

der Hydroxydkatalyse eine Verzögerung eintritt. Diese Erscheinungen treten aber nicht immer auf. —

F. O. Rice und J. J. Sullivan, Baltimore: „Keto-, Enol-Isomerie und der Mechanismus homogener Reaktionen.“

Auf Grund der Untersuchungen über die Keto-Enol-Umlagerung wird der Schluß gezogen, daß die Enolform in die Ketoform nach einem monomolekularen Mechanismus übergeht. Die Enolform oder ihre Komplexverbindung mit dem Katalysator erleidet eine Umwandlung, die von der Konzentration abhängig ist, aber völlig unabhängig von der Zeit zwischen den Zusammenstößen. Die Geschwindigkeit wird bestimmt durch eine Reaktion innerhalb des Moleküls oder des Molekülkomplexes, und diese wieder ist abhängig von der Zahl der inneren Freiheitsgrade. —

H. Goldschmidt, Oslo: „Die katalytische Wirkung von Wasserstoffionen in Äthylalkohol.“

Die Versuche führten zu dem Schluß, daß die Konzentration der Wasserstoffionen nicht das allein Entscheidende für die katalytische Wirkung der Säuren in Äthylalkohollösung ist.

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, 5. November 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. Herbert Freundlich.

Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen: „Neuere Arbeiten über Cellulose.“ (Gemeinsam mit Prof. K. H. Meyer.)

Auf Grund der von Herzog und Jancke hergestellten Röntgenogramme zahlreicher Cellulosepräparate hat im Jahre 1921 M. Polanyi eine quadratische Form für das Cellulosegitter aufgestellt. Diese rhombische Bauzelle kann als die erste Näherung bei der Aufklärung der Gitterstruktur der Cellulose angesehen werden, welcher neben der wichtigen Erkenntnis, daß ein kleiner Elementarbereich vorliegt, noch gewisse Fehler anhafteten. Es gab einige intensive Punkte des Cellulosediagramms, welche nicht innerhalb der Fehlergrenzen erklärt werden konnten. Durch eine in der Natur der Sache gelegene Verallgemeinerung der quadratischen Form — monokline Symmetrie und etwas veränderte Achsen — lassen sich sämtliche intensiven Punkte des Diagramms nativer Cellulose innerhalb der Fehlergrenzen wiedergeben. Einige schwache, nur bei sehr langer Expositionszeit auftretende Interferenzen am Äquator auf der ersten und zweiten Schichtlinie sind noch nicht völlig aufgeklärt. Das erste Ergebnis der röntgenographischen Analyse läßt sich also heute in eine übersichtliche Form bringen. Der Elementarkörper besitzt die Abmessungen $a = 8,35$; $b = 10,3$; $c = 7,96$; $\beta = 83^\circ$, und die Raumgruppe ist C_2^2 , d. h. es liegen digonale Schraubenachsen parallel der Faserachse vor. Kombiniert man diese Befunde mit der von Haworth aufgestellten Cellobioseformel, so fällt auf, daß einerseits kristallographisch die digonale Schraubenachse als Bauprinzip im Weißenbergischen Sinne aufgefunden wurde, daß andererseits der Cellobioserest ebenfalls die Symmetrie einer digonalen Schraubung besitzt. Die bekannten Schwierigkeiten bei der Erklärung der hochmolekularen Eigenschaften der Cellulose legen es nahe, zu versuchen, diese beiden Tatsachen miteinander zu verknüpfen und anzunehmen, daß das in der Cellobiose präformierte chemische Bauprinzip über den Elementarkörper hinausgreift und den Kristallit entlang der Faserachse ganz durchzieht. Es handelt sich nun darum, diese Annahme zu prüfen. Konstruiert man sich ein in C_2^2 mögliches Modell der Cellulose auf Grund der gemachten Annahme, so findet man, daß die Raumerfüllung in der Richtung der Faserachse gerade $10,3 \text{ \AA}$ beträgt, wenn man für die Raumerfüllung der Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome die besten, heute zur Verfügung stehenden Werte annimmt. Diese Tatsache stützt die Annahme des Hauptvalenzverbandes parallel der Faserachse. Auch in den Richtungen senkrecht zur Faserachse erweist sich das Modell in Übereinstimmung mit den Elementarkörperdimensionen. Die Berechnung der relativen Intensitäten mit Hilfe des ihr zugrunde gelegten Modells ergab gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die sehr charakteristischen Intensitätsverhältnisse des Cellulosediagramms lassen sich auf diese Weise wiedergeben. Insbesondere verlangt die übertragende Intensität des Äquatorpunktes (002) eine starke An-

