

Abb. 1. Der „Ring“ $[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4]^8-$.

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung [a] (und Abstände in pm) sowie naiv abgezählte Koordinationszahlen (C. N.) und über mittlere effektive Ionenradien (ME-FIR) berechnete effektive Koordinationszahlen (E. C. N.) [b] für $\text{Ba}_6\text{F}_4[(\text{F}_4\text{AlF}_{2/2})_4]$. [Startwerte $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.61$, $r(\text{Al}^{3+}) = 0.53$, $r(\text{F}^-) = 1.30 \text{ \AA}$.]

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	C. N.	E. C. N.
Ba(1)	—	—	2/2 (280)	2/2 (279)	2/1 (278)	2/1 (270)	— (280)	2/1 (280)	10	10.0
Ba(2)	(2/2) (338)	(1/1) (327)	1/1 (259)	1/1 (267)	2/1 (278)	2/1 (273)	2/1 (290)	2/1 (296)	10 (+3)	10.4
Ba(3)	—	1/1 (307)	1/1 (266)	1/1 (284)	2/1 (277)	2/1 (298)	2/1 2/1 (276, 289)	(2/1) (344)	11 (+2)	11.0
Al	1/2 (182)	1/2 (186)	—	—	1/1 (178)	1/1 (182)	1/1 (175)	1/1 (177)	6	5.9
C. N.	2 (+2)	3 (+1)	4	4	4	4	4	3 (+1)		
E. C. N.	3.2	3.9	3.8	3.9	4.0	3.8	3.9	3.3		

[a] Ist z. B. für Ba(1)/F(6) als Motiv 2/1 angegeben, so bedeutet dies, daß Ba(1) zwei F(6), jedoch F(6) nur ein Ba(1) als Nachbar hat. [b] R. Hoppe, Z. Kristallogr. 150, 23 (1979).

Vier in einer Ebene befindliche Al-Atome bilden ein fast quadratisches (Kantenlängen 3.50₁ und 3.54₂ Å) Rechteck. Zwei der vier sie verbrückenden F-Atome liegen in der glei-

chen Ebene, jedoch leicht zur Ringmitte ausgelenkt; die beiden anderen sind nicht nur leicht „nach außen“, sondern auch so ausgelenkt, daß sich eine „Sessel“-Konformation schwach andeutet. An jedem Al ergänzen vier weitere, terminale F zum Oktaeder. Die Koordinationszahl für Ba beträgt 10–11, doch fällt die naive Abzählung bei Ba(2) und Ba(3) nicht leicht (vgl. Tabelle 1). Die „Ringe“ sind raumsparend angeordnet (Abb. 2).

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE^[8]) für $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ (5141 kcal/mol) stimmt gut ($\Delta=0.7\%$) mit der

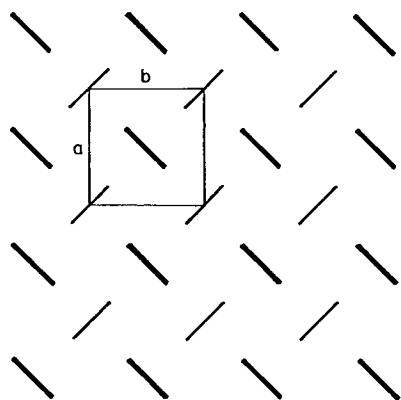


Abb. 2. Orientierung der Ringe $[\text{Al}_4\text{F}_{20}]^8-$ in $\alpha\text{-Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, Blickrichtung [001] (schematisch; verdickte Striche: $z=1/2$, dünne Striche: $z=0$).

Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride (5179 kcal/mol) überein. Ob und wie weit paramagnetische Ionen der Übergangsmetalle statt Al^{3+} in den Ring eingebaut werden können, bleibt zu untersuchen.

Eingegangen am 11. Januar 1980 [Z 491]

- [1] a) W. Burow, R. Hoppe, Angew. Chem. 91, 71 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 61 (1979); b) H. Sabrowsky, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968).
- [2] a) V. Wilhelm, R. Hoppe, J. Inorg. Nucl. Chem., Suppl. 1976, 113; b) W. Klemm, E. Huss, Z. Anorg. Allg. Chem. 258, 221 (1949); c) R. Hoppe, R. Hopmann, Naturwissenschaften 53, 501 (1966).
- [3] a) C. Brosset, Thesis, University of Stockholm 1942; b) Z. Anorg. Allg. Chem. 239, 301 (1938); c) R.-H. Odenthal, R. Hoppe, Monatsh. Chem. 102, 1340 (1971); d) R. Lösch, Ch. Hebecker, Z. Naturforsch. B 34, 131 (1979).
- [4] H. G. von Schnerring, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 13 (1967).
- [5] J. Ravez, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969 (5), 1583.
- [6] A. J. Edwards, R. D. Peacock, R. W. H. Small, J. Chem. Soc. 1962, 4486; J. A. Holloway, R. D. Peacock, R. W. H. Small, ibid. 1964, 644.
- [7] B. K. Morell, A. Zalkin, A. Tressaud, N. Bartlett, Inorg. Chem. 12, 2640 (1973).
- [8] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

NEUE BÜCHER

Theorie und Methoden der Enzymkinetik. Von H. Bisswanger. Verlag Chemie, Weinheim 1979. XII, 239 S., geh. DM 48.00.

