

Baustein, dann die Kette, die Fläche und zuletzt der räumliche Block betrachtet wird, daß die Kette als Wachstumselement besonders ausgezeichnet ist. Sie tritt in der Ätzezeichnung als Achse von Großkreisen auf, während sich eine Fläche immer nur an einem Pol findet. Das seitliche Herauswachsen von Flächen ist dadurch begründet, daß das seitliche Anlagern energetisch wesentlich günstiger ist als das Auflagern eines neuen Bausteins. — Zur Erläuterung von Gitterverknüpfungen an der Kugel wird die Frage des Aufwachsens eines Oxyds auf sein Metall behandelt.

H. JAGODZINSKI, Marburg: *Kooperative Fehlordnung in Kristallen.*

Zu den kooperativen Fehlordnungen gehören diejenigen fehlgeordneten Gitter, in denen die Konzentration der Fehlstellen so groß ist, daß ihre Wechselwirkungen untereinander nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Aus Berechnungen am eindimensionalen und der theoretischen Lösungsmöglichkeit für das 2- und 3-dimensionale Fehlordnungsmodell geht unmittelbar die enge Verknüpfung des röntgenographischen Beugungsproblems mit den Problemen der statistischen Thermodynamik hervor. Das Röntgenbild kann direkt Aussagen über die Zustandssumme des untersuchten Systems machen, auf die letzten Endes jede quantitative Theorie der Fehlordnung zurückgeht. — Die experimentelle Prüfung der theoretischen Ergebnisse zeigt bei einer Reihe eindimensional fehlgeordneter Kristalle (SiC, ZnS) ein anomales Verhalten, weil zur Deutung gewisser bei diesen Stoffen auftretender Ordnungszustände Wechselwirkungsenergien von enormer Reichweite (z. T. über 500 Å) eingeführt werden müßten. Eine Erklärung dieses Verhaltens wird durch die Trennung des Konfigurationsanteils vom kinetischen Anteil der Zustandssumme versucht.

R. HOSEMANN, Berlin: *Der statistische Charakter der Feinstruktur hochmolekularer Stoffe.*

Da die meisten Hochmolekularen räumlich-geometrisch zwischen kristallin und flüssig stehen, ist die Aufklärung ihrer Röntgendiagramme nach den klassischen Interferenztheorien meist nicht möglich. Eine umfassendere Betrachtungsweise ergibt sich mittels des Faltungstheorems der Fourier-Transformation und führt dazu, die Streumplitude endlicher Streukörper beliebiger Gestalt durch einen von der äußeren Gestalt und

einen von der inneren Struktur abhängigen Anteil auszudrücken. Dadurch wird auch in komplizierteren Fällen eine Analyse der Feinstrukturparameter der Kristallform und der Gitterart ermöglicht. Zur Erläuterung wird die Analyse der Statistik der Makrozellen in Fibroinen, der parakristallinen Bereiche in Cellulose und die der kolloiden Phase einiger Sole und Gele diskutiert.

A. SMEKAL, Graz: Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen.

Neben der allgemeinen Definition, wonach Gläser durch Abkühlen ohne Kristallbildung erstarrte anorganische Schmelzprodukte sind, wird ihre allgemeinere Kennzeichnung als „polymere Stoffzustände mit fixierten unregelmäßigen Bausteinanordnungen“ hergeleitet. Die Stabilisierung solcher Zustände, bei denen wegen der Unregelmäßigkeit der Strukturen Schwankungen der Valenzabstände und -winkel möglich sein müssen, ist nur auf Stoffe mit gemischten chemischen Bindungsanteilen beschränkt. Die Natur dieser „Mischbindungsarten“ gestattet eine Einteilung der einfachen glasbildenden Stoffe in drei Gruppen: 1. anorganische Verbindungen (unpolar-polar), 2. Elemente (unpolar-metallisch bis unpolar-zwischenmolekular), 3. organische Verbindungen (unpolar-zwischenmolekular). — Vortr. behandelt ferner die Existenzbedingungen von Glaszuständen und schließlich deren Mikrostrukturen, die auf elastische Verspannungen des Gitters und Fremdstoff-Beimengungen zurückgeführt werden.

