

tigen Problems setzt noch eine Fülle empirischer Arbeit voraus, aus der sich in hoffentlich nicht allzulanger Zeit zumindest eine Arbeitshypothese von gleicher Fruchtbarkeit ergeben wird, wie sie die Ehrlich'sche Chemozeptorentheorie darstellte.

Ansätze dazu sind bereits vorhanden, und der Ausbau neuer Methoden und die Erforschung neuer chemischer Gebiete zeigt an, daß auch bei der experimentellen Tuberkuloseforschung alles noch in ständigem Flusse ist. Interessanterweise mehren sich hier die experimentellen Ergebnisse, die der Beteiligung einer direkt bakteriziden Wirkung auf den Tuberkelbazillus eine größere Bedeutung zuerkennen:

Meißner und Hesse²⁵⁾ haben in einer Reihe von Untersuchungen Methoden entwickelt, um unter der großen Anzahl der von ihnen zu prüfenden Verbindungen (meist Farbstoffe) diejenigen zu ermitteln, die eine Heilwirkung bei Tuberkulose versprechen. Ihr Ziel war die Auffindung von Verbindungen mit einer starken Affinität zum Tuberkelbazillus, und daher haben sie zunächst versucht, eine Anfärbung der Tuberkelbazillen sowohl im Reagensglase wie im Tier (und zwar in der Bauchhöhle der Maus) zu erreichen. Kataphoreseversuche zeigten, daß in geeignetem Milieu der negativ geladene Bazillus nur von positiv geladenen Farben angefärbt wird, aber daß nicht nur das physikalische Moment ausschlaggebend ist, sondern die chemische Konstitution des Farbstoffs eine wichtige Rolle spielt. Eine weitere Auslese bedeutet die Anwendung einer speziellen, verfeinerten Prüfung der Entwicklungshemmung in vitro nach dem Verfahren von Wright, das in Gegenwart von Blut oder Serum vorgenommen wird. Die bei diesen Prüfungsmethoden als wirksam gefundenen Körper wurden dann auch im Tierversuch geprüft, und es ergab sich, daß bei milder Infektion, bei der auch nicht alle Kontrollen erkrankten, eine Wirkung zu erzielen war. Besonders bewährten sich Azinfarbstoffe, z. B. Indaminblau. Martenstein²⁶⁾ berichtete, daß er auch über Tierversuche mit auffallend gutem Erfolg durch Azinfarbstoffe verfügt. Aus Japan erschienen kürzlich Mitteilungen über den Einfluß von Phenylhydrazin auf die experimentelle Tuberkulose. Aoki²⁷⁾ berichtet, daß bei den Versuchstieren die durch Phenylhydrazinbehandlung anämisch gemacht waren, die Tuberkulose milder verlief; Untersuchungen von Kuroya²⁸⁾ ergaben, daß Methylierung von Anilin und Phenylhydrazin besonders in p-Stellung

die Wirkung auf Tuberkelbazillen im Reagensglasversuche steigert, während Substituierung in der Aminogruppe unwirksam ist. Eine abtötende Wirkung hatte besonders p-Tolylhydrazin und Xylindin, das erstere war auch im Tierversuch wirksam, wenn es auch nur zu einem abgeschwächten Infektionsverlauf und nicht zur Heilung führte. Auf die Versuche von Courmont und seinen Mitarbeitern²⁹⁾, welche die Wirksamkeit von Menthol, Citronellal und verwandter Körper auf Tuberkelbazillen feststellten, auf ähnliche Untersuchungen von Fabry³⁰⁾ mit Eucalyptol, kann hier nur verwiesen werden, zumal Tierversuche mit diesen Verbindungen nicht vorliegen. Hailer³¹⁾ hält es nicht für ausgeschlossen, daß die von ihm im Desinfektionsversuch besonders wirksam gefundenen Verbindungen, aromatische Carbonsäuren (Salicylsäure, Phenylpropionsäure) aber auch Thymole, z. B. Chlorthymol, auch im lebenden Organismus sich bewähren.

Andere Versuche, z. B. diejenigen von Funakoka³²⁾, der mit dem Ca-Salz der Glucose- oder Fructosephosphorsäure arbeitete, und ferner die Versuche mit Lipoiden (Helpin), wie sie Freund und Magat³³⁾ und kürzlich erst Jötten und Sartorius³⁴⁾ wieder durchgeführt haben, werden von den Autoren selbst als unspezifische Wirkungen aufgefaßt, die durch Veränderung der Immunitätslage zwar keine Heilung der Tuberkulose, aber einen milderen Verlauf verursachen. Die Begünstigung der Heilung durch Überführung des akuten Prozesses in einen chronischen, in fibröse Heilung übergehenden erstrebt auch die Photosensibilisierung mit Eosin (Löwenstädt³⁵⁾), deren Ergebnisse allerdings noch umstritten sind.