Die vorliegende Einführung in Theorie und Praxis der Enzymkinetik ist eine wertvolle Bereicherung der deutschsprachigen Literatur dieses Fachgebietes.

Im ersten – theoretischen – Teil werden die Grundlagen von Bindungsgleichgewichten ausführlich dargestellt und mit Beispielen belegt. Die kooperative Ligandenbindung wird eingehend behandelt. Das Kapitel „Enzymkinetik“ beginnt mit den Grundlagen der Kinetik chemischer Reaktionen und geht anschließend auf die Besonderheiten enzymka-

talysierter Reaktionen ein. Erfreulich detailliert werden die graphischen Auswertemethoden behandelt (z. B. Lineweaver-Burk, Hanes, Eadie-Hofstee und direktes lineares Diagramm); ihre Vor- und Nachteile werden anhand der Fehlerbetrachtungen diskutiert. Besonderen Wert legt der Autor auf die Kritik der in Biochemie-Lehrbüchern oft ausschließlich verwendeten Lineweaver-Burk-Auftragung. Nach einem ausführlichen Abschnitt über Enzymhemmung werden verschiedene Typen von Mehrsubstratreaktionen vorgestellt.

Der zweite – methodische – Teil enthält Beschreibungen der gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden und der notwendigen Apparate für Bindungsstudien und Aktivitätstests,

z. B. Ultrafiltration, Gleichgewichtsdialyse, Absorptionsphotometrie, fluorometrische Methoden, CD-, ORD-, IR- und Raman-Spektroskopie. Einige Methoden zur Analyse schneller Kinetiken (Strömungs- und Relaxationsmethode) werden ebenfalls erläutert.

Kritik: Neben den Originalarbeiten sollte eine größere Anzahl von Übersichtsartikeln zitiert werden, die dem interessierten Leser die Möglichkeit geben, tiefer in die Materie einzudringen. Einige aktuelle Gebiete, z. B. die Carrierkinetik oder die Anwendung von Isotopenmethoden, sollten ebenfalls berücksichtigt werden. Die Beschreibung einiger Apparate, z. B. des Photometers, könnte dagegen entfallen.

Die vorliegende Einführung in die Enzymkinetik wird zweifelsohne eine rasche Verbreitung finden, insbesondere unter Studenten der Naturwissenschaften in höheren Semestern.

Gebhard von Jagow [NB 509]

Oxygen Free Radicals and Tissue Damage. Ciba Foundation Symposium 65 (new series). Excerpta Medica, Amsterdam 1979. VIII, 381 S., geb. \$ 52.75.

Im Juni 1978 fand das von D. W. Fitzsimons organisierte und von I. Fridovich geleitete Treffen über Sauerstoffradikale und Gewebsschädigung statt. Über die mit den toxischen Sauerstoffmetaboliten verbundene Problematik ist in den letzten zehn Jahren erstaunlich viel bekannt geworden, und der Symposiumsbericht enthält durchweg hochaktuelle Artikel – ein Buch von der geschätzten hohen Qualität der Ciba Foundation Symposia.

Die Bildung von O_2^- und von Wasserstoffperoxid unter physiologischen Bedingungen in tierischen Zellen ist ein universelles Attribut des aeroben Stoffwechsels, und es gibt auch experimentelle Hinweise für die Möglichkeit der Bildung des Hydroxylradikals und von Singulett-Sauerstoff in biologischen Systemen. Diese Sauerstoffmetabolite werden mit toxischen – und auch nicht-toxischen – biologischen Wirkungen in Zusammenhang gebracht.

Im ersten, überwiegend chemisch orientierten Abschnitt wird zunächst auf die Chemie des Sauerstoffs (H. A. O. Hill), die Reaktivität von O_2^- mit Aminosäuren (B. H. J. Bielski, E. G. G. Shine) und die Beziehungen zwischen Eisenstoffwechsel und Sauerstoffaktivierung (R. R. Crichton) eingegangen. R. L. Wilson fragt nach der biologischen Relevanz des Hydroxylradikals in vivo, und R. J. Flower gibt eine aktuelle Übersicht über die Biosynthese von Prostaglandinen, bei der ja Hydroperoxyintermediate eine Rolle spielen.

Zur enzymatischen Abwehr von Sauerstoffradikalen dienen Superoxid-Dismutase (Fridovich), Glutathion-Peroxidase (ein Kapitel in der bewährt lebendigen Manier von L. Flohé) und Katalase (hier die wohl einzige „Unterlassungs-sünde“: ein Kapitel dazu fehlt). T. F. Slater beschließt diesen Teil mit einer Übersicht über den Schutz gegen Schäden durch Lipidperoxidation, und G. Cohen präsentiert die neuen Resultate, die mit der nichtinvasiven Methode der Alkanexhalation (Ethan, Propan, Pentan) bei Lipidperoxidation erhalten wurden.

