

Vorstellung vereinbar mit dem Viscositäts- und Diffusionsverhalten der Lösungen? Viscositätsmessungen bei verschiedenem p_{H} kennzeichnen die Kieselsäure als Polyelektrolyt. Die zur Zurückdrängung der Dissoziation bei tiefem p_{H} gemessenen Viscositäten in Abhängigkeit von der Konzentration zeigen den normalen Verlauf ungeladener Teilchen und lassen keine gegenseitige Störung der einzelnen Kolloidpartikel erkennen. Da $\eta_{\text{w}}/\eta_{\text{o}}$ immer über 2,5 liegt und mit dem Altern des Soles zunimmt, ist eine kugelförmige Gestalt nicht möglich. Legt man dieser Kieselsäure das aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erwartende Modell eines abgeplatteten Rotationsellipsoides zugrunde, so folgt aus der bei einem jungen Sol gemessenen Viscositätszahl $\eta_{\text{w}}/\eta_{\text{o}}$ $\text{C} \rightarrow 0 = [\eta] = 10.8$ ein Achsenverhältnis $p = \frac{1}{30}$ ¹⁴⁾. Da die berechnete Dicke eines Kristalls der *cis*-Säure 4,46 Å beträgt, so ist sein Radius $a = 67$ Å. Unabhängig davon kann a aus der zu $6,0 \cdot 10^7$

¹⁴⁾ W. Kuhn, H. Kuhn u. P. Buchner, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 25, 1 [1951].

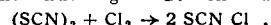
$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ gemessenen Diffusionskonstante berechnet werden. Man erhält für $a = 56$ Å. Voraussetzung der Berechnungen ist eine ungefähr gleiche Größe der einzelnen Solteilchen. Erstaunlicherweise folgt aus Sedimentationsmessungen, daß tatsächlich kaum Unterschiede in der Teilchengröße vorhanden sind. Legt man den Berechnungen andere Modelle zugrunde, so lassen sich dieselben nicht mit den experimentell bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften vereinen. Die Untersuchungen werden mit verfeinerten Methoden fortgesetzt.

Das Graham-Sol der Vortr. enthält demnach mit sehr großer Wahrscheinlichkeit eine *cis*-Kieselsäure der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in Form einzelner, voneinander unabhängiger, zweidimensionaler Kristalle von ungefähr gleicher Größe. Diese Ergebnisse bedeuten eine saubere Grundlage für eine Chemie und Physik zweidimensionaler Strukturen.

Die Diffusions- und Sedimentationsmessungen wurden dank des freundlichen Entgegenkommens von Prof. Schultze in den Behringwerken-Marburg ausgeführt. [VB 19]

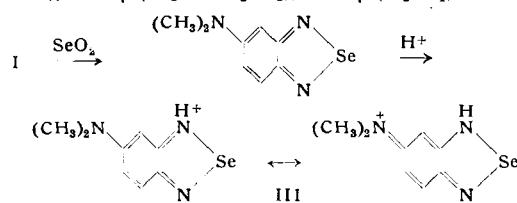
Rundschau

Die Eigenschaften von Rhodanchlorid-Lösungen untersuchten A. B. Angus, R. G. R. Bacon und R. S. Irwin. Lösungen von SCNCl werden durch Behandeln von Rhodan-Lösung mit einer äquimolekularen Menge gelösten oder gasförmigen Chlors erhalten. Man beobachtet eine Änderung im Geruch und in der Farbe:



Die Verbindung addiert sich rasch an Olefine, wobei aus Äthylen und Cyclohexen das 2-Chloralkylrhodanid in hoher Ausbeute entsteht. Mit geeigneten reaktionsfähigen aromatischen Verbindungen entstehen Arylthiocyanate (gute Ausbeuten) und HCl . Die Eigenschaften der Verbindung sprechen für die polarisierte Struktur $\delta^- \delta^+$ $\text{Cl}-\text{SCN}$ mit einer zwischen Cl_2 und $(\text{SCN})_2$ liegenden Reaktionsfähigkeit. Nach kryoskopischen Messungen ist die Verbindung in frischen Lösungen monomer. (J. chem. Soc. [London] 1958, 774, 778). — Ma. (Rd 79)