Wie aber auch immer der Mechanismus der Heilung sein möge, für die direkte nicht minder wie für die indirekte Wirkung kommt es in Betracht, daß es überhaupt gelingt, wirksame Stoffe an die tuberkulösen Krankheitsherde und — bei bakteriziden Verbindungen — an die Erreger heranzubringen. Dies scheint nach den wertvollen Untersuchungen von Jessen³⁶⁾ nicht mehr ausgeschlossen. Er zeigt, daß bei Anwendung großer Dosen wäßriger Fuchsinlösung mit einem Zusatz von 3% Salicylsäure (als Beize) eine Anfärbung tuberkulöser Nekroseherde im tierischen Organismus gelingt und damit die Möglichkeit einer Reaktion von Erreger und Medikament aufeinander gegeben ist. [A. 83.]

²⁵⁾ Compt. rend. Soc. Biologie 99, 1742 [1928].

³⁰⁾ Ann. Inst. Pasteur 40, 521 [1926].

³¹⁾ Dtsch. med. Wchschr. 1928, Nr. 46.

³²⁾ Jap. med. World 9, 312 [1929].

³³⁾ Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. 106, 720 [1926].

³⁴⁾ Arch. Hygiene 103, 66 [1930].

³⁵⁾ Virchows Arch. 266, 99, 1927.

³⁶⁾ Beitr. z. Klinik d. Tuberkulose 72, 108 [1929].

Elektrostatische Behinderung der freien Drehbarkeit.

Von Dr. L. MEYER, Göttingen, Physikalisch-chemisches Inst. der Universität.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a.M. am 14. Juni 1930.

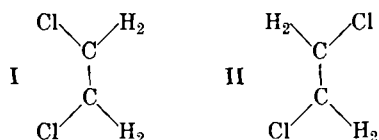
(Eingeg. 23. Juni 1930.)

Das Problem der freien Drehbarkeit ist auf Grund von Dipolmomentmessungen in letzter Zeit wieder in den Vordergrund gerückt worden (vgl. Vortrag Wolf). Bekanntlich setzt sich das Gesamtmoment eines Moleküls vektoriell aus Einzelmomenten zusammen, deren Träger die Bindungen zwischen je zwei Atomen sind. Auf dieser Additivitätsregel beruhen eigentlich sämtliche Schlüsse, die man vom Dipolmoment aus auf die Konstitution des Moleküls ziehen kann. Bilden nun die von einem Atom ausgehenden einwertigen Valenzen einen Winkel mitein-

ander, wie z. B. am Sauerstoff oder Kohlenstoff, so ist infolge der freien Drehbarkeit die Vektoraddition der einzelnen Bindungsmomente zu einem Gesamtmoment des Moleküls nicht mehr eindeutig. Beispielsweise kann das 1,2-Dichloräthan zwei Extremlagen einnehmen, die der Cis- und der Trans-Stellung des analogen Äthylen-derivats entsprechen würden.

In der Trans-Stellung würde das Molekül, da es vollkommen symmetrisch gebaut ist, das Gesamtmoment Null haben, während in der Cis-Stellung die beiden ausschlag-

gebenden C-Cl-Momente auf derselben Seite liegen und so ein recht beträchtliches Gesamtmoment erzeugen. Es



ist daher von Interesse, die Drehmöglichkeit um die C-C-Verbindungsline, die von der Stereochemie auf Grund des Nichtvorhandenseins von Isomeren gefordert wird, in ihrem genaueren Mechanismus zu untersuchen und zu sehen, ob und wie es möglich ist, trotz der Winkelunbestimmtheit bei der Drehung das Gesamtmoment des Moleküls aus den Einzelmomenten zu berechnen.

Da bei der Drehung Ladungen gegeneinander bewegt werden, die sich elektrostatisch anziehen und abstoßen, so läßt sich voraussehen, daß bei jeder Drehung ein Energie-Minimum vorhanden sein wird. Die elektrostatischen Kräfte wirken der thermisch erregten Drehung entgegen, und es hängt jetzt von dem Stärkeverhältnis zur thermischen Energie ab, ob das Molekül sich mehr oder minder in der Lage des Energieminimums befindet, oder ob die Drehung wirklich „frei“ ist.

Für das 1,2-Dichloräthan bedeutet dies, daß das Molekül bei Überwiegen der elektrostatischen Kräfte, d. h. bei tiefen Temperaturen sich mehr oder minder in der Transstellung befinden, da diese durch die überwiegende Abstoßung der beiden Cl-Atome das Energieminimum darstellt, und so das Gesamtmoment 0 haben wird. Wächst jetzt die thermische Energie im Verhältnis zu den elektrostatischen Kräften, das heißt, steigert man die Temperatur, so wird die Drehung immer mehr erregt werden, und das Molekül bekommt ein endliches Gesamtmoment, das bei völlig ungehinderter Drehung einen oberen Grenzwert erreicht. Diese Behinderung der freien Drehbarkeit und die damit verbundene Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes wurde vor etwa einem Jahr von Eucken und Meyer¹⁾ qualitativ vorausgesagt.

