

Für die Gas-Chromatographie von Steroiden fanden W. J. A. Van den Heuvel, E. O. A. Haasli und E. C. Horning in einem fluorierten Alkylsilicon (QF 1 der Dow Corning Corp., USA) (I) eine wirkungsvolle flüssige Phase. I wirkt stark polar gegenüber CH_2 -Ketten und bewirkt größere Retentionszeiten für sauerstoff-haltige Gruppen in der Folge Äther < Hydroxyle < Ester < Ketone. I wird in rd. 1 % der Füllmasse angewandt und erlaubt die Trennung von Cholestanol und Cholestenol. Bei 202 °C Säulentemperatur wurden damit u. a. 5 α -Pregnan-3 β ,20 β -diol, 5 α -Pregnan-3 β ,20 α -diol, 5 α -Pregnan-3 β -ol-20-on, 5 α -Pregnan-20 β -ol-3-on und 5 α -Pregnan-3,20-dion voneinander getrennt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1513 [1961]). —Se. (Rd 738)

Die Reaktion von Säurehydraziden mit Sulfaminsäure beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen auf dem Wasserbad führt nicht zu den erwarteten Hydrazid-N-sulfosäuren, sondern, wie Y. Takata, T. Matsuda und K. Yokota fanden, zu N,N'-Diacylhydraziden, neben Hydrazinsulfat und NH_3 . Die Ausbeuten von N,N'-Dibenzoyl- und N,N'-Diisonicotinoyl-hydrazin aus den entspr. Säurehydraziden sind nur gering, während Fettsäurehydrazide mit sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden können. Es wurden folgende neue Verbindungen dargestellt: N,N'-Dioctanoyl- (Fp 154,5 °C), -Didecanoyl- (Fp 152 °C), -Didodecanoyl- (Fp 150 °C), -Ditridecanoyl- (Fp 148 °C) und -Ditetradecanoyl-hydrazin (Fp 147 °C). (J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 82, 376 [1961]). —De. (Rd 789)

N,N'-Dinitro-N,N'-dimethyl-harnstoff, einen kräftigen Sprengstoff, haben K. Shiino und S. Oinuma durch Nitrierung von N,N'-Dimethylharnstoff mit 99,3-proz. Salpetersäure und Essigsäureanhydrid bei 5 °C dargestellt. Nach dem Eingießen in Eiswasser konnte das Produkt mit Äther extrahiert werden. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb eine schwach gelbe Flüssigkeit (82 % Ausbeute). Gereinigter Dinitro-dimethylharnstoff ist bei Raumtemperatur eine farblose, spezifisch schwere Flüssigkeit. Bei der Hydrolyse entstehen Methylnitramin und CO_2 . Ein Gemisch aus Dinitro-dimethylharnstoff und Nitrocellulose dient als plastischer Sprengstoff. (Rep. Governm. chem. ind. Res. Inst., Tokyo 56, Nr. 2. S. 30 [1961]). —Hg. (Rd 757)

Einen Chlorophyll-Komplex, der möglicherweise das seit langem gesuchte Bindeglied zwischen Licht und chemischen Reaktionen bei der pflanzlichen Photosynthese bildet, konnte B. Kok aus Chloroplasten anreichern. Entfernt man aus Chloroplasten alles wasser- und hexan-lösliche Material sowie 85 % des Chlorophylls, so bleibt ein partikuläres Präparat übrig, dessen Absorption bei 698 m μ abnimmt, wenn man es belichtet oder mit Eisen(III)-cyanid oxydiert. Die durch Belichtung hervorgerufene Änderung des Spektrums ist im Dunkeln reversibel, die Oxydation mit Eisen(III)-cyanid läßt sich mit Eisen(II)-cyanid rückgängig machen. An Hand der Änderung des Spektrums ließ sich mit Fe(III)-cyanid/Fe(II)-cyanid-Gemischen das Redox-Potential des Komplexes bei $p_{\text{H}} = 7$ zu $E_0 = + 0,43$ V bestimmen. Trägt man dabei das Verhältnis reduzierter : oxydierter Komplex gegen das Verhältnis Fe(II)-cyanid : Fe(III)-cyanid auf, so zeigt die Neigung der

Kurve (45 °), daß es sich bei der Redox-Reaktion des Komplexes um einen Einelektronen-Übergang handeln muß. Außerdem läßt sich zeigen, daß bei der Belichtung des Komplexes die gleiche Oxydation stattfindet wie bei der Umsetzung mit Fe(III)-cyanid. (Biochim. biophysica Acta 48, 527 [1961]). —Hg. (Rd 760)

Kristallisiertes Luciferin aus dem Leuchtflisch *Parapriacanthus beryciformes* konnten F. H. Johnson, N. Sugiyama, O. Shimomura, Y. Saiga und Y. Haneda durch Extraktion mit Methanol bei -20 °C und Chromatographieren der butanolischen Lösung des fettfreien Rückstandes an Aluminiumoxyd in einer Ausbeute von 20 mg aus 4000 Tieren isolieren. Das Luciferin stimmt im Schmelzpunkt, Absorptionsspektrum, spezifischer Leuchtkraft, der positiven Sakaguchi-Reaktion und in den Papierchromatogrammen mit und ohne Hydrolyse mit dem Luciferin aus der kleinen, zu den Muschelkrebsen gehörenden Crustacee *Cypiridina* überein. (Proc. nat. Acad. Sci. US 47, 486 [1961]). —De. (Rd 791)

Resilin, ein gummiartiges Protein, fanden K. Bailey und T. Weiss-Fogh in der Cuticula von Insekten. Meist bildet es 2 bis 5 μ dicke Schichten, die durch Chitin-Lamellen (0,2 μ dick) voneinander getrennt sind. Das Protein löst sich nicht in Wasser, läßt sich aus der Schichtstruktur aber mit heißer, verd. Säure extrahieren. Lipide, Polysaccharide, Sulfate oder Phosphate ließen sich in ihm nicht nachweisen. $\frac{1}{3}$ der Aminosäuren ist Glycin; Tryptophan und schwefelhaltige Aminosäuren fehlen fast ganz. 16 % der Aminosäuren sind Dicarbonsäuren (zweite Carboxylgruppe meistens amidiert), 14 % sind Hydroxyaminosäuren. Resilin bleibt gummiartig und mechanisch intakt, selbst wenn man es mit starken Koagulantien behandelt oder auf 140 °C erhitzt. Offenbar werden alle Proteinketten durch kovalente Bindungen fest in einem dreidimensionalen Netzwerk zusammengehalten. Die Natur der vernetzenden Gruppen ist unbekannt. Es kann sich weder um Disulfid- noch um Phosphat-Brücken handeln. Resilin tritt offenbar in der Cuticula aller befügelten Insekten auf und ermöglicht rasche und gleichmäßige Bewegungen. Es bildet im Gegensatz zum Elastin, dem elastischen Protein aus Säugetier-Bindegewebe, keine Fasern und wird durch proteolytische Enzyme glatt gespalten. (Biochim. biophysica Acta 48, 452 [1961]). —Hg. (Rd 761)

Über eine neue Reaktion zwischen Nucleotiden und Proteinen berichten E. L. Hansen und Mitarbeiter. Die wachstumsbeschleunigende Wirkung eines Zusatzes von Nucleotiden zu einer Nährlösung für Nematoden wurde um den Faktor 50 erhöht, wenn diese Mischung vorher eingefroren wurde. Bei Erwärmen auf 4 °C geht die Aktivierung wieder verloren. Der Vorgang ist reversibel. Die Verschiebung der peaks im UV-Spektrum sowie die Veränderung der optischen Drehung der Nährlösung deuten auf eine chemische Reaktion hin. Diese könnte in einer Verschiebung der Wasserstoff-Brücken-Bindungen mit anschließender Konfigurationsänderung bestehen. Eine andere Möglichkeit wäre die Reaktion der Nucleotide mit der Proteinhelix in ihrer nicht mehr gefalteten Form. Als dritte Möglichkeit wird die Abspaltung eines kleineren Moleküls von dem Nucleotid-Proteinkomplex diskutiert. (Experientia 17, 32 [1961]). —Re. (Rd 771)

Literatur

Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, herausgeg. von A. D. Mitchell und L. C. Cross. Special Publication No. 11. Wiss. Herausgeber: L. E. Sutton. The Chemical Society, London 1958. 1. Aufl., 385 S., geb. £ 2.2.0.

Die fortschreitende physikalische Untermauerung der Chemie und die damit zusammenhängenden großen Fortschritte in der Theorie der chemischen Bindung erlauben es heute dem Chemiker, aus Atomabständen und Bindungswinkeln wichtige Schlüsse zu ziehen. Aber es ist mühsam und zeitraubend, aus der Literatur solche Daten herauszusuchen, weil ja Ergebnisse von Strukturbestimmungen im allgemeinen nur unter den zugehörigen Substanznamen referiert sind. Auch wurden, besonders in älteren Arbeiten, die Fehlergrenzen der Resultate oft unterschätzt oder nicht angegeben. Nur eine systematische und kritische Sichtung und Wertung alles bisher veröffentlichten Materials konnte helfen. Diese wichtige Aufgabe ist hier in Angriff genommen worden. Der Ausdruck „interatomic distances“ muß allerdings etwas eingeschränkt werden, da im allgemeinen nur Bindungslängen gegeben werden. Nur hier und da, z. B. bei einigen Komplexen und Addukten, wie Dioxan- Br_2 , sind Abstände zwischen nicht oder nur sehr schwach gebundenen Atomen enthalten. Auch findet man verhältnismäßig wenige Angaben über Wasserstoffbrücken, da sich das Werk im wesentlichen auf intramolekulare Daten beschränkt. Aus dem-

selben Grunde wurden die Strukturen von Mineralen, Salzen und Legierungen nicht oder nur vereinzelt berücksichtigt.

Systematisch verwertet wurden Ergebnisse der Spektroskopie (einschließlich magnetischer Kernresonanz), der Elektronenbeugung, der Neutronenbeugung und der Röntgenographie, die bis 31. Dezember 1955 veröffentlicht waren. Ein Ergänzungsband ist geplant.

Sehr zweckmäßig und übersichtlich sind Einteilung, Anordnung und Darstellung der Daten und Zitate. Vorangestellt wird eine kurze Tabelle mit den am genauesten (mindestens auf 0,02 Å) bekannten Bindungslängen, die durch exakte statistische Auswertung des gesamten referierten Materials herausgearbeitet wurden. Die Tabelle ist in zwei Teile unterteilt, von denen der erste nur Bindungen ohne Kohlenstoffatome, der zweite nur solche mit Kohlenstoffatomen enthält. Darauf folgt die Haupttabelle, in die Einzelheiten der Struktur von Molekülen und Ionen aufgenommen sind. Dabei sind auch weniger exakte Forschungsergebnisse berücksichtigt. (Fehler in den Bindungslängen bis zu $\pm 0,1$ Å.) Auch diese Tabelle ist in einen rein anorganischen Teil und einen Teil mit kohlenstoffhaltigen Molekülen und Ionen aufgespalten. Die anorganischen Moleküle und Ionen sind bezüglich ihrer Zentralatome nach dem Periodensystem geordnet, die kohlenstoffhaltigen nach der Zahl der Kohlenstoffatome. Wo es nötig ist, wird ihre Struktur durch klare

Diagramme erläutert. Außer Bindungslängen sind Bindungswinkel und Symbole für Molekül-Symmetrie, verwendete Untersuchungsmethode(n) und Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu finden. Die stark schematisierte Darstellung hat einerseits den Vorteil der Übersichtlichkeit und gestattet es andererseits, die Ausmaße der Tabelle im Vergleich zum Umfang der enthaltenen Informationen erstaunlich klein zu halten. Verbindungen innerhalb und zwischen den beiden Tabellen wurden durch ein System von Querreferenzen geschaffen, das es ermöglicht, sich ohne Umweg in kurzer Zeit über einen gesuchten Bindungstyp zu informieren. Am Schluß des Buches befindet sich noch ein alphabetisch nach Verbindungsklassen geordnetes Substanz-Register zum organischen Teil der Haupttabelle. Das ist praktisch, wenn man sich für die Struktur funktioneller Gruppen wie z. B. Amid- oder Carboxyl-Gruppen interessiert. Besonders zu danken ist den Autoren schließlich für die gewissenhafte Siebung des referierten Materials nach Zuverlässigkeit und eine exakte Fehlerdiskussion.

Hans Dietrich [NB 746]

Precipitation from Homogeneous Solution, von L. Gordon, M. L. Salutsky und H. H. Willard. John Wiley & Sons, Inc., New York; Chapman & Hall, Ltd., London 1959. 1. Aufl., VIII, 187 S., geb. \$ 7.50.

Die Fällung in homogener Lösung ist keineswegs auf die allmähliche pH-Änderung durch hydrolysierende Lösungsbestandteile, wie etwa Hexamethylentetramin, beschränkt, sondern es sind in den letzten zwei Jahrzehnten viele weitere Fällungsverfahren beschrieben worden, bei denen das fällende Ion, z. B. durch Hydrolyse eines Esters, erst während der Fällung in der Lösung entsteht. Der Vorteil dieser Arbeitsweise ist in der Regel die Bildung dichter, weniger stark durch Adsorption verunreinigter Niederschläge, die gut auszuwaschen und zu filtrieren sind. Dies ist nicht nur für analytische Zwecke wichtig, sondern auch in präparativer Hinsicht interessant. Die Fällung in homogener Lösung, bei der die Niederschlagsbildung annähernd im Gleichgewicht zwischen Lösung und fester Phase erfolgt, ist ferner sehr geeignet für das Studium der Mitfällungserscheinungen und der Rolle der Anionen bei Metallhydroxyd-Fällungen.

Über alle diese Fragen berichtet das vorliegende Buch in knapper, aber klarer Weise, die durch die Wiedergabe konkreter Versuchsergebnisse in Tabellenform recht anschaulich gemacht wird. 278 Literaturzitate erleichtern die weitere Information. Die wichtigsten Fällungsverfahren werden mit genauer Arbeitsvorschrift wiedergegeben, wobei die Autoren, die selbst ganz wesentlich an der Entwicklung dieses Gebietes mitgearbeitet haben, die Vor- und Nachteile der verschiedenen Arbeitsweisen diskutieren. Wichtig sind auch die Hinweise auf oft unerwartete Erscheinungen, wie die Filmbildung auf der Gefäßwand. So ist ein sehr brauchbares Buch entstanden, das nicht nur jeder analytisch arbeitende Chemiker besitzen sollte, sondern das auch von demjenigen, der anorganische Fällungen zu präparativen Zwecken unternimmt, mit Nutzen zu Rate gezogen werden kann.

C. Mahr [NB 749]

Mathematical Preparation for Physical Chemistry, von F. Daniels. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York-Toronto-London 1956. 1. Aufl., X, 310 S., zahlr. Abb., geb. \$ 4.90.

Die Beschäftigung mit Fragen der physikalischen Chemie erfordert eine gewisse Vertrautheit im Umgang mit mathematischen Operationen, die über das in der Schule gelernte Pensum hinausgehen. Dem Chemiker fehlt meist die Zeit, an regulären Kursen der Mathematik teilzunehmen, zumal er dort vieles mitnehmen muß, was er für seine Zwecke kaum jemals benötigt. Dieses Buch soll dem Chemiker das Einarbeiten in die für die Zwecke der physikalischen Chemie benötigten Teile der Mathematik erleichtern.

Es beginnt dabei mit der Praxis im Umgang mit extrem kleinen und großen Zahlen sowie der des Rechenschiebers, Dingen, die auf der Schule oft stark vernachlässigt werden. Die Grundregeln der Differentiation und Integration werden an speziellen Zahlbeispielen bzw. ihrer graphischen Illustration dem Leser in sehr einfacher Weise nahe gebracht. Die im Anhang gegebenen Tabellen erleichtern ihm die Praxis des Integrierens im speziellen Falle, zumal ihn durch eine geeignete Typeneinteilung durch diese Tabellen gezeigt wird, welchen Weg er im Einzelfalle einzuschlagen hat, um zum Ziele zu gelangen. Die einfachsten Differentialgleichungen, wenigstens soweit sie für die Elemente der physikalischen Chemie benötigt werden, und die für die Fehlertheorie maßgebenden Regeln haben zum Schluß des Buches Platz gefunden. Die Darstellung ist durchweg so einfach, daß die diskutierten Prinzipien auch von einem mathematisch weniger begabten Leser verstanden werden können; das Buch wird damit seiner im Vorwort gestellten Aufgabe gerecht.

Kl. Schäfer [NB 744]

Electroanalytical Chemistry, von J. J. Lingane. Interscience Publishers, New York-London 1958. 2. Aufl., XIV, 669 S., geb. \$ 14.50.

