

abhängigkeit der Molrefraktion (gerechnet nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung) von Xenon über den gesamten Dichtebereich. Sie fanden, daß im Gas- und Flüssigkeitsbereich die Molrefraktion um nicht mehr als $\pm 1\%$ variiert, und daß keine Anomalie am kritischen Punkt existiert. Die verbleibende geringe Dichteabhängigkeit ändert sich systematisch, und zwar nimmt die Molrefraktion bei kleinen Dichten mit der Dichte zu und bei größeren Dichten ab. Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit geringfügig; es konnte eine schwache Abnahme der Refraktion mit steigender Temperatur festgestellt werden. Beim Übergang zu festem Xenon wurde eine kleine Abnahme der Molrefraktion festgestellt. Mit dieser Untersuchung sind viele ältere Experimente, vor allem in der Nähe des kritischen Punktes, bei denen anstelle der Dichte der Brechungsindex gemessen wurde, nachträglich gerechtfertigt.

J. A. Brace und J. V. Champion [Department of Physics, Sir John Cass College, London E. C. 3 (England)] brachten eine neue Erklärung des Kerr-Effektes in Flüssigkeiten, welche aus nichtrpolaren und optisch isotropen Molekülen (z. B. CCl_4) aufgebaut sind. Danach wird durch das elektrische Feld die Molekülverteilung in der Weise gestört, daß das innere Feld optisch anisotrop wird. Da diese Modifikationen der Paarverteilung mit dem Quadrat der Feldstärke geht, gibt sie zu einer Pseudo-Hyperpolarisierbarkeit Anlaß. Die beobachteten Kerr-Konstanten und deren Temperaturabhängigkeit können auf diese Weise größtenteils erklärt werden.

Einige Kurzvorträge befaßten sich mit der Einführung eines „effektiven Paarpotentials“, das den Veränderungen des tatsächlichen Paarpotentials durch das Auftreten dreifacher Dipol-Wechselwirkungen Rechnung tragen soll. Wichtig ist, daß die Korrektur jeweils davon abhängt, welche Funktion man genau wiedergeben will. Einige Versuche setzen die Korrektur so an, daß die mittlere potentielle Energie richtig wiedergegeben wird, wobei die Analysen mit Hilfe von Monte-Carlo- oder Störungsrechnungen durchgeführt werden, andere wieder wollen die radiale Verteilungsfunktion richtig wiedergeben und verwenden dafür eine Graphenentwicklung. Beide Entwicklungen ergeben ein effektives Paarpotential, das etwas positiver als das Zweikörperpotential ist und eine schwache Abhängigkeit von Volumen und Temperatur aufweist.

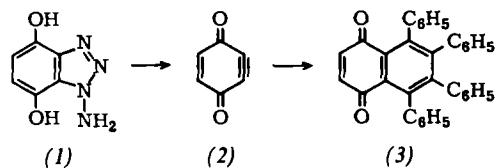
Schließlich soll eine vorläufige Monte-Carlo-Berechnung von *J. A. Barker* und *R. O. Watts* [University of Waterloo, Ontario (Canada)] an Wasser referiert werden. Sie legten eine von *Rowlinson* angegebene Ladungsverteilung im Wassermolekül sowie ein Lennard-Jones-Potential zugrunde, und erhielten in Energie, Wärmekapazität und radialer Verteilungsfunktion recht gute Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten. Es ist bezeichnend, daß zumindest für eine ungefähre Wiedergabe der Eigenschaften von Wasser kein spezifischer Assoziationsmechanismus angenommen werden muß.

F. Kohler [VB 207]

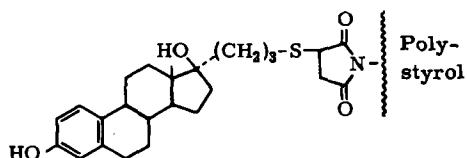
RUNDSCHAU

LSD zeigt in vitro mit Kalbsthymus-DNA Wechselwirkungen, die T. E. Wagner aufgrund circulardichroitischer Befunde als Intercalation (Einschiebung) in den DNA-Doppelstrang interpretiert. Da es jedoch unwahrscheinlich ist, daß die dadurch bewirkten Konformationsänderungen zu den nach LSD-Gabe beobachteten Chromosomenbrüchen führen, schlägt Wagner stattdessen vor, daß LSD bei seiner Intercalation die Phosphationen der DNA-Helix neutralisiert und so die Abdissociation von Histonen verursacht. Die Entfernung dieser basischen Proteine, denen Schutzfunktionen zugeschrieben werden, könnte die DNA für enzymatischen Angriff und Bruch anfällig machen. Für diese Hypothese sprechen auch die LSD-induzierten Veränderungen im CD-Spektrum von DNA-Poly-L-lysin-Komplexen. / Nature (London) 222, 1170 (1969) / -He. [Rd 69]

