist, statt eines Phenoläthyläthers; durch den Tosyl-Rest ist der Sauerstoff elektronegativer und hat besondere Affinität zur positiven Wollfaser. Der Cellulose-Charakter eines



Farbstoffs bleibt gewahrt, wenn man die Benzidin-Gruppe ersetzt durch Diamino-stilben, -diphenylharnstoff, -diphenylthioharnstoff, -benzoylarylamid oder -diphenyltriazine. Läßt man in derartigen Verbindungen die im Sichtbaren stark chromophor wirkenden Azo-Gruppen fort, so gelangt man zu Verbindungen, die, mit sulfo-haltigen Gruppen substituiert, z. T. ausgezeichnete Mottenschutzmittel sind, wie z. B. Mitin FF (Geigy) (II); es übte nichts von seiner Wirkung ein, nachdem es, zusammen mit Chromedelfarbstoffen auf lose Wolle gefärbt, den ganzen Fabrikationsgang des Militärtuchs einschl. Hammerwalke mitgemacht hatte. Zu einer andern Verbindungsgruppe gehören die sehr wirksamen Fraßgifte 4,4'-Dichlor-diphenylsulfid, 4,4'-Dichlor-diphenylsulfoxid und die 4,4'-Dichlor-diphenylsulfone, doch ist nur das Sulfid waschecht. Weitere Untersuchungen über Mercaptale bzw. Mercaptole führten zu der vorzüglich leuchtenden und hervorragend mottentötenden Verbindung III; ihre Oxydationsprodukte, in denen -S- in -SO- bzw. -SO₂- überführt war, verhielten sich mittelmäßig bzw. schlecht, offenbar, weil nur Verbindungen mit zweiwertigem S das notwendige gute Ziehvermögen aufweisen. — (Helv. chim. Acta 27, 71 [1944].) (10)

NEUE BÜCHER

Lehrbuch der chemischen Physik. II. Bd.: Makrozustände der Materie, 1. Teilbd.: Allgemeine Grundlagen, Gase. Von A. Fücken in Gem. mit K. Schäfer. 2. vollk. neu bearb. Aufl., 524 S., 65 Figuren. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1943. Pr. geb. RM. 29,—.

Das Buch ist in einen allgemeinen und einen speziellen Teil unterteilt, von denen der erste die 3 Kapitel: I. Grundlagen der Thermodynamik, II. Statische Theorie der Materie, III. Kinetische Theorie der Materie, und der zweite Teil das Kapitel: IV. Gase enthält. Das mehr als 300 Seiten umfassende Kapitel IV ist wieder untergegliedert in die Abschnitte: 1. Statische Eigenschaften der Gase, 2. kinetische Erscheinungen physikalischer Natur, 3. Chemische Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen.

Der Name Fücken bürgt dafür, daß das angegebene Gebiet in umfassender Weise und mathematisch exakt behandelt ist. Durch die ausführliche Darstellung und die Durchrechnung zahlreicher Beispiele wird das Verständnis auch schwieriger Dinge sehr erleichtert. Besonders erfreulich ist, daß das Gebiet der chemischen Kinetik, das im Gegensatz zu seiner großen Bedeutung häufig in den Lehrbüchern der Physikalischen Chemie ausgesprochen stiefmütterlich behandelt wird, hier, wenn naturgemäß auch nur in knapper, so doch in sehr gründlicher und umfassender Weise dargestellt wird.

¹⁾ Vgl. dazu E. Werle, „Das Schicksal der Hormone im Organismus“, diese Ztschr. 56, 305 [1943].