

bei den meisten Vertretern dieser Verbindungsklasse eine extrem hohe OH-Ionenkonzentration erforderlich, d.h. vielfach 50-proz., im Grenzfall des $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{OH})_4]$ [1] sogar über 70-proz. Natronlauge. Die Darstellung wird dadurch ziemlich erschwert, und der erreichbare Reinheitsgrad der Präparate ist – insbesondere bei den Alkalihydroxometallaten – nicht sehr befriedigend.

Demgegenüber ist die neue Methode der Darstellung durch unmittelbare, quantitative Umsetzung eines fein pulverisierten, nahezu stöchiometrischen Gemisches der beiden Hydroxidkomponenten bei relativ niedrigen Temperaturen bemerkenswert einfach und liefert sehr viel reinere Substanzen. So erhält man die Verbindungen des Typs $\text{Na}_2[\text{M}(\text{OH})_4]$ aus 1,0 mol $\text{M}(\text{OH})_2$ und 2,0 mol NaOH mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$ durch maximal 15-stündiges Tempern unter reinstem N_2 zwischen 50 °C (bei Zn) und 140 °C (bei Ni). In entsprechender Weise entsteht aus 1 mol Fe_2O_3 aq. und 10 mol NaOH bei 80 °C $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{OH})_8]$ und aus 1 mol Fe_2O_3 aq. und 3 mol partiell entwässertem $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei 90 °C $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$.

Erstaunlich ist, daß man bei der Darstellung der Verbindungen vom Typ $\text{Na}_2[\text{M}(\text{OH})_4]$ an Stelle des Metall(II)-hydroxids auch das Oxid MO verwenden kann, wenn man die Reaktion unter H_2O -beladenem N_2 bei 50–100 °C durchführt ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$ – nicht Ni).

Der Reinheitsgrad der thermisch dargestellten Hydroxometallate wird durch die ermittelten Verhältniszahlen $\text{MO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:1,00\text{--}1,02:2,03\text{--}2,05$ (Oxidsumme

> 99 %) [2] charakterisiert. Die Substanzen liefern sehr gute Röntgenpulverdiagramme. $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{OH})_4]$ bildet sich in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur (65 °C bzw. 100 °C) in zwei röntgenographisch eindeutig verschiedenen Modifikationen.

Die Darstellung von Kaliumhydroxometallaten gelang bisher nicht; dagegen lieferten erste thermische Versuche mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaOH im Bereich 3,5–4,5 NaOH/1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eine neue Phase eines ternären Hydroxids, die nach dem Röntgenpulverdiagramm NaCl-Struktur besitzt.

Eingegangen am 17. Oktober 1966 [Z 349]

[1] R. Scholder u. C. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 317, 113 (1962).

[2] Oxidsumme: z.B. % ZnO + % Na_2O + % H_2O .

Berichtigung

In der Zuschrift „3,4-Diazanorcaradien“ von G. Maier und T. Sayrac, Angew. Chem. 78, 981 (1966), muß der erste Satz des zweiten Abschnitts richtig lauten „Das bei der Reaktion von Furan mit Brom in Methanol entstehende Gemisch von *cis*- und *trans*-2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (1) gibt bei der Umsetzung mit Trichloressigsäure-äthylester/ CH_3ONa die Verbindung (2) ($\text{Fp} = 40$ °C; Ausbeute 11 %)“.

LITERATUR

Vitamine. Chemie und Biochemie. Herausgeg. von J. Fragner, übers. a. d. Tschech. von E. Hachová. Band II. Gustav Fischer Verlag, Jena 1965. 1. deutsche Aufl., 770 S., 33 Abb., 83 Tab., geb. DM 78,20.