Für die Isolierung des Östrogen-Rezeptors aus Ratten-Uterus schlagen B. Vonderhaar und G. C. Mueller einen neuen Weg vor. Dabei wird Östradiol über eine 17α -Seitenkette an ein Polystyrol-Harz gebunden. Mit dem präparierten Harz, das



HNO₂ und HCl in 1-Amino-4,7-dimethoxybenzotriazol über, das bei Entmethylierung mit BBBr in CH₂Cl₂ 1-Amino-4,7-dihydroxybenzotriazol (1) liefert (65% Ausbeute). (1) wird von Ag₂O in THF + Na₂SO₄ zu 1-Aminobenzotriazol-4,7-dion, einem unbeständigen orangebraunen Öl, oxidiert. Bei schnellem Lösen in CH₂Cl₂ + 1 Äquivalent Tetracyclon und Pb-Tetraacetat-Oxidation resultierte in 40% Ausbeute 5,6,7,8-Tetraphenyl-1,4-naphthochinon (3), orange Prismen, dessen Bildung auf einfachste Weise durch Cycloaddition von intermediär gebildetem (2) an Tetracyclon und Decarbonylierung erklärt wird. Oxidation von (1) mit Pb-Tetraacetat in Gegenwart von Tetracyclon gab (3) in 60% Ausbeute. / Chem. Commun. 1969, 647 / -Ma. [Rd 73]

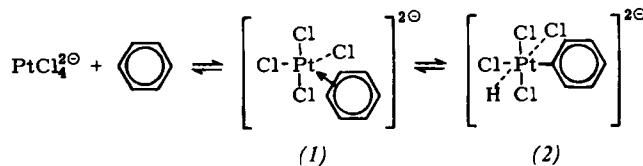


83 µmol Östradiol/g Trockenprodukt enthält, können aus Uterus-Homogenat im chargenweisen Betrieb 93% des Östrogen-Rezeptors selektiv entfernt werden. Das Harz blieb zwei Jahre bei gleicher Selektivität stabil. Bisher ergeben sich jedoch noch Schwierigkeiten beim Versuch, den Rezeptor, ein Protein, das sehr starke Affinität zum Östradiol zeigt, in aktiver Form vom Harz zu eluieren. / Biochim. biophysicae Acta 176, 626 (1969) --He. [Rd 70]

Über die Bildung von Dehydrobenzochinon, 2-Cyclohexen-5-in-1,4-dion (2), dem einfachsten Dehydrochinon, berichten C. W. Rees und D. E. West. 2-Nitro-3,6-dimethoxyanilin geht bei Behandlung mit HNO_2 . Cyanessigester. H_2/Pd .

E.-coli-Phenylalanyl-tRNA-Synthetase „erkennt“ ihre spezifische tRNA^{Phe} am 5'-Loop. Bei der Reduktion mit NaBH₄ bzw. NaBT₄ verliert tRNA^{Phe} völlig die Fähigkeit, mit Phenylalanyl beladen zu werden. (Andere tRNA wie tRNA^{Val} und tRNA^{Met} zeigen einen 20-proz. Aktivitätsverlust.) Wie L. Shugart und M. P. Stulberg nachweisen konnten, nimmt die Aktivität in dem Maße ab, in dem Wasserstoff bzw. Tritium aufgenommen wird. 80% des Tritiums werden in die seltenen Basen 5,6-Dihydrouridin und 4-Thiouridin eingebaut, etwa 20% finden sich über das tRNA^{Phe}-Molekül verteilt. Da auch die Hitze-Inaktivierung von tRNA^{Phe} auf der Spaltung von 5,6-Dihydrouridin beruht und der partielle Aktivitätsverlust anderer tRNA nach N-Äthyl-maleimid-Behandlung (Reaktion mit 4-Thiouridin) dem Angriff an diesen Basen zugeschrieben werden kann, erscheint es einleuchtend, dem Loop in der Nähe des 5'-Endes der tRNA^{Phe}, der ein Molekül 4-Thiouridin und zwei Moleküle 5,6-Dihydrouridin enthält, Funktionen als Ort der Erkennung zuzuordnen. / J. biol. Chemistry 244, 2806 (1969) / -He. [Rd 68]

