

ren Überlastungserscheinungen in gaschromatographischen Säulen zugewendet. Auf Grund ihrer Messungen und Überlegungen machten sie folgende Vorschläge für die präparative Gaschromatographie:

1. Es müssen stabile flüssige Phasen mit niedrigen γ_0 -Werten ausgewählt werden.
2. Das Trägermaterial soll aus sehr engen Siebfraktionen bestehen und möglichst gleichmäßig benetzt werden. Von den geprüften Trägern hat Firebrick die besten Eigenschaften (gute mechanische Beständigkeit, leicht zu imprägnieren und leicht zu packen).
3. Träger und Packungstechnik sollen so gewählt werden, daß sich eine hohe radiale Diffusivität und ein möglichst flaches, wahres (intrinsic) Profil ergibt.
4. Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme der Packung sollen größer sein als die der Gerätewandungen (Säule, Einspritzblock).
5. Ein Wechsel des Trägergases hat keinen großen Einfluß auf die Trennung. Nur die für die Trennung erforderliche Zeit nimmt mit der Diffusionsfähigkeit des Trägergases ab.
6. Probeneinlaßteile sollen so konstruiert sein, daß das Aufgabevolumen kontrolliert werden kann, um einen guten Kompromiß zwischen Probengröße und Überlastungsphänomenen zu erzielen.
7. Das Anzeigesystem soll schnell arbeiten und einen großen dynamischen Bereich haben.

Über Probleme der Temperaturprogrammierung präparativer Säulen sprachen *K. P. Hupe* und *E. Bayer* (Tübingen). Bei Säulen größerer Durchmesser ergeben sich erhebliche Temperaturdifferenzen zwischen der Wand und dem Zentrum der Säule. Sie beeinflussen die Trennung sehr ungünstig und machen eine Temperaturprogrammierung mit größeren Heizgeschwindigkeiten unmöglich. Temperaturprofile wurden nach der Methode von *Giddings* berechnet. Die experimentellen Ergebnisse entsprachen bei Säulen größeren Durchmessers nicht den Berechnungen.

Nach *R. P. W. Scott* (Sharnbrook, Bedford, England) ist die Strömungsprogrammierung der Temperaturprogrammierung zur Verkürzung von Analysenzeiten in folgenden Punkten überlegen:

1. Strömungsprogrammierung kann ohne Rücksicht auf die Ofenkonstruktion an jedem Chromatographen angewendet werden.
 2. Die thermische Stabilität der flüssigen Phase ist nicht von Bedeutung.
 3. Gegenüber der Temperaturprogrammierung gibt es keine langen Abkühlperioden.
- Schließlich soll die Strömungsprogrammierung einen sehr günstigen Einfluß auf die Überlastungsphänomene haben und selbst bei analytischen Säulen eine „präparative“ Belastung ermöglichen.

Zwei Vorträge beschrieben neue Anzeigesysteme für die Flüssigkeitschromatographie: ein endlos laufender Metalldraht wird am Austritt der Säule vorbeigeführt und dort mit einem Tropfen des Eluats benetzt. Der Draht durchläuft anschließend einen Ofen, in dem das Lösungsmittel verdampft wird, so daß nur die schwerflüchtige Substanz zurückbleibt. In der Versuchsanordnung von *A. T. James* et al. (Sharnbrook, Bedford, England) wird die Substanz auf dem Draht in einen Pyrolyseofen geführt und gecrackt. Die Crackgase werden mit einem Makroargondetektor nachgewiesen. *E. Haathi* et al. (Turku, Finnland) führen den Draht direkt in die Flamme eines Flammenionisationsdetektors.