Ein Buch, welches sich die Förderung des Verständnisses für die Grundlagen neuer Verfahren auf dem Gebiet elektroanalytischer Methoden zum Ziel gesetzt hat, unterliegt zwangsläufig einer relativ schnellen „Alterung“. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß nunmehr, fünf Jahre nach dem Erscheinen der 1. Auflage, die 2. in einigen wesentlichen Teilen erweiterte und ergänzte Auflage gefolgt ist. Auch im neuen Gewand gibt sich die Bevorzugung coulometrischer Methoden samt Instrumentierung deutlich zu erkennen: Die Abschnitte sind völlig neu bearbeitet und stellen einen vorzüglichen Überblick über dieses Gebiet dar. Von einigen Einfügungen abgesehen sind folgende neue Abschnitte enthalten: ein kurzes Kapitel über die Messung von Strömen, Spannungen und Widerständen (27 S.), ferner ein Abschnitt über die Polarographie (33 S.), über die Amperometrie (29 S.) und über die Chronopotentiometrie (22 S.); eine Tabelle der wesentlichsten Standardpotentiale ist angefügt.

Das Buch hat durch diese Ergänzungen als Mittel zur Orientierung über elektroanalytische Methoden zweifellos gewonnen. Ratsam erscheint dem Referenten auch eine entsprechende Ergänzung alter Abschnitte, von denen nur wenige auf den neuesten Stand gebracht sind: So wäre z. B. ein Eingehen auf die Ergebnisse der CITCE bezüglich der Definition elektromotorischer Kräfte, auch eine Erörterung der grundlegenden Ergebnisse der französischen Schule zur Diskussion von Stromspannungskurven wünschenswert gewesen, auch eine gründliche Überarbeitung des Abschnitts über Hochfrequenzmethoden, der als veraltet angesprochen werden muß. Sicherlich ist hier der Wunsch nach einer nicht allzu großen Erweiterung des Umfangs die Ursache gewesen, die ohnehin 50 % der Auflage beträgt, doch wirkt sich dieser Wunsch auch nachteilig in neu aufgenommenen Abschnitten aus, da z. B. die Literatur zum Abschnitt Polarographie nur bis zum Jahre 1950 reicht und die Erwähnung der oszillographischen und der Kathodenstrahl-Polarographie völlig fehlt.

Als einzige den elektroanalytischen Methoden insgesamt gewidmete Monographie wird der Lingane trotzdem seinen großen Wert behalten. Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet.

K. Cruse [NB 748]

La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Absorption dipolaire — rotation moléculaire, résonances magnétiques, von R. Freymann und M. Soutif. Dunod-Editeur, Paris 1960. 1. Aufl., XI, 263 S., 151 Abb., geb. NF 23.--

Nach Einführung in die Technik (Kap. 1, 14 S.) und einem Überblick über die fünf Teilgebiete der Hochfrequenzspektroskopie (Kap. 2, 6 S.) werden diese in den folgenden Kapiteln behandelt: Die Molekülrotations-Spektren (10 S.), die dielektrische Absorption (50 S.), die Kernmagnetische Resonanz und die Elektron-Spin-Resonanz (je ca. 80 S.) und zum Schluß die reine Quadrupol-Resonanz (16 S.).

Über die Zweckmäßigkeit, ein so vielseitiges Gebiet in einer vergleichsweise kurzen Monographie zusammenzufassen, kann man verschiedener Auffassung sein. Bei einer solchen durch den geringen Umfang vorgegebenen Auswahl gewinnt die Verteilung der Gewichte besondere Bedeutung. Während der den einzelnen Kapiteln gewidmete Raum etwa deren Wichtigkeit für die Chemie entspricht, würde z. B. im Kapitel über Kernmagnetische Resonanz eine stärkere Betonung der Hochauflösenden Kernresonanz den Bedürfnissen des Chemikers vielleicht mehr entgegenkommen. Allgemein erscheint das Buch geeignet demjenigen, dem die französische Sprache näher liegt als die englische, eine Übersicht über dieses aktuelle Gebiet zu geben.

K. H. Hauser [NB 760]

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

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975
Fernschreiber 04-61855 foerst heidelberg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1961. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

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