Eine quantitative Untersuchung dieses Problems²⁾ auf klassischer Grundlage mit Hilfe des Boltzmannschen e-Satzes führte zu dem Ergebnis, daß die Drehbarkeit nur dann behindert ist, wenn die elektrostatischen Kräfte $\frac{1}{10}$ der thermischen Energie, das heißt $\frac{1}{10} \cdot kT$ überschreiten. Und das ist nur außerordentlich selten der Fall. Die sich gegeneinander drehenden Einzelmomente dürfen nicht mehr als ungefähr $3A$ voneinander entfernt sein, wenn sie sich gegenseitig stören sollen. Eine Behinderung der Drehbarkeit und die damit verbundene Temperaturabhängigkeit des Gesamtmoments ist z. B. für die COOH-Gruppe und besonders für die Weinsäuren und auch für das 1,2-Dichloräthan zu erwarten und konnte beim Äthylenchlorid auch experimentell bestätigt werden. In den übrigen Fällen, wie z. B. dem Hydrochinon-di-Äthern, die oft auf den Einfluß der Drehbarkeit untersucht wurden, ist die Rotation tatsächlich „frei“, das heißt, alle möglichen Lagen sind bei der Drehung gleich wahrscheinlich. Man darf sich hierbei nicht eine gleichförmige Rotation vorstellen, sondern der sich drehende Teil des Moleküls bewegt sich durch die Zusammenstöße mit anderen Molekülen auf seiner Bahn in Brownscher Molekularbewegung hin und her, verweilt aber in allen Lagen gleich lange.

Einen weiteren Einblick in den Mechanismus dieses inneren Freiheitsgrades bieten die Untersuchungen von

1,2-Dichloräthan im Gaszustande mit Hilfe von Röntgenstrahlen durch Debye und Elektronenstrahlen durch Wierl. Debye findet, daß seine Röntgeninterferenzen sich mit der Transform des 1,2-Dichloräthans vereinigen lassen, während Wierl aus der Elektronenbeugung folgert, daß zwar keine freie Drehbarkeit vorhanden ist, jedoch Cis- und Trans-Form in ungefähr gleicher Menge vorhanden sei. Vorläufig stehen diese beiden experimentellen Befunde voll nebeneinander.

Das Debyesche Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Schlüssen, die man in klassischer Weise, wie angedeutet, ziehen kann, nämlich, daß nicht sämtliche Lagen um die Drehungsachse gleichberechtigt sind, sondern daß die Transstellung als Lage des Energieminimums bevorzugt wird.

Der Wierlsche Befund läßt sich mit den Ergebnissen, die man unter Verwendung des Boltzmannschen e-Satzes herleitet (vgl. 2) nicht unmittelbar vereinigen, jedoch muß man bedenken, daß Wierl im verdünnten Gaszustande mißt, wo wahrscheinlich der zur Anwendung des Boltzmannschen Prinzips notwendige thermische Ausgleich während der Dauer einer Rotation nicht erreicht wird. Wenn die Bewegung um die Rotationsachse daher adiabatisch, also ungestört durch Zusammenstöße vor sich geht, so wird bei Molekülen, deren Energie kleiner ist, als das hindernde Potential, an Stelle der Drehung nur Pendelung um die trans-Lage zu erwarten sein. Reicht die Rotationsenergie aber aus, um ein Überspringen zu ermöglichen, so wird die Drehung bei Annäherung an die cis-Stellung durch die elektrostatischen Kräfte stark gebremst, nach dem Durchschreiten beschleunigt. Im zeitlichen Mittel werden also die Moleküle der ersten Art am häufigsten in der Nähe der trans-Stellung zu finden sein, die Moleküle der zweiten liefern jedoch durch die Bremsung die Begünstigung der cis-Lage, ebenso wie z. B. ein ungestörtes Pendel zeitlich am längsten in den Umkehrpunkten (dem labilen Gleichgewicht) verweilt³⁾.

Die voranstehende Überlegung wird im Prinzip nicht geändert, falls die innere Rotation gequantelt ist. Kleine Rotationsquanten entarten zu Oscillationen um die trans-Stellung, während die großen sich in der geschilderten Weise am längsten in der cis-Lage aufhalten.