H. WITTE, Darmstadt: Einfluß von Brillouin-Zonen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Legierungen.

Die Legierungssysteme $\text{MgCu}_2/\text{MgZn}_2$ und $\text{MgNi}_2/\text{MgZn}_2$ wurden auf ihre magnetische Suszeptibilität und ihre Wasserstoff-Löslichkeit hin untersucht, um den Zusammenhang zwischen dem Zustand des Elektronengases und den Eigenschaften der Legierungen zu studieren. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sowohl die magnetischen Eigenschaften als auch die Wasserstoff-Löslichkeit in beiden Systemen mit der Auffüllung der Brillouin-Zonen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration zusammenhängen. Die beträchtlich größere Löslichkeit des Wasserstoffs im System Mg-Ni-Zn ist – ebenso wie die magnetischen Erscheinungen – auf das nicht aufgefüllte 3d-Band des Nickels zurückzuführen. D. [VB 309]

Rundschau

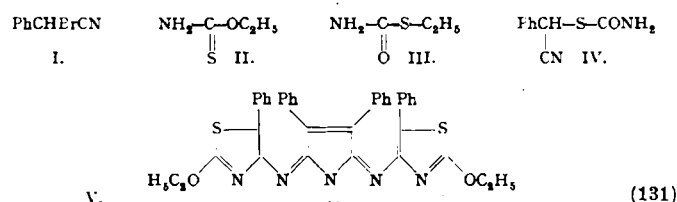
Die Affinität von Kationen zu Wofatit KS hat R. Wickold in empirischen, relativen Zahlen für 20 Kationen festgelegt. Dabei treten auffällige Differenzen zwischen Li^+ und K^+ und Na^+ sowie zwischen Zn^{2+} und Cd^{2+} auf. Die Sonderstellung des Cd^{2+} läßt sich durch Komplexbildung $\text{H}_2(\text{CdCl}_4)$ mit 0,5 n HCl als Eluiermittel deuten und ausnutzen, um Zn^{2+} von Cd^{2+} zu trennen, da das Cd^{2+} als komplexes Anion die Säule passiert. Auch Li^+ , Na^+ , K lassen sich in der Säule trennen: $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ mit 0,1 n HCl, $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ mit 0,05 n HCl, $\text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{Li}^+$ mit 0,1 n HCl. Die $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ -Trennung ist auch mit 0,1 n HClO_4 möglich. — (Z. Analyt. Chem. 132, 401/10 [1951]). — W. (170)

Polyelektrolyte zerfallen bei Auflösen in Polykationen und einfache Anionen. R. M. Fuoss und D. Edelson erhielten durch Zugabe von Butylbromid zu Polyvinylpyridin in Äthanol (95proz.) einen Polyelektrolyten, der als Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridinium-bromid aufzufassen ist und der teilweise in entspr. Polykationen und Br-Anionen zerfällt. Lösungen von Polyelektrolyten zeigen spez. Trübungen und andere optische Effekte, die vom Lösungsmittel abhängig sind. — (J. Polymer. Sci. 6, 767/74 [1951]). — W. (169)

Elne verteilungs-chromatographische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polypeptiden beruht darauf, daß Substitutions-Produkte der Peptide im Verteilungschromatogramm distinkte Banden zeigen, deren Zahl von der Anzahl substituierbarer Gruppen plus dem unveränderten Peptid abhängt, wenn nur so viel Reagens verwendet wird, daß nicht alle Gruppen vollständig substituiert werden. Es ist jedoch meist schwierig, die teilsubstituierten Peptide vollständig zu trennen. In der Verteilungs-Kurve befindet sich das am wenigsten substituierte Peptid dem unveränderten am nächsten und so fort. Das vollsubstituierte hat den niedrigsten K-Wert. Vorausgesetzt, daß das *Beersche* Gesetz befolgt wird, was genügend der Fall ist, erlaubt die Auswertung der Verteilungs-Kurve gravimetrisch und spektrophotometrisch eine Berechnung des Molekulargewichtes. Zur Kennzeichnung freier Amino-Gruppen werden die gelbgefärbten Dinitrophenyl-Derivate mit Dinitro-fluorbenzol (*Sanger*, *Biochemic. J.* 39, 507 [1945]) hergestellt und ihre Absorption bei 350 m μ gemessen. Enthält das Peptid zwei Amino-Gruppen, sind vier Maxima in der Verteilungskurve möglich, das unsubstituierte, zwei monosubstituierte und das disubstituierte Polypeptid, bei drei Amino-Gruppen erscheinen neben dem nicht veränderten Ausgangsmaterial zwei Serien sich überschneidender Banden und die scharfe des vollsubstituierten Peptids, diese jedoch nur in geringer Menge, wenn ein Unterschuß Reagens verwendet wurde. Mit dieser Methode wurde das Molekular-Gewicht des Gramicidin S zu 1300 bestimmt, es ist also ein Dekapeptid (MQ 1142), während die Röntgenanalyse und die quantitative Eiweißanalyse keinen Schluß zwischen dem Penta- und Dekapeptid zuließ, (*J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1887 [1951]). —J. (257)