Eine neue Farbreaktion auf Selen gibt E. Sawicki an. Se, Selenide, Selenite und Selenate sind leicht in selenige Säure überführbar. Diese reagiert mit 4-Dimethylamino-1,2-phenylen-diamin-hydrochlorid (I) und 4-Methylthio-1,2-phenylen-diamin-hydrochlorid (II) leicht unter Bildung roter bzw. blauvioletter Lösungen von Piaselenolen. 5-Dimethylamino-piaselenol (III) (aus I): 449 $\text{m}\mu$ (Alkohol), 503 $\text{m}\mu$ (n HCl); 5-Methyl-thiopiaselenol (aus II): 390 $\text{m}\mu$ (Alkohol), 448 $\text{m}\mu$ (50 proz. H_2SO_4), 572 $\text{m}\mu$ (H_2SO_4). Die Reaktion



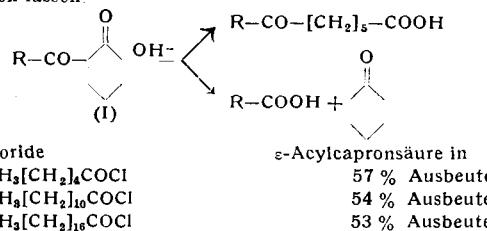
wird durch Zusammengießen der alkoholischen oder wässrigen Testlösung mit 0,5 proz. wässriger Reagenzlösung und Abdampfen nach 5 min zur Trockene vorgenommen. Nachweisgrenze: 0,05 γ Se, Konzentrationsgrenze: 1:4000000. (Analytic. Chem. 29, 1376 [1957]). — Ma. (Rd 911)

Die Kristallstruktur von Schwefelsäure-Monohydrat bestimmte P. Bourre-Maladiere. Es gehört dem monoklinen System an. Die Symmetriegruppe ist P_{2_1}/a (C_{2h}^5); $a = 8,16$ Å; $b = 6,98$ Å; $c = 6,96$ Å; $\beta = 105^\circ 45'$. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle; ber. Dichte 2,02. Die interatomigen Abstände sind im SO_4 -Tetraeder: $\text{SO}_{(1)} 1,43$; $\text{SO}_{(2)} 1,51$; $\text{SO}_{(3)} 1,40$; $\text{SO}_{(4)} 1,50$ Å. Zwischen den O-Atomen bestehen H-Brückenbindungen. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 246, 1063 [1958]). — Ma. (Rd 80)

Graphit-Einschlußverbindungen als Polymerisationskatalysatoren untersuchten H. Podall, W. E. Foster und A. P. Giraitis. Kalium-Graphit, KC_8 , ein bronzenfarbenes, an der Luft verglühendes Pulver, katalysiert bei 180–200 °C und Anfangsdrücken von 50–65 atm in Lösungsmitteln wie Heptan oder Isooctan die Polymerisation von Äthylen. Die Polymerisationsprodukte umfassen einen großen Bereich. Es entstehen niedrigsiedende flüssige Verbindungen, vorwiegend C_2 – C_{14} -Olefine, bis hochschmelzende feste Produkte. Die gebildeten Olefine besitzen auf Grund der IR-Spektren anscheinend allgemein *trans*-Struktur. Die Ausbeu-

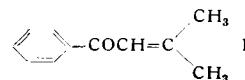
ten nehmen (bis zu einem bestimmten Werte) mit steigender KC_8 -Menge zu. K/KCl katalysiert die Polymerisation ebenfalls, jedoch mit schlechterer Ausbeute ($\frac{1}{3}$) und ohne Bildung fester Polymerer. (J. org. Chemistry 23, 82 [1958]). — Ma. (Rd 62)

Kettenverlängerungen von Carbonsäuren um 6 C-Atome gelangen S. Hünig, E. Lücke und E. Benzing. Durch Acylierung von 1-Morpholinocyclohexen-(1) mit aliphatischen Carbonsäurechloriden, Hydrolyse der Reaktionsprodukte zu 2-Acyl-cyclohexanonen (I) und deren Säurespaltung durch Kochen mit konz. KOH entstehen zu 55 % ϵ -Acyl-capronsäuren, welche sich zu Fettsäuren reduzieren lassen.