häufung der Beugungszentren in der Ebene, die durch andere in der Literatur vorgeschlagene Modelle nicht erklärt wird. Auch die merkwürdige Bevorzugung der diatropen Ebene gegenüber den paratropen wird durch Annahme von Hauptvalenzketten verständlich. Die große Persistenz der Cellulosestruktur in der Faserrichtung, die aus zahlreichen Aufnahmen von Cellulosederivaten hervorgeht, ist ebenfalls ein Beweis für den starken Zusammenhalt der Micelle in der einen und den wesentlich schwächeren in den beiden anderen Richtungen. Auch die chemischen Eigenschaften, die Einwirkung von Alkalien, der Abbau durch Säuren, die Quellung der Cellulose in konzentrierten Salzlösungen sind mit dem Modell in bestem Einklang. Die leichte Verschieblichkeit der Interferenzen entlang der Schichtlinien und die Konstanz des Schichtlinienabstandes selbst stützt die Annahme in sich starrer „linearer Gitter“, die durch relativ geringe Kräfte zusammengehalten werden und bei den verschiedensten Beeinflussungen unter Umständen verschiedene Lagen zueinander annehmen. Demgemäß gibt es alle Übergänge zwischen dem Diagramm der nativen und der mercerisierten Cellulose, es gibt mehrere Diagramme des Celluloseacetates und des Cellulosenitrates. In diesem Sinne kommt der Identitätsperiode in der Faserrichtung eine besondere Bedeutung zu, während die beiden anderen Identitäten nicht so streng eingehalten sind. Das von K. Heß beschriebene Biosan bietet prinzipiell für die vorgeschlagene Struktur keine Schwierigkeit. Wegen der von Heß sehr in den Vordergrund gerückten Ähnlichkeit der Diagramme dieses Biosans und der Hydratcellulose wurde die Heßsche Vorschrift von Dr. Hopff nachgearbeitet. Bisher konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden; vielmehr gewinnt man den Eindruck, als ob ein langsamer, stufenweiser Abbau der Cellulose bis zur Cellubiose bzw. Glukose unter gleichzeitiger Acetylierung der entstehenden Bruchstücke eintritt. Die zur Charakterisierung der Produkte zur Verfügung stehenden Größen: die Kupferzahl, das Molekulargewicht, die Löslichkeit, die Viskosität, ändern sich durchaus kontinuierlich, wenn man in gleichen Zeitabständen Proben entnimmt und untersucht. Es wurden endlich Versuche zur Bestimmung der Micellgröße angestellt und gefunden, daß die Micellen der nativen Cellulose etwa 500 \AA lang und etwa 50 \AA dick sind. Zum Schluß wurde kurz auf in Gang befindliche Arbeiten hingewiesen, welche einerseits die Gitter niedriger Zucker mit Hilfe von Einkristalldiagrammen aufklären und andererseits in physikalisch-chemischer Richtung unsere Kenntnisse über das Modell der Cellulose dadurch vertiefen sollen, daß die Vorgänge der micellaren Adsorption und des permutoiden Durchreagierens der Micelle näher studiert werden.