Explosion bei der Verwendung von N-Halogenimiden zur Halogenierung organischer Verbindungen. Über eine Explosion mit tödlichem Ausgang bei der Chlorierung von Xylol mit 1,3-Dichlor-5,5-dimethyl-hydantoin berichtet *R. H. Martin*. Man muß sich stets bewußt sein, daß manche Reaktionen der N-halogenierten Imide auch in Abwesenheit von Peroxyd äußerst heftig verlaufen können, z. B. N-Chlor-succinimid + Benzylamin oder aliphatischen Alkoholen; N-Brom-succinimid + Hydrazinhydrat, Diallylsulfid, Anilin; 3-Nitro-N-brom-phthalimid + Tetrahydrofurfuryl-alkohol. Mit dem letzteren Reagens wird zuweilen eine plötzliche starke Brom-Entwicklung beobachtet. Mit Peroxyden muß selbstverständlich äußerst vorsichtig umgegangen werden. Besonders gefährlich ist das in *Org. Syntheses* 21, 432 [1941] empfohlene Umkristallisieren von Benzoylperoxyd aus Chloroform. Bei Verwendung dieser Reagentien sollte jede mögliche Vorsichtsmaßnahme beachtet und ergriffen werden und die Reaktionen sollten nur in dem unbedingt erforderlichen Maßstab ausgeführt werden. (*Nature* [London] 168, 32 [1951]). — Vor Jahren ereignete sich auch in einer chemischen Fabrik ein tödlicher Unfall beim Arbeiten mit Chlorharnstoff. — J. (186)

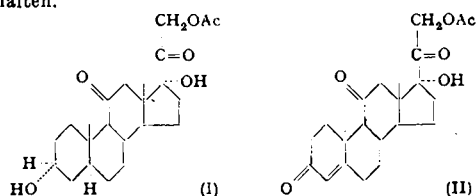
Die Reaktion zwischen α -Brombenzylcyanid (I) und Äthylthiocarbamat (II) untersuchten *W. Davies* und *J. A. Mac Laren*. In alkoholischer Lösung liefert (I) mit (II) das Äthylthiocarbamat (III), Diphenylmaleinsäuredinitril und etwas NH_4Br . In benzolischer Lösung entsteht aus (I) und (II) das α -Carbamyl-thiobenzylcyanid (IV) (Fp $105-106^\circ$, Ausbeute 56%). In Gegenwart von Na-acetat in benzolischer Lösung reagieren (I) und (II) zu 2,5-Di-(-2-äthoxy-5-phenyl-4-thiazolyl-imino)-3,4-diphenylpyrrolin (V) einem prächtigen roten Pigment, dessen Struktur durch Säureabbau bewiesen wird. Hydrolyse mit HBr in Essigsäure ergibt neben Äthyl- und Ammoniumbromid, Diphenylmaleinimid und 2,4-Dioxy-5-phenyl-thiazol letztere im Verhältnis 1:2. (*J. Chem. Soc. [London] 1951, 1434*). —C.