Die Säurespaltung der 2-Acyl-cyclohexanone liefert halbfeste Salzmassen, die nach Verdünnen mit Diaethyenglykol nach der Methode von Wolf-Kishner reduziert werden. (Chem. Ber. 91, 129 [1958]). — Ost. (Rd 71)

Die Einführung der Isobutenyl-Gruppe mittels eines C_2 -Olefins gelang T. Matsumoto, K. Hata und T. Nishida durch Friedel-Craftsche Reaktion von Äthylen mit Benzoylchlorid. In Gegenwart eines AlCl_3 -Überschusses entstand beim Durchleiten von Äthylen (Tetrachloräthan, 0–5 °C, 20 h) eine gesättigte Cl-haltige Verbindung (Kp_4 120 °C) die durch Alkali-Behandlung oder nochmäßige Destillation eine ungesättigte Verbindung I gab, die mit Seneciophenon identisch war; Kp_4 102–104 °C; 2,4-Dinitrophe-

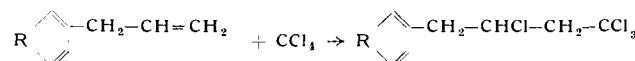


nylhydrazon, Fp 180–181 °C. Eine derartige Einführung der Isobutenyl-Gruppe war bisher unbekannt. (J. org. Chemistry 23, 106 [1958]). — Ma. (Rd 61)

Ein Vitamin B_{12} als Wuchsstoff benötigender Schimmelpilz wurde erstmals in dem obligat marinen Phycomyceten *Thraustochytrium globosum* von E. J. Adair und H. S. Vishniac entdeckt. Dies ist für die „vergleichende Biochemie“ von großem Interesse, da somit in dieser Hinsicht die Schimmelpilze in diejenigen Gruppe von Organismen (Bakterien, Algen, Tiere) eingeht werden müssen, für die Vitamin B_{12} ein „essential metabolite“ ist, und nicht den höheren Pflanzen vergleichbar sind, die aller Wahrscheinlichkeit nach weder Vitamin B_{12} benötigen, noch synthetisieren¹⁾. Der Schimmelpilz gedeiht in einem Medium aus Mineralsalzen, Spuren-Elementen, Glutaminsäure, Lysin und Glucose bei einem optimalen p_{H} von etwa 7,5 und benötigt als zweiten Wuchsstoff noch Aneurin ($\sim 10^{-7}$ g/cm³). Das quantitative Bedürfnis an Vitamin B_{12} liegt bei $\sim 10^{-10}$ g/cm³. (Science [Washington] 127, 147 [1958]). — Mö. (Rd 86)

¹⁾ J. E. Ford u. S. H. Hutner, Vitamins and Hormones 13, 101 [1955].

Die Addition von Tetrachlorkohlenstoff an Allylbenzol-Verbindungen wurde von *R. Quelet* und *Raymonde Durand-Dran* untersucht. Die Reaktion gelingt nur bei Anwendung von Diacetylperoxyd, während Benzoylperoxyd als Katalysator bzw. UV-Licht



versagen. Man erhält die besten Ausbeuten, wenn man die Mischung der Komponenten unter starkem Rühren 14 h unter Rückfluß kocht. Aus Allylbenzol und CCl_4 wurde eine im Hochvakuum destillierbare viscose Flüssigkeit erhalten: 4-Phenyl-1.1.1.3-tetrachlorbutan (25 % Ausbeute). Behandeln mit 4 n alkoholischer K_2CO_3 -Lösung gab in guter Ausbeute (80 %) 4-Phenyl-1.1-dichlorbutadien, das sich mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Glykol zur 4-Phenyl-buten-3-carbonsäure hydrolysiert. Die Reaktion wurde auch an Allyltoluolen und Estragol studiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 246, 774 [1958]). — Ost. (Rd 78)