An den Vortrag schloß sich eine sehr lebhafte Erörterung, an der besonders die Herren Bergmann, Herzog, Heß, Mark und K. H. Meyer teilnahmen. Auf Wunsch der Beteiligten werden nicht die einzelnen Diskussionsbemerkungen, sondern nur folgende Ausführungen wiedergegeben, mit denen Prof. Haber die Besprechung abschloß:

Wenn wir die Spekulationen über den Aufbau der Cellulose nachlesen, die bis zum Ende des vorigen Jahrzehnts veröffentlicht worden sind¹⁾, so erscheint der Fortschritt, den die Röntgenanalyse gebracht hat, ganz außerordentlich. Dabei sind zwei Stadien zu unterscheiden. Das erste Stadium beginnt mit der Feststellung, daß die Cellulose überhaupt ein Röntgendiagramm liefert. In das Verdienst dieser Erkenntnis teilen sich bekanntlich Scherrer und Herzog, die die Beobachtungen praktisch gleichzeitig und jedenfalls unabhängig gemacht haben. Für Scherrer war sie ein Fall der Anwendbarkeit jener höchst wichtigen Methode, die Debye und er geschaffen haben; für Herzog der Ausgang einer unablässigen Bemühung, den Aufbau der Cellulose mit diesem neuen Hilfsmittel aufzuklären. Herzog hat H. Mark, M. Polanyi und K. Weißenberg in seinem Institute zur Förderung dieser Frage vereinigt. Es war ein fundamentaler Fortschritt, als Polanyi auf Grund der von ihm verstandenen Röntgenfaserdiagramme²⁾ dazu gelangte, den Elementarkörper der natürlichen Cellulose mit einer genügenden Annäherung zu ermitteln, um daraus herzuleiten, daß er vier Zuckerreste, also

¹⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellung von Heß, Ztschr. Elektrochem. 26, 232 [1920].

²⁾ Ztschr. Physik 7, 149 [1921].

24 Kohlenstoffatome, enthielt. Er zog den entscheidenden Schluß, daß nach dem Röntgendiagramm entweder unendlich lange Hauptvalenzketten oder kleine Gebilde, nämlich solche mit zwei oder vier Zuckerresten in der Cellulose vorliegen müßten³⁾. Weissenberg hat dann einige Jahre später seine wichtige Entdeckung der Bauprinzipien auf die Cellulose angewandt und die Existenz einer digonalen Schraubenachse darin dargetan. Es scheint nicht, daß er dieses Resultat in einer Abhandlung niedergelegt hat, aber er hat es hier in diesem Colloquium in so eindrucksvoller Weise ausgeführt, daß ich es als sein Ergebnis in einen Vortrag aufgenommen habe, der in den „Naturwissenschaften“ veröffentlicht ist⁴⁾. Mit diesem Weissenbergschen Fortschritt war die Erkenntnis so weit geführt, daß nur noch die unendlich langen Hauptvalenzketten als eine Möglichkeit und Gruppen von ein oder zwei Zuckerresten, die nach anderweitiger organisch-chemischer Feststellung nur Glucosane oder Cellobiosane sein konnten, als die andere Möglichkeit übrigblieben.

Immerhin war nach diesen Resultaten, die in der Geschichte unserer Wissenschaft eine bleibende Stelle bewahren werden, noch eine deutliche Unsicherheit. Die mitgeteilten experimentellen Daten hatten nämlich nur ein mäßiges Maß von Exaktheit und, wie wir heute von Mark gehört haben, fehlte ihm und ebenso den anderen Beteiligten die Überzeugung, daß sich eine fortgesetzte Bemühung durch exaktere Daten belohnen würde. Das Objekt erschien unscharf bestimmt. In dieser Lage hat sich nach dem Übertritte von Mark in den Kreis der I. G. Farbenindustrie A.-G., jedenfalls unter dem großen Impuls von K. H. Meyer, eine bedeutsame Veränderung vollzogen. Die Herren in Ludwigshafen entschlossen sich, die gewaltige Mühe in die Röntgenaufnahme der Cellulose hineinzustecken, die zu einer vollen Durcharbeitung erforderlich war. Sie haben damit ein Resultat erreicht, das wir heute hier gehört haben, und das gegenüber den vor ihren Mitteilungen publizierten Resultaten aus dem Faserstoff-Institut als ein sehr wichtiger Fortschritt gekennzeichnet werden muß. Sie haben zu der ersten Annäherung damit die zweite hinzugefügt. Ich lege dabei besonderes Gewicht auf die Ausmessung der relativen und der absoluten Intensitäten.

Die Sache steht nun in der Hauptsache so: Meyer und Mark haben gezeigt, daß eine Verfolgung der Röntgenstruktur bis in die letzten, zur Zeit zugänglichen Feinheiten ein Ergebnis liefert, das sich mit der Vorstellung der unendlich langen Ketten ohne Widerspruch vereinigen läßt. Daß sich diese röntgenmäßigen Feststellungen in ihrer Gesamtheit nur mit dieser Vorstellung vereinigen lassen und auf keine Weise mit einem Aufbau aus einzelnen nebenvaleanzmäßig verknüpften Cellobiosanmolekülen zu vereinigen seien, hat Mark nicht mit Bestimmtheit behauptet, aber als sehr wahrscheinlich bezeichnet. In der Tat läßt sich eine volle Widerlegung der Verträglichkeit kleiner Moleküle mit den Röntgendaten nur auf dem Wege erbringen, daß man sämtliche Möglichkeiten durchrechnet, was eine ganz außerordentliche Arbeit zu bedeuten scheint, und es darf füglich der Gegenseite überlassen bleiben, ihrerseits zu zeigen, daß diese Daten über die Röntgenstruktur mit der spezialisierten Vorstellung, die sich der einzelne Anhänger der kleinen Moleküle jeweils bildet, verträglich sind.

Der wesentliche Einwand gegen die langen Ketten schreibt sich von präparativen Befunden her, die einerseits Bergmann, andererseits Heß erhalten haben, und von Debye-Scherrer-Aufnahmen dieser neuen Präparate. Die organisch-chemischen Befunde von Heß hat Mark ausdrücklich bestritten, aus denen von Bergmann wollen Meyer und Mark wegen der geringen Ausbeute keine bündigen Schlüsse über die Cellulose gezogen haben. Diese Differenz wird durch neue Feststellungen organisch-chemischer Natur geklärt werden müssen. Wir müssen über die Konstitution dieser Cellulose-Abbauprodukte einig sein, um zu beurteilen, ob wir mit Bergmann das Vorkommen kleinerer Strukturelemente in der Cellulose in Erwägung ziehen wollen und wie weit wir Heß in dem Schluß folgen können, daß sich die Entstehung der vorgenannten Abbauprodukte nur aus der nebenvaleanzmäßig aus Glucosan- bzw. Cellobiosanmolekülen zusammengesetzten Cellulose verstehen läßt. Die Debye-Scherrer-

Diagramme aber, die für diese neuen zweifellos niedrig molekularen Gebilde die Cellulosestruktur erweisen sollen, können dafür nach dem heutigen Stand nicht mehr als ausreichend gelten. Mark und Meyer haben zur weiteren Stütze ihres Standpunktes eine Anzahl anderer physikalisch-chemischer Gesichtspunkte in eindrucksvoller Weise zur Geltung gebracht. Jedoch sind dieselben mehr plausibel als zwingend. Persönlich habe ich vor den Darlegungen von Meyer und Mark unter dem Eindrucke gestanden, daß die kurzen Ketten die größere Wahrscheinlichkeit hätten. Die neuen Darlegungen lassen für mich die Waage zur Zeit wieder stärker nach der Seite der langen Ketten ausschlagen. Eine endgültige Erledigung erscheint mir noch nicht möglich.

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung. Berlin, 16. November 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. e. h. O. Bauer.