Die Entalkylierung von Benzol-Homologen geschieht nach *L. Berg, E. O. Kindschy, W. S. Reveal* und *H. A. Sauer* wirksam durch mit wasserfreiem HF aktiviertes Al_2O_3 , am günstigsten bei 500° und einer Raumgeschwindigkeit von 0,5 l/l. Benzol ist das Endprodukt der Entalkylierung von allen Verbindungen, die zwei oder mehr C-Atome in jeder Seitenkette

haben, während Toluol aus allen Aromaten entsteht, die nur ein C-Atom in irgendeiner Seitenkette besitzen. (Petroleum Process. 6, 107 [1951]). E. — (148)

Die Synthese des Cortisons, ausgehend von Reichsteins Verbindung D, gelang G. Rosenkranz, C. Djerassi und Mitarbb. Cortison hat die normale Konfiguration an C₆, d. h. Ring A und B in cis-Stellung. Die einzige bisher bekannte Synthese ging deshalb von den Gallensäuren aus. Eine weit reichlichere Quelle würden die pflanzlichen Sapogenine darstellen, die jedoch zur allo-Serie gehören, also Ring A und B in trans-Verknüpfung. Die Umwandlung eines allo-Steroids in Cortison ist deshalb primär wichtig. 3-Keto-Steroide lassen sich in Δ^4 -3-Ketone überführen nach einer Methode, die folgende Schritte umfaßt: Dibromierung zum 2,4-Dibrom-Derivat, Behandlung des letzteren mit Natriumjodid in Aceton zum 2-Jodo- Δ^4 -3-keton und Jod-Abspaltung mit Chromochlorid, Kollidin oder Zink. Die Synthese des allo-Pregnan-3 β ,17 α ,21-triol-11,20-dion-21-acetats (I) (Reichsteins Verbindung D-Acetat), Fp. 235/37°, $[\alpha]_D^{20} + 66^\circ$, gelang aus allo-Pregnan-11,20-dion-3 β -ol, das wiederum aus pflanzlichen Steroidsaponinen zugänglich ist. Wird (I) der oben geschilderten Reaktionsfolge unterworfen, erhält man Δ^4 -Pregnan-3,11,20-trion-17 α , 21-diol-21-acetat (II) (Cortison-Acetat), Fp. 236/38°, $[\alpha]_D^{20} 181^\circ$, identisch im Ultraviolett- und Infrarotspektrum mit authentischem Material. Die Ausbeuten sind mäßig, aber damit ist ein klarer Weg gegeben, um Cortison und andere Neben-Nieren-Hormone aus pflanzlichen allo-Steroiden zu erhalten.

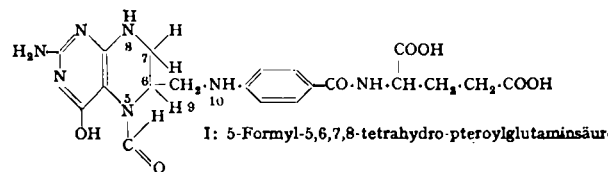


(Nature [London] 168, 28 [1951]). —J.

(189)

Eine Farbreaktion zur Unterscheidung von Adrenalin und Noradrenalin in Papierchromatogrammen geben A. J. Glazko und W. A. Dill an. Die mit Phenol/Wasser in HCl-Atmosphäre entwickelten Chromatogramme nach der Rundfiltertechnik von Rutgers (Analyst 75, 37 [1950]), wurden mit einer frisch bereiteten Lösung von 0,5 g α -Naphthochinon-4-sulfonsäure in 100 ml Borat-Puffer, pH 8,9 besprengt. Mit diesem Reagens gibt Noradrenalin einen intensiv blauen Fleck binnen 15–30 min, Adrenalin eine rosa, Dioxy-phenylalanin eine gelbe Farbreaktion. Dies ist besonders wertvoll, weil Noradrenalin und DOPA sehr ähnliche RF-Werte haben. (Nature [London] 168, 32 [1951]). —J. (187)

Als Konstitutionsformel der Folininsäure F-8 (synth. Leuconostoc citrovorum-Faktor) wird von May, Ravel, Bardos, Sutherland und Shive, sowie von Pohland, Flynn, Jones und Shive Formel I vorgeschlagen:



Dafür sprechen folgende Gründe: I entsteht nicht direkt aus 10-Formylfolinsäure durch Hydrierung, oder aus hydrierter Folininsäure durch Formylierung, sondern erst durch anschließende Behandlung mit mildem Alkali oder durch Autoklavieren bei 120°. I läßt sich nochmals formylieren, zu einer Diformyl-Verbindung. Während Folininsäure gegen schwaches Alkali und Säure empfindlich ist, erweist sich I als stabil gegen Alkali, instabil gegen Säure erst unterhalb von pH = 3. Unter Aufnahme von 1 Mol Säure (pH = 2) entsteht, indem die Formylgruppe eine Brücke zwischen N₅ und N₁₀ schlägt, ein Imidazoliumsalz, das sich weiter durch Luft (pH = 2) langsam zu 10-Formylfolinsäure oxydiert und aufspaltet. Amer. Chem. Soc. 119. Meeting [1951] Abstr. 5C, 18 M). —Mö. (112)

Literatur

Metallurgy in Antiquity, A Notebook for Archaeologists and Technologists, von J. R. Forbes. J. E. Brill, Leiden, 1950. 489 S., 98 Abb., Gld. 19. —.

Verf. weist zunächst auf die Zusammenhänge hin, die zwischen der Entwicklung der Kulturen des Altertums und der Metallgewinnung bestehen und wie sie in der Archäologie durch die Bezeichnung Bronze-, Kupfer-, Eisenzeitalter bereits Ausdruck finden. Dabei trifft die Bezeichnung Bronze-, Kupfer-, Eisenzeitalter nur auf den nahen Osten und das antike Europa zu. In Afrika folgt das Bronzezeitalter dem Eisen nach. Mit Hilfe von schematischen Skizzen und Zeittafeln werden die Zusammenhänge zwischen der Entwicklung der Zivilisation und der Metallgewinnung verständlich gemacht. Ein besonderes Kapitel ist der sozialen Stellung des Schmiedes im Altertum gewidmet. Verf. sieht als Wiege der Metallgewinnung die Gebiete des nahen Ostens an. In geschlossenen Kapiteln werden die einzelnen Metalle Gold, Silber und Blei; Zinn, Zink bzw. Messing, Kupfer und Eisen behandelt. Beschrieben werden Fundorte, Gewinnung und Verarbeitung. Besonders interessant sind die Karten mit den antiken Fundorten. Jedem Kapitel ist ein Literaturverzeichnis beigegeben, in dem wohl alles zusammengetragen wurde, was in der internationalen archäologischen Literatur über Metalle zu finden war. Allein schon diese Zusammenstellung dürfte dem Buch einen bleibenden Wert geben. Zur Illustration der antiken Metallgewinnung werden eine Reihe von Bildern aus Agricola „de re Metallica“ gebracht. Jeder, der sich für die Geschichte der Metalle interessiert, dürfte das gut ausgestattete und auf vorzüglichem Papier gedruckte Buch mit Vergnügen lesen, denn trotz der Fülle von archäologischem Material ist es interessant und geistreich geschrieben. E. Thielor [NB 437]

Anorganische Chemie in Frage und Antwort, von E. Thilo. 2. Aufl. 1950. J. A. Barth, Leipzig. 124 S., 3 Abb., brosch. DM 4. —.

Die kurzgefaßte Darstellung der anorganischen Chemie erscheint nach wenigen Jahren in zweiter Auflage¹⁾, sie hat sich also gut eingeführt. In der neuen Auflage sind einige Verbesserungen, aber keine wesentlichen Änderungen vorgenommen worden. Wer daran interessiert ist, sich über das Wichtigste der anorganischen Grundvorlesung zu orientieren, wird mit Erfolg zu dem kleinen Büchlein greifen. R. Juza [NB 439]

Chemical Architecture, herausg. von R. E. Burk und Oliver Grummit. Band 5 der „Frontiers in Chemistry“. Interscience publishers. New York 1948. 202 S., zahlr. Abb., \$ 4.50.

Die in dem vorliegenden Buch zusammengefaßten 6 Aufsätze sind, wie auch die früheren Bände der Reihe „Frontiers in Chemistry“, hervorgegangen aus Vorträgen, in denen hervorragende Wissenschaftler aus Chemie und verwandten Gebieten als „Eintagsprofessoren“ Gelegenheit haben sollten, eine Übersicht über ihre Arbeit zu geben. In diesem Band 5 sind die folgenden Themen behandelt: Application of Molecular Geometry in the Field of Reaction Mechanisms, von Hugh S. Taylor; Dipole Moment, Resonance and Molecular Structure, von Ch. P. Smyth; Structure of Coordination Compounds, von W. C. Fernelius; X-Ray Studies of Randomness in Various Materials, von B. E. Warren; Light Scattering

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 311 [1949].

in Polymer Solutions von H. Mark und The Nature of Inorganic Gels, von M. W. Tamele.

Die einzelnen Aufsätze sind entsprechend ihrem Ursprung sehr verschieden angelegt. Irgend eine systematische Übersicht über den im Buchtitel genannten Gegenstand wird nicht vermittelt und soll nicht vermittelt werden. Dagegen erhält man einen Einblick in Arbeit und Auffassung der einzelnen Verfasser. K. L. Wolf [NB 443]

Synthetische Methoden der Organischen Chemie, von W. Theilheimer. Repertorium Bd. 4. Verlag S. Karger, Basel u. New York. 3. Aufl. 1950. 360 S., Sfr. 37. —.

Der vorliegende Band setzt das begonnene Werk¹⁾ konsequent fort: aus den Jahren 1947–48 werden synthetische Methoden in knappen Worten referiert. Die sinnvolle Ordnung eines solchen heterogenen Stoffes ist stets problematisch. Der Verf. benutzt hier wieder zur Stoffanordnung den ganz allgem. Gesichtspunkt der Herstellung einer bestimmten Bindung. Die strenge Durchführung dieses Prinzips ermöglicht deshalb für geplante Reaktionswege eine gute Orientierung. Nachteilig wirkt sich aus, daß man infolge des Systems so unterschiedliche Reaktionstypen wie (z. B. S. 246) Mannich-Reaktion, Kondensation zu Acridinen und Zimtsäure-Synthese unmittelbar nebeneinander referiert findet. Hier hilft das ziemlich ausführliche Sachregister weiter, auf das sich viele Leser hauptsächlich stützen werden.

Der Wert dieser vorzüglich gedruckten und ausgestatteten Buchreihe liegt im Vorhaben selbst begründet: die Erfassung moderner synthetischer Methoden. S. Hünig [NB 434]

Biologische Brennerlei-Betriebskontrolle, von L. Macher. Verlag Hans Carl, Nürnberg, 1950. 432 S., 22 Abb., kart. DM 13.80, geb. DM 15.50.

Das Buch gibt den Brennerleitern eine gründliche und umfassende Anleitung zur gärungsbakteriologischen Untersuchung zur Betriebskontrolle in den einzelnen Abschnitten der Erzeugung von Alkohol in den Brennereien. Die mikrobiologische Betriebskontrolle soll vorbeugend ausgeübt werden. D. h. durch regelmäßig unternommene Versuche soll der Betriebsgang auch bei scheinbar gutem Gärverlauf dauernd überprüft werden, um nachzuweisen, ob und wo eine Infektion die Erzeugung bedroht und wie diese rechtzeitig zu beseitigen ist.

Besonderes Gewicht legte der Verfasser auf die Ausarbeitung einfacher Untersuchungsmethoden, die auch in den Betriebslaboratorien jederzeit durchführbar sind und es dem Betriebsleiter ermöglichen, die Ursachen gewisser Störungen zu erkennen und diese mit Hilfe der auf Grund der mykologischen Analyse ergriffenen Gegenmaßnahmen zu beseitigen.

Ein für die praktischen Betriebe sehr wichtiges Kapitel befaßt sich mit den Infektionsquellen bei der Malzbereitung, der Hefebereitung, der Verzuckerung und Vergärung der Maischen, die oft durch Störung des Gärverlaufes und damit verbundener schlechter Alkohol-Ausbeute auftreten. Die Behebungsmöglichkeiten und die Beseitigung der Infektionen sind sehr eingehend und verständlich behandelt, so daß auch in diese schwierigen Gebiete eine gute Einführung gegeben ist.

Rüdiger [NB 413]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 35 [1950].