Die Bildung von Immun-Antikörpern durch Lymphgewebe in vitro untersuchten *A. B. Stavitsky* und *Benjamin Wolf*. Kaninchen wurden zweimal mit Diphtherie-Toxoid injiziert, am dritten Tag nach der zweiten Injektion wurden Lymphknoten aus den Tieren entfernt und in einem aminosäure-haltigen Medium inkubiert. Innerhalb von 24 h entstanden durchschnittlich 400 μg Antikörper (= γ -Globulin)/1 g Lymphgewebe. Die Synthese läuft sich durch Analoga natürlicher Aminosäuren reversibel hemmen. Mit ^{35}S -Methionin wurde gezeigt, daß die Antikörper nicht aus zelleigenen Proteinen, sondern aus den Aminosäuren des Kulturmediums gebildet werden. Bisher war eine vollständige Proteinsynthese in

vitro nur mit Leberschnitten erhalten worden. (Biochim. Biophys. Acta 27, 4 [1958]). — Hg. (Rd 76)

Die Auf trennung kristallisierten Diphtherie-Toxins in zwei Haupt- und viele Neben-Komponenten gelang *M. D. und E. Poulik* durch Elektrophorese in Stärke-Gel mit einem diskontinuierlichen System von Puffern („tris“/Citrat im Stärke-Gel und Bor säure/NaOH in den Elektroden-Gefäßen). Daß hochgereinigtes Diphtherie-Toxin trotz einheitlichen Verhaltens bei der Papier-elektrophorese eine hoch-komplexe Mischung von Proteinen ist, war schon durch „Antigen-Antikörper-Diffusion“ in Gelatine gezeigt worden¹⁾. Es ergab sich nun, daß die eine der beiden Haupt-Komponenten bei Meerschweinchen (intradermale Injektion) 100 bis 1000 mal giftiger ist als die zweite, mithin den eigentlich letalen „Faktor“ des Toxins darstellt. Allerdings sind diese beiden Haupt-Komponenten immer noch nicht einheitlich, denn durch „Immuno-Elektrophorese“ in Stärke-Gel²⁾ ließen sich bei jeder mindestens zwei, vielleicht sogar vier „Flockungslinien“ erkennen. (Nature [London] 181, 354 [1958]). — Mö. (Rd 85)

Zwei Farbreaktionen zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Tetrosen beschreiben *Z. und M. R. Dische*. Man setzt einmal die Tetrose mit Fructose und Schwefelsäure um, wobei sich eine Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 438 μm bildet. Bei der zweiten Reaktion fügt man anschließend noch etwas Cystein hinzu, wodurch das Absorptionsmaximum nach 458 μm verschoben wird. Beide Absorptionskurven sind für Tetrosen spezifisch. (Biochim. Biophys. Acta 27, 184 [1958]). — Hg. (Rd 77)

¹⁾ *C. G. Pope, M. F. Stevens, E. A. Caspary u. E. L. Fenton*, Brit. J. exp. Pathol. 32, 246 [1951].
²⁾ *M. D. Poulik*, Nature [London] 180, 1477 [1957].

Literatur

Das Verhalten der direktziehenden Farbstoffe gegen tierische Fasern, Cellulose- und Kunstspinnfasern, von *H. Gerstner*. Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Faserstoff-Forschung und Textiltechnik, Nr. 7, herausgeg. v. Prof. *Correns* und Prof. *W. Frenzel*. Akademie-Verlag, Berlin 1957. 1. Aufl., 300 S., 54 Abb., 82 Tab., geb. DM 28.—.

Dieses Buch bringt eine wünschenswerte Zusammenfassung der Veröffentlichungen der letzten fünfzig Jahre über Grundlagenforschung auf dem Gebiete der Färbertheorie. Es wird zunächst ausführlich das Verhalten von kationischen und anionischen Farbstoffen gegenüber Protein-Fasern geklärt. Ferner werden die Färbevorgänge bei Proteinkunstspinnfasern und vollsynthetischen Fasern behandelt und ein umfangreiches Kapitel befaßt sich mit dem Problem der substantiven Färbung auf Cellulose-Fasern. Das Werk vermittelt einen weitgefaßten Überblick über die entsprechende und ältere Literatur. Es gibt dem Studierenden eine gute Basis für weitere Forschungsarbeiten und dem Fachmann wertvolle Hinweise zur Klärung von Fragen, die die Färbercritechnik betreffen. *L. Nüssler* [NB 373]

Instrumental Analysis, von *P. Delahay*. The Macmillan Company, New York 1957. 1. Aufl., XI, 384 S., 137 Abb., XXIV Tab., geb. \$ 7.90.