Die nichtenzymatischen Abwehrmöglichkeiten (Stichwort: Antioxidantien) werden nicht in einem speziellen Kapitel behandelt; gelegentlich wird von der Rolle des α -Tokopherols gesprochen – ein derzeit noch relativ unklares Gebiet.

Nun folgt ein hochinteressanter Abschnitt über pathophysiologische Systeme. M. P. Esnouf et al. berichten über die mögliche Rolle von O_2^- bei der Vitamin-K-abhängigen Carboxylierung im Verlauf der Prothrombinsynthese, bei der ein Vitamin-K-Epoxid postuliert wird. O. Hayaishi und E. R. Yoshida zeigen die spezifische Induktion der Indolamin-2,3-Dioxygenase der Lunge durch ein bakterielles Lipopolysac-

charid. Die Rolle von Sauerstoffmetaboliten bei der Phagozytose wird in drei Beiträgen von A. W. Segal und A. C. Allison, D. Roos und R. S. Weening sowie S. J. Klebanoff und H. Rosen dargestellt. Klebanoff erwähnt außerdem noch die starke H_2O_2 -Bildung bei der Befruchtung des Seeigeleis, eine Ergänzung zu Otto Warburgs frühen Studien zu diesem Thema. Die folgenden Berichte beschäftigen sich mit der Zelltoxizität von Sauerstoffmetaboliten in antibakteriellen Systemen (B. Reiter), bei der Entzündung (J. M. McCord, K. Wong) und bei der Paraquatvergiftung (L. L. Smith et al.) sowie mit Ozoneffekten (B. D. Goldstein).

Das Buch überzeugt nicht nur durch die Qualität der Einzelbeiträge, sondern auch durch die detaillierten, angeregten und anregenden Diskussionen der Beiträge sowie außerdem durch allgemeine Diskussionen über die Rolle von Zink bei mehreren O_2^- -abhängigen Prozessen und über allgemeine Fragen wie Cancerogenese. Das schnell wachsende Gebiet ist nicht ohne Kontroversen, und auch diese werden ange- sprochen. Ein Stichwortverzeichnis ermöglicht es, leicht Querverbindungen herzustellen.

Im ganzen ein recht empfehlenswertes Buch (bis auf den etwas prohibitiven Preis).

Helmut Sies [NB 506]

Polymer-Polymer Miscibility. Von O. Olabishi, L. M. Robeson und M. T. Shaw. Academic Press, New York 1979. XII, 370 S., geb. \$ 42.50.

In den letzten zehn Jahren haben Polymermischungen wachsendes Interesse gefunden. Die Literatur spiegelt zwei Forschungsrichtungen wider: Einerseits gibt es zahlreiche Arbeiten mit mehr oder weniger detaillierten experimentellen Informationen, andererseits Versuche der Theoretiker, molekulare Modelle für solche Systeme zu entwickeln.

Das vorliegende Buch gibt einen ausgezeichneten Überblick über diese beiden Richtungen. Es beginnt mit den Grundlagen des Gebietes und führt bis zum neuesten Stand klassischer statistischer thermodynamischer Betrachtungen. Die physikalische Bedeutung der in verschiedene molekulare Modelle eingeführten Parameter wird eingehend diskutiert.

Bei den experimentellen Angaben aus der Literatur besprechen die Autoren zuerst kritisch die Methoden zur Bestimmung des Zustandes der Mischungen. Bisher veröffentlichte Arbeiten über mischbare (Co-)Polymermischungen sowie einige Erläuterungen der Ergebnisse sind übersichtlich zusammengestellt. Für nichtmischbare Polymer-Paare wird der Leser auf andere Publikationen hingewiesen.

Bekanntlich sind die meisten Polymer-Paare nur teilweise mischbar; es wird heutzutage viel Mühe aufgewendet, um die Mischbarkeit zu verbessern. Die Autoren diskutieren mehrere für diesen Zweck brauchbare Methoden.

Das Ziel der meisten Arbeiten über Polymermischungen sind Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Polymere. Im vorliegenden Buch werden vielerlei physikalische Eigenschaften mischbarer Polymer- und Copolymermischungen im Zusammenhang mit theoretischen Modellen und experimentellen Befunden besprochen. Einige industrielle Anwendungen – auch von Zweiphasensystemen – illustrieren die wirtschaftliche Bedeutung der vielseitigen Polymermischungen.

Abschließend lässt sich sagen, daß dieses Buch dem Polymer-Theoretiker als aktueller Wegweiser für zukünftige Untersuchungen dienen kann, während der Industrieforscher Hinweise auf die praktischen Möglichkeiten mischbarer Polymere finden wird. Darüber hinaus ist es ein ausgezeichnetes Nachschlagewerk.

L. A. Kleintjens [NB 510]