Der zweite Band des Handbuches über Vitamine liegt nunmehr in deutscher Übersetzung vor [1]. Es werden darin von 26 Autoren folgende Vitamine behandelt: Folsäuren, Inosit, K-Vitamine, Liponsäure, Nicotinsäure, Pantothenäure, Pyridoxin, Riboflavin, Thiamin, Tocopherole und weniger bekannte exogene Faktoren. Dieser Band enthält außerdem das Gesamtregister. Die Unterteilung der einzelnen Kapitel ist die gleiche wie beim ersten Band. Die Übersetzung ist im allgemeinen besser gelungen als dort. Der 2. Band enthält 6027 (!) Literatur- und 608 Patentzitate, wobei die Literatur leider nur bis etwa 1961 berücksichtigt wurde.

Auch dieser Band ist überladen mit Tatsachen oder Hypothesen, die nur noch historische Bedeutung haben. Man muß sich die wichtigen Dinge mühsam herausuchen. Warum z.B. alle bekannten Vitamin-B₆-Synthesen auf sieben Seiten und einer doppelseitigen Tabelle ausführlich dargestellt werden, obwohl nur eine davon technisch durchgeführt wird, ist nicht einzusehen.

Durch das Kleben an der historischen Entwicklung ist der Text oft verwirrend. So heißt es etwa auf Seite 1123: „Der Liponsäure kommt, wie Calvin und Mitarbeiter zeigen konnten, auch bei der Photosynthese eine wichtige Funktion zu und zwar die eines Elektronenakzeptors bei der Transformation der elektromagnetischen Lichtenergie in chemische Energie“. Dann auf der folgenden Seite „... die vorläufigen Hypothesen sind nach Ansichten Calvins bloße Vermutungen, dadurch bleibt auch die Frage der Beteiligung der Liponsäure an der Photosynthese noch offen“.

Auf Seite 1120 steht zunächst: „Reed und de Busk... stellen mit Hilfe der Papierchromatographie fest, daß die Liponsäure mit Thiamin, bzw. Thiaminphosphat ein biologisch aktives Konjugat bildet, das sie als Lipothiamid bezeichnen“. Dann aber auf der folgenden Seite: „Die biologische Bedeutung des Lipothiamids... wurde später auch vom

Autor der ursprünglichen Konzeption bestritten“. Die eigentlich wichtige Bindung der Liponsäure an die ϵ -Aminogruppe des Lysins wird dagegen nur in einem Satz erwähnt. Es finden sich auch zahlreiche Fehler und Ungenauigkeiten. Auf Seite 1080 wird ganzseitig ein falsches Biosyntheschema für die K-Vitamine angegeben. Das Methylnaphthochinonerüst bildet sich nicht durch Zusammenfügen zweier C₆-Einheiten, sondern aus einer einzigen Kohlenstoffkette. Auf Seite 1078 steht die Formel des Tyrosins an Stelle von Phenylalanin. Auf den Seiten 1414 und 1415 wird Lumichrom mit 6,7-Dimethyl-8-ribityl-lumazin verwechselt. Die Funktion der Pyridinnucleotide bei Redoxreaktionen erklären die Autoren mit dem Satz: „Im Prinzip handelt es sich dabei um die Reduktion des 5-wertigen Stickstoffes des Pyridinkerns zu 3-wertigem und seine neuerliche Oxydation“. Das längst ad acta gelegte Coenzym III wird an mehreren Stellen erwähnt.

Als Lehrbuch kann das vorliegende Werk nicht empfohlen werden. Dagegen wird es als sehr preisgünstiges Nachschlagewerk und als Handbuch für den Spezialisten eine Fülle von Informationen liefern.

H. Grisebach [NB 519]

Laboriumstechnik für Biochemiker. Herausgeg. von B. Keil und Z. Šormová. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1965. 1. Aufl., 925 S., 341 Abb., 120 Tab., geb. DM 83,50.

Für das Arbeiten im biochemischen Laboratorium gibt es eine Reihe von Spezialwerken, doch fehlt bisher – sieht man von den voluminösen Handbüchern wie dem „Hoppe-Seyler/Thierfelder“ oder den „Methods in Enzymology“ ab – ein allgemeines Laboratoriumsbuch. Mit gespannten Erwartungen schlägt man daher die vorliegende „Laboriumstechnik für Biochemiker“ auf.