In 13 Kapiteln gibt der Verfasser eine Einführung in physikalisch-analytischen Bestimmungsmethoden und in die Arbeitsweise ihrer Geräte. Die ersten sechs Kapitel behandeln die elektrochemischen Methoden; nach einer Einführung in die Grundlagen der Elektrochemie werden die Potentiometrie, die Polarographie, die elektrolytisch gravimetrischen Methoden, die amperometrischen, coulometrischen und konduktometrischen Titrationsverfahren sowie die Hochfrequenz-Titration geschildert. Die weiteren Kapitel des Buches sind den optischen Verfahren, der Emissionspektroskopie, der Absorptionsspektrometrie und Filterphotometrie, der Fluorimetrie, Turbidimetrie und Nephelometrie sowie der Raman-Spektroskopie gewidmet. Es folgen dann noch drei Abschnitte über die Röntgenmethoden, Absorptions-, Streuungs- und Fluoreszenz-Röntgenspektroskopie, über die Massenspektroskopie und über analytische Methoden mit radioaktiven Indikatoren. Das Schlußkapitel gibt ausgewählte praktische Beispiele, die in den einzelnen Kapiteln gegebene Einführung zu den geschilderten Methoden vertiefen sollen.

Die physikalisch-analytischen Trennmethoden hat der Autor nicht mit behandelt, sondern nur eine gedrängte Übersicht der Bestimmungsmethoden gegeben, die mit physikalischen Geräten möglich sind. Die einzelnen Kapitel sind teilweise etwas knapp geschrieben, so daß zur Vertiefung der behandelten Methoden ausführliche Werke oder die Spezialliteratur herangezogen werden müssen, die für jedes Kapitel in einer Übersicht gut zusammen-

gestellt wurden. Im besonderen sind die elektrochemischen Methoden, die der Autor vor einigen Jahren in einer besonderen Monographie (New Instrumental Methods in Electrochemistry, 1954) behandelte, sehr klar und auch weit ausführlicher dargelegt, als alle übrigen Methoden, für die diese Darstellung nur als Einführung gewertet werden kann. Wertvoll sind die kritischen Bemerkungen über eine zweckmäßige Anwendung der verschiedenen physikalischen Verfahren für analytische Aufgaben.

H. Kienitz [NB 397]

The Physical Chemistry of Dyeing, von *Th. Vickersstaff*. Oliver & Boyd Ltd., London-Edinburgh 1954. 2. Aufl., VIII, 514 S., 136 Abb., geb. £ 2.2.0.

Die zweite Auflage ist gegenüber der ersten¹⁾ um 100 Seiten und 11 Bilder erweitert. Es sind zwei neue Kapitel über Färben in der Küpe und über Färben der neuartigen synthetischen Fasern aufgenommen worden. Der Abschnitt über die Kinetik der Färbevorgänge wurde weitgehend neu geschrieben und die anderen Kapitel nach der neueren Literatur ergänzt. Beim Färben von Cellulose in der Küpe werden die fünf Stufen des Prozesses, nämlich Dispergieren, Reduktion, Adsorption, Reoxydation und Seifen, der Reihe nach besprochen unter besonderer Berücksichtigung der Reduktionspotentiale und der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Affinität. Im letzten Kapitel wird das Färben von Polyterephthalsäureester-, Polyacrylnitril- und Polyvinylchlorid-Fasern behandelt. Von interessanten Ergänzungen seien die Anwendung der Lichtstreuungsmessung zur Bestimmung des Aggregationsgrades substantiver Farbstoffe und die Diskussion eines Modells für die Diffusion solcher Farbstoffe innerhalb der Cellulose-Faser hervorgehoben.

Auch die zweite Auflage zeigt das Streben des Autors nach klaren Vorstellungen und seine eindringliche Art der Darstellung. Alles, was lobend über die erste Auflage gesagt wurde, kann uneingeschränkt aufrecht erhalten werden. *M. Pestemer* [NB 386]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 227 [1951].

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres vom jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975

Fernschreiber 04-61855 Foerst Heidelberg.
© Verlag Chemie, GmbH. 1958. Printed in Germany.
Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. — Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderer Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm or any other means, without written permission from the publishers.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. *F. Boschke*, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: *W. Thiel*, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer *Eduard Kreuzhage*), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh — Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg