

dem die Tüpfelprobe auf Phenolphthalein keine Rötung mehr gab. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung von Bariumacetat, und nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. (Reaktion blieb eben alkalisch.) Es wurde mit CO_2 neutralisiert, im Vakuum auf ca. 10 cm^3 eingengt und mit ca. 20 cm^3 Aceton versetzt. Nach Filtration und Nachwaschen mit Aceton wurde eingedampft. Der mit wenig absolutem Alkohol verflüssigte Rückstand wurde vorsichtig mit trockenem Aceton versetzt, und solange noch sirupöses Material auszufallen drohte, noch wenige Tropfen absoluter Alkohol zugegeben, bis weiterer Acetonzusatz nur noch eine leichte, pulvrige Fällung erzeugte, und schliesslich mit ca. 50 cm^3 Aceton versetzt. Die nach einstündigem Stehen bei 0° klar abdekantierte Lösung gab beim Eindampfen $1,4 \text{ g}$ ($94,6\%$) farblosen Sirup, der sich als völlig aschefrei erwies. Zur Reinigung wurde in wenig Wasser gelöst, die leicht opaleszierende Lösung mit einer Spur gewaschener Kohle geklärt, im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum bei 35° getrocknet. $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +15,8^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,274$ in Wasser).

$57,3 \text{ mg}$ Subst. zu $2,5197 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_{\text{D}}^{13} = +0,36^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde frisch im Hochvakuum 5 Stunden bei 60° über P_2O_5 nachgetrocknet und im Schweinchen eingewogen.

$3,434 \text{ mg}$ Subst. gaben $5,046 \text{ mg}$ CO_2 und $2,073 \text{ mg}$ H_2O

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (180,15)	Ber. C 40,00	H 6,71%
	Gef. ,, 40,10	,, 6,76%

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens wurden 55 mg getrockneter Sirup mit 40 cm^3 Fehling'scher Lösung gekocht und das ausgeschiedene Cu_2O nach Bertrand¹⁾ titriert. Verbr. $12,25 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n. KMnO}_4$. Ein gleicher Parallelversuch mit 55 mg Glucose verbrauchte $15,70 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n. KMnO}_4$. Reduktionsvermögen = 78% (Glucose = 100%).

Die Mikroanalyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

84. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierter Verbindungen.

IV. Bemerkungen zu einer Arbeit von G. Hägg²⁾

von Werner Nowacki.

(2. IV. 45.)

In der Festschrift³⁾, welche zum 60. Geburtstage von *The Svedberg* von seinen Kollegen herausgegeben worden ist, befindet sich ein interessanter Artikel von G. Hägg²⁾ über optisch aktive organische Molekeln in Krystallgittern, welcher in engem Zusammenhang mit unseren früheren Veröffentlichungen der Jahre 1942 (I) und 1943 (II)⁴⁾ über die Verteilung der Krystallstrukturen organi-

¹⁾ G. Bertrand, Bl.[3] 35, 1293 (1906); vgl. K. Josephson, B. 56, 1758 (1923).

²⁾ G. Hägg, Optically active organic molecules in crystal lattices, S. 140—154 in

³⁾ *The Svedberg*, 1884 30/8 1944; *Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala 1944*, 731 S.

⁴⁾ W. Nowacki, I. Helv. 25, 863 (1942); II. ib. 26, 459 (1943).

scher Verbindungen über die 230 Symmetriegruppen steht. *Hägg* untersucht, wie sich Krystallverbindungen, die einerseits entweder nur *d*- oder nur *l*-Molekeln aufweisen, auf die dafür einzig in Frage kommenden 65 Raumgruppen erster Art, und die andererseits gleichzeitig sowohl *d*- als *l*-Molekeln enthalten (Racemate), auf die übrigen $230 - 65 = 165$ Raumgruppen (zweiter Art) verteilen, und kommt auf Grund der in den Strukturberichten (Bde. 1—7) enthaltenen Daten zu dem Ergebnis, dass C_2^2 , D_2^4 bzw. C_{2h}^5 die für die beiden Substanzkategorien am häufigsten realisierten Raumgruppen sind, d. h. es sind dieselben Raumgruppen, welche schon bei unserer allgemeinen Übersicht (in I und II) als die häufigsten zu Tage getreten sind, indem C_2^2 mit 12%, D_2^4 mit 10,5% und C_{2h}^5 mit 22% verwirklicht sind. *Hägg* schreibt dann:

"*Nowacki's* results are, however, certainly influenced by the great number of space-group determinations which have been made on crystals containing optically active molecules (e. g. *Cox's* extensive studies on the sugars and glucosides)".

Um dies zu prüfen, wurde in Tab. 1 folgende Zusammenstellung gemacht:

Tabelle 1.

1 RG.	2 N.	3 N.	4 H.	5 N.-H.	6 N.-H.
C_2^2	109	12%	23	86	12%
D_2^4	96	10,5%	42	54	7%
C_{2h}^5	200	22%	38	162	22%
Σ	914	44,5%	173 = 94 + 79	741 = 914 - 173	41%

Kolonne 1 gibt die Raumgruppensymbole, Kol. 2 die von *Uns* (I, II) gefundene Zahl von Fällen (in I ist fälschlicherweise als Summe Σ 921 angegeben worden), Kol. 3 die entsprechenden Prozentzahlen, Kol. 4 die von *Hägg* gefundene Zahl von Fällen, Kol. 5 die Zahl von Fällen, welche man mittels Subtraktion der *Hägg's*chen von der unsrigen erhält, und Kol. 6 die entsprechenden Prozentwerte. Aus dieser kleinen Übersicht ist durch Vergleich von Kol. 3 und 6 eindeutig ersichtlich, dass auch unter Vernachlässigung der Krystallverbindungen mit optisch aktiven Molekeln an unserer Statistik grundsätzlich nichts geändert wird, weil wieder die Raumgruppen C_2^2 , D_2^4 und C_{2h}^5 als die häufigsten erscheinen. Die nächsthäufigen sind C_{2h}^6 mit 3,5 und D_{2h}^{16} mit 4%; alle übrigen liegen darunter. Einzig D_2^4 erfährt eine numerische Reduktion von 10,5 auf 7% und die Summe der drei Prozentzahlen beträgt jetzt 41 gegenüber früher 44,5%.

Des weiteren führten wir in II physikalische Gründe für die vier geometrischen Bedingungen (primitives Translationsgitter;

Asymmorphie der R.G.; Beschränkung der Symmetrieelemente auf $2_1, c, \bar{1}; 2_1$ normal c), welche eine Deduktion der drei Raumgruppen C_2^2, C_{2h}^5, D_2^4 gestatten, an, so dass wir den Satz bei *Hägg*:

"... but they (die obigen Bedingungen) can naturally not be regarded as the causes of the high frequency of these groups"

nicht gut verstehen können. Richtig ist, wie *Hägg* bemerkt, dass – rein geometrisch gesehen – obige vier Bedingungen durch folgende drei ersetzt werden können: 1. das Gitter muss 2_1 und keine andere Symmetrieachse enthalten, 2. eine Spiegelebene m ist nicht gestattet und 3. eine Gleitspiegelebene darf nicht parallel zu 2_1 sein.

Mit diesen Erläuterungen hoffen wir, unseren Standpunkt noch etwas genauer umrissen zu haben.

Mineralogisches Institut der Universität Bern.

85. Über den Aufbau von Viskosefasern mit Mantelbildung

von K. Wuhrmann.

(23. IV. 45.)

Erfolgt beim Spinnen von Viskoseseide eine derart rasche Koagulation der aus den Düsen austretenden Xanthogenatlösungen, dass die zuerst verfestigte, äusserste Schicht der Fäden den weiteren Zutritt des Fällbades ins Innere der Fasern erschwert, so entsteht eine zentrale Faserpartie, welche erst viel später koaguliert als die Randzone. Der Fadenverzug wirkt sich dann auf die ungleich stark verfestigten Faserzonen ganz verschieden aus: die Randpartie mit bereits zusammenhängendem Molekelnetz wird entsprechend den herrschenden Zugkräften orientiert, indessen dieselben Kräfte bei der noch kaum verfestigten Kernzone lediglich ein isotropes Fliessen der Molekeln veranlassen. Erfolgt die durchgehende Faserkoagulation erst dann, wenn die Verzugsstrecken bereits passiert sind, so ist der, ursprünglich vollständig homogen ins Fällbad austretende Viskosefaden heterogen erstarrt. Er besteht aus einer, je nach Spinnbedingungen mehr oder weniger dicken und scharf begrenzten Mantelschicht, sowie einem Faserkern. Eine qualitative Beschreibung und optische Untersuchung dieser Verhältnisse verdanken wir *Preston*¹⁾. Eine weitere Untersuchung von *Ohara*²⁾ ergab, dass normalerweise sogar drei Faserzonen entstehen: 1. eine sehr feine äusserste Faserhaut, 2. eine oft recht dicke Schicht (eigentliche Mantelzone) und 3. eine Kernzone. Die mikroskopisch oft kaum nachweisbare dünne Faserhaut beobachtete *Ohara* auch an *Lilienfeld*-, Acetat- und Nitratscheiden, Fasertypen, die sonst keine eigentlichen Mantelbildungen aufweisen.

¹⁾ *J. M. Preston*, *J. Soc. chem. Ind. T.* **50**, 199 (1931).

²⁾ *K. Ohara*, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **25**, 152 (1934).