Dieses Buch, 1965 erschienen, ist die Übersetzung eines 1959 in Prag herausgekommenen Werkes. In mehreren Kapiteln wurde zwar einige Literatur nachgetragen, doch zahlreiche Kapitel wurden ohne Überarbeitung in die deutsche Ausgabe übernommen, so daß in ihnen die Literatur nur bis in die

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 1046 (1965).

Mitte der Fünfzigerjahre verarbeitet ist. In den Kapiteln XV und XVI (tabellarische Übersichten über die Darstellungsverfahren und physikalisch-chemischen Konstanten der Proteine) z. B. stammt weniger als 1 % der zitierten Literatur (4 Zitate von insgesamt 1112!) aus den Jahren nach 1955. Die Tabelle über die Zusammensetzung von Proteinen ist ebenfalls zehn Jahre alt, in der Puffer-Tabelle vermißt man den heute so häufig verwendeten Tris-Puffer.

Im allgemeinen Teil, der etwa ein Drittel ausmacht, werden die grundlegenden Arbeitstechniken eingehend besprochen, die Beschreibung der physikalisch-chemischen Methoden dient dagegen mehr der Orientierung denn der direkten Anleitung. Im speziellen Teil sind zahlreiche Kapitel ausführlich und mit großer Sachkenntnis abgefaßt, so z. B. die von den Herausgebern geschriebenen Abschnitte über die Darstellung biochemischer Präparate. Das Hauptgewicht wurde, wie im Vorwort erwähnt, auf Proteine und Nucleinsäuren gelegt. Bei einer Neuauflage wäre – vielleicht auf Kosten der eher in ein Taschenbuch gehörenden tabellarischen Übersichten – eine etwas gleichmäßigere Behandlung aller Gebiete wünschenswert, auch wenn manche Gebiete weniger aktuell sind.

Im Vorwort wird der „Bamann-Myrbäck“ empfohlen (erschienen 1941), einen Hinweis auf die „Methods in Enzymology“ (Band 1 erschien 1955) oder den „Hoppe-Seyler/Thierfelder“ (erschienen ab 1953) vermißt man dagegen. Diese Angabe ist charakteristisch für das ganze Buch. Man versteht nicht, daß die Herausgeber der Übersetzung des vor sechs Jahren erschienenen Buches ohne durchgreifende Überarbeitung zustimmten. Der Benutzer, der das Buch ja nicht gleich beim Kauf eingehend prüfen kann und sich daher nicht zuletzt auf die guten Namen der Autoren verläßt, merkt erst nach einiger Zeit, daß er sein Geld hätte besser anlegen können. In seiner veralteten Form kann das Buch nicht empfohlen werden.

H. Sund [NB 498]

Guide to the Analysis of Pesticide Residues. Herausgeg. von H. P. Burchfield und D. E. Johnson. U.S. Department of Health, Education, and Welfare; Public Health Service, Bureau of State Services (Environmental Health), Office of Pesticides, Washington 1965. 2. Aufl., Bd. 1 und 2, Lose-Blatt-Heftung, insgesamt 584 Blatt, 24 Abb., 26 Tab., zusammen \$ 12,75.

In den vergangenen Jahren wurden vor allem in den USA zahlreiche Analysemethoden erarbeitet, die es gestatten, Rückstände der toxikologisch wichtigsten Schädlingsbekämpfungsmittel aus Wasser, Boden, pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln, oder aus Körperflüssigkeiten zu isolieren und noch in äußerst geringen Konzentrationen nachzuweisen. Untersuchungsergebnisse aus verschiedenen Laboratorien können jedoch nur ausgewertet werden, wenn die Analysen mit vergleichbaren Methoden durchgeführt werden.