Den homogen katalysierten H-D-Austausch an polycyclischen Aromaten untersuchten R. J. Hodges und J. L. Garnett mit Tetrachloroplatinat(II) als Katalysator in Essigsäure als Lösungsmittel. Die gefundenen Austauschgeschwindigkeiten lassen sich mit dem jeweils höchsten im Molekül vorkommenden Bindungsgrad in Beziehung setzen: Bei einem Bindungsgrad von etwa 1.77 (z. B. C-9-H- und C-10-H-Bindungen von Phenanthren) findet man ein scharfes Maximum der Austauschgeschwindigkeit. Bei kleineren Bindungsgraden ist die Bildung des π -Komplexes (1) geschwindigkeitsbestimmend, bei größeren die des σ -Komplexes (2). Polyphenyle tauschen



mehrere H-Atome während eines katalytischen Cyclus aus, kondensierte Aromaten nur je eines. In ortho-kondensierten Aromaten ist der Austausch behindert, außer bei Verbindungen, die ankondensierte fünfgliedrige Ringe enthalten (z. B. Acenaphthylen). / J. physic. Chem. 73, 1525 (1969) / -Hz.

[Rd 78]

Eine neue analytische Methode zur quantitativen Bestimmung tertiärer Nitrile ergab die Untersuchung der Reaktion von Nitrilen mit solvatisierten Elektronen aus verschiedenen Quellen, z. B. Na/NH₃ und Li/C₂H₅NH₂. Hierbei wird aus primären, sekundären und tertiären aliphatischen sowie aus aromatischen Nitrilen durch reduktive Decyanidierung anorganisches Cyanid gebildet, das nach Liebig mit AgNO₃ titriert wird. Die Abspaltung verläuft aus tertiären Nitrilen quantitativ. Sie erleiden ausschließlich reduktive CN-Abspaltung unter Bildung der Kohlenwasserstoffe, während primäre und sekundäre Nitrile zusätzlich zum Amin reduziert werden. Aus 1,4-Dicyanocyclohexan bilden sich u.a. Cyclohexan sowie 2- und 3-Methylpentan. / P. G. Arapakos, M. K. Scott u. F. E. Huber jr., J. Amer. chem. Soc. 91, 2059 (1969) / -Ma.

[Rd 50]

Synthetischen Graphit durch Tieftemperaturpyrolyse von Methan erhielt S. D. Robertson. Bisher konnte synthetischer Graphit nur durch Abscheidung bei 2000–2500 °C, Rekrystallisation bei 3000 °C/400 atm und Tempern bei 3400 °C gewonnen werden. Robertson pyrolysierte Methan (600 Torr) an der Oberfläche 650 oder 750 °C heißer Eisen-, Kobalt- oder Nickelfolien. Der kristalline Aufbau des Produkts wurde u. a. durch Elektronenbeugung und Moirébilder bewiesen. / Nature (London) 221, 1044 (1969) / -Kr. [Rd 62]

FXeOSO₂F, FXeOCIO₃, Xe(OSO₂F)₂ und Xe(OCIO₃)₂ stellten N. Bartlett und Mitarbeiter aus XeF₂ und den jeweils stöchiometrischen Mengen HSO₃F bzw. HClO₄ bei -110 bis -60 °C dar. Alle Verbindungen sind farblos bis schwach gelblich; die ersten drei schmelzen bei 36.6, 16.5 und 43–45 °C. Xe(OSO₂F)₂ zerstetzt sich bei 20 °C zu Xe und S₂O₆F₂, Xe(OCIO₃)₂ bei -20 °C unübersichtlich zu Xe, O₂, Cl₂O₇ und ClO₂. FXeOSO₂F und vermutlich auch die übrigen Verbindungen haben kovalente XeO-Bindungen. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß die FXeO-Gruppe im FXeOSO₂F mit den Abständen Xe—F = 1.94 und Xe—O = 2.16 Å bei einem FXeO-Winkel von 177.5 ± 0.4° nahezu linear ist; der XeOS-Winkel beträgt 123.4 ± 0.6°. In den Raman-Spektren wurden die XeF-Valenzschwingungen bei ca. 500 cm⁻¹, die XeO-Schwingungen zwischen 433 und 507 cm⁻¹ aufgefunden. / Chem. Commun. 1969, 703 / -HB

[Rd 77]

Als [BrF₂]⁺[SbF₆]⁻ liegt das Addukt BrF₃ · SbF₅ nach einer Röntgenstrukturanalyse von A. J. Edwards und G. R. Jones im Kristall vor. BrF₂SbF₆ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pcca mit a = 10.12, b = 5.81 und c = 10.95 Å ± 0.01 Å; Z = 4. Das BrF₂⁺ ist gewinkelt (93.5°), die BrF-Abstände betragen 1.69 Å. Das verzerrte SbF₆-Oktaeder hat vier kurze SbF-Abstände von 1.83 (2×) und 1.84 Å (2×). Die beiden anderen, zueinander cis-ständigen F-Atome sind zugleich Brückenatome zu zwei verschiedenen BrF₂⁺-Ionen (Sb—F 1.91 Å, BrF₂ · · · F 2.29 Å, Br · · · F—Sb 153.5°), die ihrerseits eine planare F · · · BrF₂ · · · F-Einheit bilden. Kationen und Anionen treten auf diese Weise zu unendlichen Ketten zusammen, denen eine rein ionische Formulierung [BrF₂]⁺[SbF₆]⁻ nur begrenzt gerecht wird. / J. chem. Soc. (London) 1969, 1467 / -HB

[Rd 76]

LITERATUR

Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden. Herausgeg. von H. Frieser, G. Haase und E. Klein. Bd. 1: Physikalische und chemische Eigenschaften der Silberhalogenide und des Silbers; Bd. 2: Die photographische Emulsion und die Verarbeitung photographischer Schichten; Bd. 3: Die photographische Empfindlichkeit. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1968. 1. Aufl., 1500 S., geb. DM 390,—.

Wenn die Veröffentlichungen eines großen Forschungsbereichs nur aus Zeitschriftenaufsätzen und Monographien bestehen, ist es an der Zeit, daß ein großes Werk den augenblicklichen Wissensstand zusammenfaßt und ihn ohne Ballast dem Informationssuchenden bietet.

Eben diese hohe Kunst – mehr Information durch Weglassen zu bringen – ist der Autorengruppe des vorliegenden dreibändigen Werkes hervorragend gelungen. Sie haben es verstanden, die Ergebnisse und Hand der Experimente klar aufzuziehen, die Probleme hervorzuheben und sogar zum Teil noch einen Rückblick in die Anfangszeiten der Photographie zu bieten. Bewundernswert, besonders bei einem Gesamtumfang der drei Bände von knapp 1500 Seiten, ist die Aktualität: Die Literatur ist zum Teil bis einschließlich 1967 erfaßt. Fast 5000 Zitate verweisen auf die Originalliteratur oder auf andere Zusammenfassungen. Die der Sprachschwierigkeiten wegen oft mangelhaft zitierte russische und japanische Literatur wurde gebührend berücksichtigt.

Band 1 (Autoren: J. Eggers, G. Haase und R. Matejec) befaßt sich mit den physikalischen Eigenschaften der Silberhalogenide und des metallischen Silbers. Die Angaben über Struktur und Bindung, über Mischsysteme mit anderen Metallhalogeniden, Fehlordnungen und Kristallversetzungen sowie über die thermischen, mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften sind so umfassend und auf den neuesten Stand gebracht, daß sie mühseliges Suchen in der zum Teil weit verstreuten Literatur oft entbehrlich machen werden. Die chemischen Eigenschaften des Silbers und seiner Verbindungen nehmen zwar einen etwas geringeren Platz ein, sind aber nicht weniger ausführlich behandelt.

Es ist bedauerlich, daß der Verlag das Werk nur geschlossen abgibt. Besonders der erste Band könnte zu einem wichtigen Nachschlagewerk für Wissenschaftler werden, die sich mit Silber, aber nicht mit der Photographie befassen.

Band 2 (Autoren: J. Beersmans, H. Borginon, L. Busch, J. Eggers, R. Matejec, R. Meyer, E. Moisar und M. N. Vrancken) bringt Herstellung und chemische Sensibilisierung von photographischen Emulsionen sowie ihre Verarbeitung. Kapitel 2 (des Gesamtwerkes) beschreibt in sehr knapper, aber einprägsamer Weise die Gelatine und ihre Eigenschaften. Nach Meinung des Rezessenten hätte dieses wichtige Kapitel etwas mehr Platz einnehmen können. Vielleicht sollte man auch den synthetischen Bindemitteln einige Zeilen widmen. Kapitel 3 stellt in hervorragender Didaktik die photographi-