Eingehend diskutiert wurde die Wiedergabe gaschromatographischer Daten. Das „Subcommittee of the Gaschromatography Discussion Group“ hatte hierzu neue Empfehlungen herausgegeben, in denen es heißt:

1. Relative Retentionsdaten sollen nur aus Chromatogrammen ermittelt werden, die Standardsubstanzen enthalten.
2. Als Standardsubstanzen sollen möglichst die n-Alkane verwendet werden.
3. Wenn das nicht möglich ist, sollen sekundäre Standardsubstanzen benutzt werden, deren Retentionszeiten relativ zu den Alkanen bekannt sind.
4. Alle Daten müssen auf das Totvolumen der Apparatur korrigiert werden.
5. Die Retention einer unbekannten Substanz x relativ zu der eines n-Alkans mit N C-Atomen soll mit R_{xN} bezeichnet und als primäre Einheit der relativen Retention angesehen werden.
6. Relative Retentionsgrößen sollen vorzugsweise in Form von Kovatsschen Indices oder auch von R_{x9} -Werten publiziert werden. Es hat sich ergeben, daß der Kovatssche Index die geringste Abweichung vom Standardwert zeigt.
7. Der Anstieg b der Geraden $\log R$ gegen die C-Zahl der n-Alkane, bestimmt bei mindestens drei Alkanen, soll mit den Retentionsdaten zusammen angegeben werden.
8. Alle experimentellen Daten der Apparatur sollen angegeben werden.

Die Geräteausstellung bot einen Überblick über einige Neuentwicklungen. Zu erwähnen sind: Der mikrocoulometrische Detektor der Firma Dohrmann, der zur Analyse halogen-, phosphor- und schwefelhaltiger Verbindungen mit jedem Chromatographen kombiniert werden kann, und ein Strömungsprogrammiergerät nach *Scott* von der Firma Pye. Auf dem Gebiet der Integration wurden eine neue Version des digitalen Integrators der Firma Infotronics zur Aminosäureanalyse und ein Digitalintegrator der Firma Siemens gezeigt. Eine weitere Neuerung ist der Atlas-Kurvenauswerter nach Patenten der Farbenfabriken Bayer, der mit Hilfe eines optischen Abtastsystems die Integration fertig geschriebener Chromatogramme ermöglicht. Auch bei diesem Gerät werden die Werte in digitaler Form erhalten.

[VB 862]

RUNDSCHAU

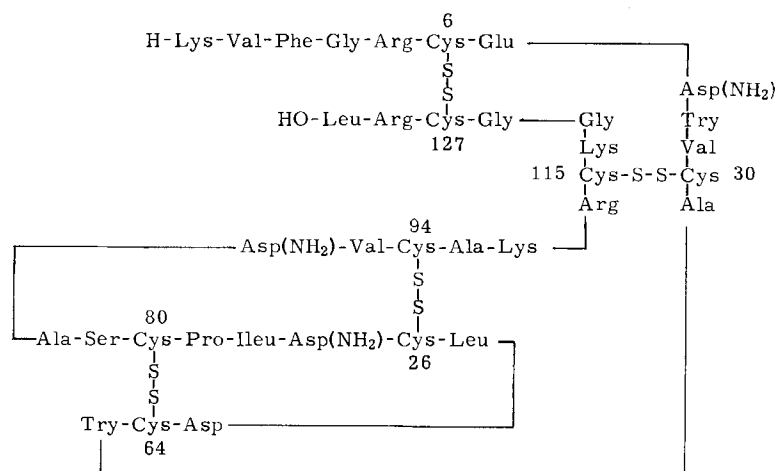
Eine asymmetrische Synthese optisch aktiver Alkohole aus Carbonyl-Verbindungen gelingt nach *S. R. Landor*, *B. J. Miller* und *A. R. Tatchell* mit LiAlH_4 . Dazu stellt man in Äther aus einer LiAlH_4 -Suspension mit 1.2-O-Cyclohexylen-D-glucufuranose (1) oder Methyl-4.6-O-benzyliden- α -D-

glucopyranosid (2) einen asymmetrischen Komplex her; das zu reduzierende Keton wird dann tropfenweise eingerührt. Die Methode arbeitet einfach und billig. Mit cyclischen asymmetrischen Komplexen, bei denen der Aluminiumhydrid-Teil näher an die Asymmetriezentren herankommt, ist eine höhere Stereospezifität zu erhoffen. / *Proc. chem. Soc. (London) 1964, 227 / -Jg.* [Rd 160]