Fhr. von Göler: „*Untersuchungen an Messingkristallen.*“

Die Versuche erstreckten sich auf die elastischen und plastischen Eigenschaften von Kristallen aus Kupfer und den homogenen Lösungen des Zinks in Kupfer: den α -Messingen. Bemerkenswert ist die große elastische Anisotropie und der starke Bauschinger Effekt bei den Kristallen mit dem höchsten Zinkgehalt. Die Zerreißkurven von Kristallen lassen sich bekanntlich auf eine von der Orientierung unabhängige Fließkurve umrechnen. Der Verlauf dieser Fließkurve hängt in charakteristischer Weise vom Zinkgehalt ab. Bei allen Kristallen ist eine ausgesprochene Streckgrenze da, die vom Kupfer auf etwa den 2½fachen Wert bei 72er Messing steigt. Dagegen wird die Kurve im weiteren Verlauf um so flacher, je höher der Zinkgehalt ist, so daß sich die Kurven bald nach Überschreitung der Streckgrenze überschneiden und die Messingkurven unter die Kupferkurve zu liegen kommen. Die Zinkatome im Kristallgitter wirken also irgendwie entfestigend. Auf Grund einer Modellvorstellung über die Wirkung des Zinks läßt sich die Möglichkeit eines Alterungseffektes voraussagen. Tatsächlich konnte der Widerstand gegen Weiterdehnen eines gedehnten Kristalls aus 72er Messing durch Anlassen bei 350° um mehr als 10% erhöht werden.

Dr. M. Hansen: „*Altern von Kupfer-Zink-Legierungen.*“

Um in den Vorgang der beginnenden hochdispersen Entmischung übersättigter Mischkristalle tiefer einzudringen, wurden Alterungsversuche mit Kupfer-Zink-Legierungen des ($\alpha + \beta$)-Gebietes, die bei hohen Temperaturen aus β -Mischkristallen bestehen, bei Temperaturen zwischen 100° und 400° ausgeführt. Die Härtungsversuche erstreckten sich auf eine größere Anzahl Legierungen mit 60,5 bis 56,1% Kupfer und ergaben eine Bestätigung der über den Verlauf der Härte-Zeitkurven bei steigender Übersättigung und Alterungstemperatur bestehenden Gesetzmäßigkeiten im Sinne der Ausscheidungstheorie. Die Verfolgung der Widerstandsänderung während der Alterung ergab ein völlig anderes Verhalten der Kupfer-Zink-Legierungen gegenüber dem Duralumin und anderen vergütbaren Legierungen. Während bei der Alterung des Duralumins normalerweise ein Widerstandsabfall erfolgen müßte, der nach einem anfänglichen anormalen Widerstandsanstieg nach längeren Alterungszeiten auch tatsächlich eintritt, ist bei den Kupfer-Zink-Legierungen ein Widerstandsanstieg zu erwarten. Tatsächlich wird ein solcher auch bei allen Legierungen und Alterungstemperaturen beobachtet. Die Widerstandszunahme verläuft jedoch in zwei deutlich voneinander zu unterscheidenden Schritten. Der erste Teil der Widerstandszunahme ist bereits nach sehr kurzer Zeit beendet und ist offenbar von der Alterungstemperatur wenig abhängig. Die zweite Widerstandszunahme, deren Größe, Beginn und Ende von der Übersättigung und der Alterungstemperatur abhängt, verläuft bedeutend langsamer und macht nach Erreichung des Höchstwertes einer anormalen Widerstandsabnahme Platz, so daß der Endwert des Widerstandes bedeutend unterhalb des für Gleichgewicht geltenden liegt. Nach dem ersten sprunghaften Anstieg bleibt der Widerstand in der Regel eine mit Zusammensetzung und Temperatur wechselnde Zeit konstant. Die gesamte Widerstandszunahme ist erstens bei gleicher Alterungstemperatur um so größer, je übersättigter der Mischkristall, und

³⁾ Naturwiss. 9, 288 [1921].

⁴⁾ Naturwiss. 14, 849 [1926].