Das vorliegende Werk bringt daher hauptsächlich bewährte Arbeitsvorschriften zum Nachweis von Rückständen insektizider Chlorkohlenwasserstoffe, Phosphorsäure- und Thiophosphorsäureester sowie herbizider Chlorphenoxycarbonsäuren, die bei Untersuchungen im Rahmen des Public Health Service einheitlich verwendet werden sollen. Aufgenommen wurden vor allem solche Verfahren, mit denen in

einem Arbeitsgang gleichzeitig mehrere Pestizide schnell und sicher erfaßt werden können.

Die einzelnen Abschnitte des Analysengangs werden nacheinander behandelt. Zuerst werden Arbeitsvorschriften zur Extraktion der Proben, dann zur Reinigung der Extrakte von störenden Begleitstoffen angegeben. Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Rückstände dienen fast ausschließlich die Papier- und Dünnschichtchromatographie sowie die Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor oder mikrocoulometrischer Anzeige; zur Sicherung der Befunde wird die IR-Spektrographie herangezogen. Mehrere Variationen eines Arbeitsabschnitts stehen nebeneinander. Jede Vorschrift ist mit einem Hinweis versehen, für welche Wirkstoffe und unter welchen Umständen sie anwendbar ist; aus diesen Angaben kann der Analytiker für jedes Problem den günstigsten Analysengang selbst zusammenstellen. Außerdem enthält das Werk zahlreiche IR-Spektren von Vergleichssubstanzen sowie umfangreiche Verzeichnisse der chemischen Bezeichnungen, Handelsnamen und Eigenschaften der gebräuchlichsten Pestizide.

In Europa beschäftigen sich erst wenige Laboratorien mit derartigen Analysen. Diese Zusammenfassung bewährter Methoden könnte wesentlich dazu beitragen, daß aufgrund der experimentellen Erfahrungen in den USA auch hier in kurzer Zeit eine intensivere Überwachung der Pestizidrückstände aufgebaut werden kann. Das Werk setzt zwar einen gewissen Überblick über die Probleme der Rückstandsanalyse voraus, es hilft aber, eigene umfangreiche und kostspielige Vorarbeiten zu vermeiden.

H.-P. Thier [NB 538]

Submicro Methods of Organic Analysis. Von R. Belcher. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966. 1. Aufl., IX, 173 S., zahlr. Abb., geb. Dfl. 27.50.

Belcher legt in seinem Buch eine Zusammenfassung der von ihm und seiner Schule seit 1951 planmäßig erarbeiteten Submikromethoden der organischen Analyse vor. Die Methoden benötigen Probemengen von 30–50 Mikrogramm; gegenüber den klassischen Mikromethoden bedeutet dies eine Verringerung der Einwaage um den Faktor Hundert. Allerdings können vorläufig nur feste Stoffe untersucht werden.

Der Aufbau des Buches entspricht demjenigen des „Pregl“. Zuerst werden die Waage und die wichtigsten anderen Hilfsmittel besprochen. Es folgen die Methoden zur Bestimmung der Elemente und der funktionellen Gruppen, den Schluß bildet die Molekulargewichtsbestimmung. Von den wichtigen Bestimmungen fehlen lediglich die des Sauerstoffs, der Verseifungs- und der Hydroxylzahl. In den meisten Fällen handelt es sich um bekannte Titrationsverfahren, die in den Submikromaßstab übertragen wurden. Bei Befolgung der sehr detaillierten Arbeitsvorschriften liegen die „maximalen Fehler“ nach Angabe des Autors nicht höher als die der Mikroverfahren. Die beschriebenen Submikroverfahren sollen indessen keineswegs die klassischen Methoden verdrängen, das Buch wendet sich vielmehr an diejenigen, dem für eine Untersuchung mit Mikro- oder Dezimilligrammverfahren nicht genügend Substanz zur Verfügung steht. Ihm wird es eine gute Hilfe sein.

W. Pfab [NB 515]

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: 69 Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 249 75; Fernschreiber 46 18 55 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, 1966. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der Inhalte dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. W. Jung und Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35, Fernschreiber 46 55 16 vchwh d; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.