Keton	Alkohol-Ausb. [%]	Stereospezifität [%]	LiAlH_4 -Komplex mit
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$	66	14,3	(1)
	58	7,6	(2)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C=CH—CO—CH}_3$	60	9,6	(1)
	56	3,9	(2)

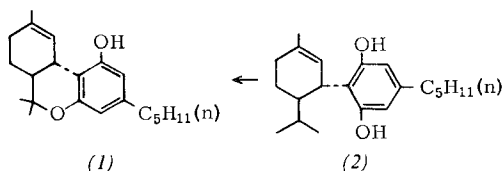
Die Disulfidbrücken im Lysozym aus Hühnereiweiß lokalisierten *P. Jollès*, *J. Jauregui-Adell* und *J. Jollès* durch Isolierung der vier cystinhaltigen Peptide nach der Spaltung des nativen Proteins mit Pepsin und Chymotrypsin. Das aus einer Kette

von 129 Aminosäureresten bestehende Proteinmolekül [1] läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen:



/ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 258, 3920 (1964) / -Sch. [Rd 144]

Isolierung, Struktur und Partialsynthese einer aktiven Komponente aus Haschisch (Marihuana) beschrieben Y. Gaoni und R. Mechoulam. Δ^1 -3,4-trans-Tetrahydrocannabinol (1) konnte durch Chromatographie eines Hexan-Extraktes aus Haschisch an Florisil isoliert werden. Aus den Eigenschaften kristalliner Derivate, den UV-, IR- und NMR-Spektren, sowie auf Grund der Partialsynthese aus Cannabidiol (2) beim



Kochen in HCl-haltigem Äthanol konnte die Struktur abgeleitet werden. (1) ist im Ataxia-Test an Hunden stark aktiv. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1646 (1964) / -Sch. [Rd 139]

Auf die Eigenassoziation flüssiger Nitrile kann man nach W. Dannhauser und A. F. Flueckinger aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten schließen. Aus der Beziehung (a) von Kirkwood, Frohlich und Cole wird der Korrelationsfaktor g , der ein Maß für wenig weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist, berechnet. Nimmt man nur eine

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4 \pi N \mu_0^2}{3 M k T} \cdot g \quad (a)$$

[ϵ_0 = gemessene DK; ϵ_∞ = DK bei $\nu = \infty$ (als Maß für die Polarisierung); ρ = Dichte; μ_0 = Dipolmoment im Vakuum; M = Molgew.]

Nitril	K _{25 °C}	$\Delta H_{25 °C}$ [kcal/Mol]	$\Delta S_{25 °C}$ [Clausius]	T-Bereich [°C]	ϵ_0 -Bereich
Acryl-	0,34	-0,73	-4,63	-80-160	55,2-16,1
Propio-	0,46	-1,00	-4,94	-60-200	41,6-12,4
2,2-Dimethyl-					
propio-	0,34	-1,11	-5,90	20-180	21,1-10,9
Benzo-	1,12	-1,18	-3,72	0-180	27,8-15,0
2,6-Dimethyl-					
benzo-	0,23	≈ 0	-2,92	100-200	16,8-11,2

Dimerisation antiparalleler Dipolmoleküle an, so kann man eine Gleichgewichtskonstante $K = (1/g - 1)/g$ berechnen. In der Tabelle sind aus der Temperaturabhängigkeit von K berechnete Größen sowie die ϵ_0 -Bereiche angegeben. / J. phys. Chem. 68, 1814 (1964) / -Jg. [Rd 118]

[1] P. Jollès, Angew. Chem. 76, 20 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 28 (1964); R. E. Canfield, J. biol. Chemistry 238, 2698 (1963).

Die IR-Durchlässigkeit von keilförmigen Proben kann beträchtlich falsch angezeigt werden, wie A. L. Olsen, K. B. LaBaw und L. W. Nichols fanden. Der Keilwinkel bewirkt, daß das Lichtbündel in falscher Richtung in den Monochromator eintritt, und verfälscht damit die Bedingungen des optischen Abgleichs. Die Größe des Fehlers in der Durchlässigkeit wird in Abhängigkeit vom Keilwinkel und vom Brechungsindex des Probenmaterials angegeben; er wird größer mit steigendem Keilwinkel und steigendem Brechungsindex. / J. opt. Soc. America 54, 813 (1964) / -Hz. [Rd 112]

Anorganisches Orthophosphat läßt sich quantitativ von Pyrophosphat und organischen Phosphorsäureestern abtrennen, wie Y. Sugino und Y. Miyoshi zeigten. Aus einer sauren Lösung von Phosphaten (0,05-1,0 N; pH = 2-0,5) wird durch Zugabe von Ammoniummolybdat und Triäthylaminhydrochlorid ein Niederschlag erhalten, der aus Orthophosphorsäure, Ammoniummolybdat und Triäthylammoniumchlorid (1:2:3) besteht. Anorganisches Pyrophosphat, Zuckerphosphate und Nucleosidphosphate bleiben im Überstand. Säurelabile Phosphate werden teilweise hydrolysiert. Orthophosphat-Ionen bis hinunter zu Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-6}$ M können spezifisch abgetrennt werden. / J. biol. Chemistry 238, 2360 (1964) / -Sch. [Rd 138]

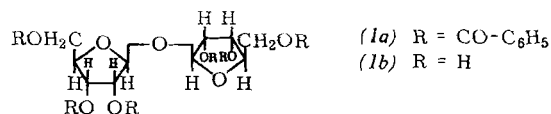
Zusatz von Na-Alkylsulfaten zu Wasser ändert die chemische Verschiebung der Wasser-Protonen im NMR-Spektrum, stellten J. Clifford und B. A. Pethica fest; die Resonanz wird zu höheren Feldstärken verschoben. Die ersten vier CH_2 -Gruppen haben nur geringen Einfluß, da hier noch die Wirkung der Sulfatgruppe auf die Wasserstruktur überwiegt. Bei Alkylsulfaten mit $(4 + n)$ CH_2 -Gruppen ist die Verschiebung zu n proportional. Wenn Micellen entstehen, verschwindet der Effekt, da der Kontakt zwischen Wasser und Alkylketten verlorengeht; Micellen zeigen die gleiche Verschiebung wie eine entsprechende Anzahl freier Sulfatgruppen. Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme interpretieren, daß gelöste Alkylketten Wasserstoffbrücken aufbrechen. / Trans. Faraday Soc. 60, 1483 (1964) / -Hz. [Rd 111]

Reines Difluorboran, HBF₂, wurde erstmals von T. D. Coyle, J. J. Ritter und T. C. Farrar dargestellt. Das schon früher bei der Reaktion von Diboran mit Fluorolefinen als Zwischenstufe geforderte HBF₂ wird am besten aus BF₃ und Dialkoxymoranen bei 0 °C erhalten; dabei kann schließlich eine Mischung von BF₃ und HBF₂ mit wenig Diboran ausgefroren werden. Die Komponenten werden durch Vakuumdestillation unter erheblicher Verminderung der Ausbeute an HBF₂ getrennt. Bei Raumtemperatur disproportioniert HBF₂ allmählich in BF₃ und Diboran; ein Diboran-Zusatz verlangsamt die Disproportionierung. HBF₂ geht mit Äthylen bei Raumtemperatur glatt in Äthylbordinfluorid über. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 25 / -Gn. [Rd 145]

Der Repressor für die alkalische Phosphatase in Escherichia coli ist ein metabolisch instabiles Protein. Dies fanden J. Galant und R. Stapleton beim Studium der Synthese der alkalischen Phosphatase in einer E. coli-Mutante, bei der die Repression durch anorganisches Phosphat mit sinkender Temperatur zunimmt. Die Repression hängt von der Gegenwart einer für die Mutante essentiellen Aminosäure ab, läßt sich durch den Hemmstoff der Protein-Biosynthese Chloramphenicol vollständig unterdrücken, wird jedoch von 5-Fluoruracil, einem Inhibitor der RNS-Synthese, nicht beeinflusst und geht auch in Abwesenheit des DNS-Bausteines Thymin vor sich. Dies bedeutet, daß der Repressor ein Protein ist, und die Tatsache, daß nach einer Derepression eine de novo-Synthese notwendig ist, deutet darauf hin, daß dieses Protein metabolisch instabil ist. Zu seiner Synthese scheint anorganisches Phosphat, der Corepressor, notwendig zu sein. / J. molecular Biol. 8, 431 (1964) / -Sch. [Rd 140]

β -Galaktosidase-Untereinheiten sind nicht enzymatisch aktiv, wie S. Lederberg, B. Rotman und V. Lederberg nach Bestimmungen von einzelnen Enzymmolekülen an aktiven Ribosomen fanden. In nicht-induzierten *E. coli*-Zellen kommt ein Molekül β -Galaktosidase auf 4-107 Ribosomen, d. h., weniger als ein Molekül auf 100 Zellen. Moleküle mit intermediärer Aktivität konnten nicht gefunden werden; die Untereinheiten oder Enzymbruchstücke sind demnach nicht enzymatisch aktiv. Galaktosidase-Antikörper verdoppelt in vitro die an Ribosomen gebundene Aktivität, jedoch nicht die des freien Enzyms. Dieser Antikörper, der sich über ein allosterisches Zentrum an das Enzym bindet, scheint ein Modell für ein hypothetisches Protein zu sein, das in vivo durch Konformationsänderung aus inaktiver β -Galaktosidase das aktive Enzym herstellt. / J. biol. Chemistry 239, 54 (1964) / -Sch. [Rd 65]

Nach einer neuen Diribosidsynthese stellte J. A. Zderic β -D-Ribofuranosyl- β -D-ribofuranosid (1b) erstmalig in kristalliner Form dar. 1-O-Acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranosid wurde in Benzol mit Bortrifluoridätherat zu (1a) umgesetzt. Abspaltung der Benzoylgruppen mit Na-methylat in Methanol und Umkristallisation aus Äthanol ergab (1b),



Fp = 158-160 °C, $[\alpha]_D = -102^\circ$ (c = 0,47, H₂O). Die β , β' -Konfiguration wurde durch NMR-Spektren bewiesen. / Experientia (Basel) 20, 48 (1964) / -Re. [Rd 133]

LITERATUR

Die coulometrische Analyse. Von K. Abresch und I. Claassen. Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ Nr. 71. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1961. 1. Aufl., 228 S., zahlr. Abb., kart. DM 24.-.

Die großen Fortschritte, welche dank der Elektronik bei den elektrochemischen Analyseverfahren in neuerer Zeit erzielt werden konnten, haben ihren Niederschlag nur zu einem sehr geringen Teil im deutschsprachigen Schrifttum gefunden. Um so mehr muß man es begrüßen, wenn mit der vorliegenden Monographie diese Lücke für ein Teilgebiet geschlossen wurde.

Für das Verständnis der coulometrischen Verfahren werden keine tiefgründigen theoretischen Voraussetzungen benötigt, da die analytische Auswertung allein auf dem Faradayschen Gesetz beruht und für die Endpunktsanzeige im wesentlichen die Nernstsche Beziehung für das Elektrodenpotential und eine gewisse Kenntnis der Behandlung von Transportvorgängen Voraussetzung sind. Dementsprechend konzentriert sich dieses Buch auf die technische Durchführung der verschiedenen Verfahren und auf die Behandlung praktischer Beispiele, aus denen man zugleich Einblick in die Empfindlichkeitsgrenzen und die Meßgenauigkeit gewinnt. In einer umfangreichen Tabelle sind fast alle bisher ausgearbeiteten Verfahren für die verschiedenartigsten elektrochemisch oxydier- und reduzierbaren Substanzen gesammelt. Damit bildet dieses Buch eine vorzügliche Informationsquelle für jeden, der ein spezielles Analyseproblem auf diesem Weg zu lösen versucht. Das angenehm lesbare, übersichtlich angeordnete Buch kann man dem Praktiker bestens empfehlen.

H. Gerischer [NB 314]

Inorganic Polymer Chemistry. Von F. G. R. Gimblett. Verlag Butterworths & Co., Ltd., London 1963. 1. Aufl., X, 452 S., zahlr. Abb. u. Tab., Gzln. £ 4.10.0.

Das Gebiet der polymeren anorganischen Verbindungen hat während der letzten Jahre eine ungeahnte Ausweitung erfahren. Es ist deshalb sehr dankenswert, daß sich der Autor der Mühe unterzogen hat, das Gebiet systematisch in seinen wesentlichen Zügen darzustellen. Es kam dem Autor darauf an, das Prinzipielle bezüglich Bildung und Struktur besonders auch von physikalisch-chemischem Standpunkt aus darzulegen und Anregungen für die Weiterentwicklung des Gebietes zu bringen. Grundlage der Systematik bilden die Methoden zur Gewinnung der Polymeren: 1. Kondensations- und 2. Additionsreaktionen. Nach Ansicht des Referenten ist dies auch die beste Basis für die Behandlung des Stoffes, die eine übersichtliche Systematik ermöglicht.

In der Einführung werden die Bindungsverhältnisse in anorganischen Polymeren besprochen und mit denen in orga-

nischen Polymeren verglichen. Anschließend werden behandelt: Kondensationsprozesse bei höheren Temperaturen (relativ ausführlich die Poly- und Metaphosphate sowie Silicate), dann die kationischen Aggregationsprozesse in wäßriger und nichtwäßriger Lösung. Es folgt ein spezielles Kapitel „Coordination Polymerisation“. Es handelt sich hier um Polymere, für deren Entstehung das Koordinationsbedürfnis eines Kations eine mehr oder weniger entscheidende Rolle spielt, z. B. beim komplexen Einbau von Be²⁺ in ein Bis-(1,3-diketon). Es werden anschließend anionische Aggregationsvorgänge in wäßriger Lösung wie die Bildung von Iso- und Heteropolysäuren, u. a. auch kurz die Kondensation von Dialkylsilandiol zu Siliconen behandelt. Die relativ wenigen Fälle von Additionspolymerisation (S, Se, Te und Phosphornitrilchloride) werden anschließend besprochen. Ein relativ großes Kapitel wird der Struktur der kristallisierten und glasartigen Polymeren gewidmet. Hier werden z. B. auch die Boride der Übergangselemente sowie Nitride (BN u. a.) behandelt. Auch das Phänomen der Depolymerisation wird ausführlich besprochen. Zum Schluß wird auf die neuere Entwicklung der polymeren Chemie eingegangen und z. B. aus der großen Zahl von Andrianows Arbeiten eine sehr geschickte Auswahl gebracht.

Das Buch liest sich sehr gut, und man gewinnt den Eindruck, daß der Autor den Stoff beherrscht und selber durchdacht hat. Die Lektüre ist anregend und kann insbesondere demjenigen, der sich in das Gebiet der anorganischen Polymeren einarbeiten will, warm empfohlen werden.

O. Schmitz-Du Mont [NB 297]

Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions. Von H. C. van Ness. Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris 1964. 1. Aufl., VIII, 166 S., 38 Abb., 2 Tab., geb. £ 2.0.0.

Aufbauend auf den Grundgleichungen der Thermodynamik werden die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, die Eigenschaftsänderungen beim Mischen und die partiellen molaren Größen behandelt. Dabei werden die Gleichungssysteme entwickelt, mit denen aus Meßwerten die thermodynamischen Daten berechnet werden können, die für die Lösung praktischer Probleme erforderlich sind.

Als Beispiel für die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Gleichungssysteme werden – entsprechend ihrer Bedeutung für die Destillation – die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte ausgewählt, ohne jedoch etwa auf die Theorie der Destillation einzugehen. Der Autor beschränkt sich hierbei auch nur auf einfache Systeme bei niederen Drücken. Die Thermodynamik der Vielkomponentensysteme soll sich der Leser nach dem Studium der Monographie selbst leicht erarbeiten können.