Zu einer Deutung des Wierlschen Befundes durch die Annahme des Vorhandenseins isolierbarer cis- und trans-Isomere, die durch ein Energieminimum voneinander getrennt sind, dürfte hiernach vorläufig kein Anlaß vorliegen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man die Drehbarkeit nicht allgemein als „frei“ bezeichnen kann, sondern, daß sie ein innerer Freiheitsgrad ist. Er dürfte in vielen Fällen voll erregt sein, seine Behinderung ist jedoch ziemlich verwickelter Natur und muß von Fall zu Fall in ihrem speziellen Mechanismus untersucht werden. Genaue Aufklärung ist wahrscheinlich nur aus der Zusammenarbeit mehrerer experimenteller Methoden möglich. Aus Dipolmessungen bei einer Tempera-

³⁾ Mit Erhöhung der Dichte vergrößert sich die Zahl der Zusammenstöße und damit der thermische Ausgleich. Die anfangs geschilderte Berechnung der elektrostatischen Drehbarkeitsbehinderung behält daher für den flüssigen Zustand, auf den sie bisher angewendet wurde, ihre Gültigkeit. Es wäre auch durchaus denkbar, daß dieser Effekt bereits bei Gasdichten von etwa 1 at eintritt, bei dem die Versuchsgase Debyes untersucht wurden; auf diese Weise würde die zunächst befremdende Diskrepanz der Ergebnisse beider Beobachter eine plausible Erklärung finden.

¹⁾ Physikal. Ztschr. 30, 397 [1929].

²⁾ Vgl. L. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 27, [1930].

tur allein Schlüsse auf die Drehbarkeits-Behinderung und dadurch bedingte Ruhelagen der Substituenten zu ziehen, wie es Bergmann und Engel tun, geht über die Genauigkeitsgrenze der Additivitätsregel und

wird dem relativ komplizierten Mechanismus der Behinderung nicht gerecht.

Herrn Prof. Eucken danke ich für die häufige Möglichkeit zur Diskussion. [A. 95.]

Röntgentagung der Deutschen Gesellschaft für technische Röntgenkunde und des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik.

Heidelberg, 2. und 3. Juni 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. Gürtler, Berlin.

Prof. D. P. Debye, Leipzig: „Röntgeninterferenzen bei Flüssigkeiten und Gasen“¹⁾.

Vortr. erörtert als Grundlage seiner Betrachtungen zunächst die innere Interferenz und die äußere Interferenz. Die innere Interferenz ist mit der Verteilung der Atome im Molekül verknüpft, die äußere Interferenz bezieht sich auf die Anordnung der Moleküle untereinander und deren mehr oder weniger große Regelmäßigkeit. Die Interferenzerscheinung, die man beobachtet bei der Zerstreuung von monochromatischer Röntgenstrahlung an einer Flüssigkeit, entsteht durch Überlagerung zweier Effekte. Für die einzelne Molekel ist die Streustrahlung schon zusammengesetzt aus den Beiträgen der einzelnen Atome. Da die Atomabstände vergleichbar sind mit der Wellenlänge, entstehen im allgemeinen Interferenzmaxima und -minima, deren Lage charakteristisch ist für die geometrische Struktur des Atomgerüsts, aus dem die Molekel besteht. Durch Beobachtung der Zerstreuung an Gasen sind diese Interferenzen nunmehr auch experimentell sichergestellt. In Flüssigkeiten ist nun außerdem der Abstand von Molekel zu Molekel ebenfalls vergleichbar mit der Wellenlänge. Dafür fehlt allerdings die starre Bindung der Molekeln untereinander. Trotzdem ist selbst in diesem Falle eine Interferenz der Molekelstrahlung mit ausgeprägten Maxima und Minima vorhanden. Es herrscht die Meinung vor, daß die Deutlichkeit der Maxima verknüpft sein muß mit einer gewissen Regelmäßigkeit der Molekelanordnung selbst in Flüssigkeiten, eine Regelmäßigkeit, die vielleicht erinnern könnte an die Gitteranordnung der Atome in festen Kristallen. Es wurde nun ein Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, auf rein experimentellem Wege die Molekelanordnung in Flüssigkeiten streng und eindeutig zu bestimmen, vorausgesetzt, daß die für die Molekel allein charakteristischen „innermolekularen“ Interferenzen bekannt sind. Die Grundlage für die Anwendung der Methode wird gebildet von Aufnahmen, bei denen die von einer Flüssigkeitsoberfläche kommende Streustrahlung photographiert wird. Hat man es z. B. mit flüssigem Quecksilber zu tun, so wird man irgendein Hg-Atom in Gedanken herausgreifen und die Lage irgendeines anderen dauernd weiter verfolgten Atoms relativ zum Erstgenannten betrachten können. Man wird dann von einer Wahrscheinlichkeit W sprechen können, die als Funktion des gegenseitigen Abstandes r die relative Wahrscheinlichkeit jeder gegenseitigen Lage mißt. Diese Funktion W ist es, welche experimentell bestimmt werden kann. Es zeigt sich bei der Ausführung, daß die Kurve für W Maxima und Minima hat, daß also nicht alle gegenseitigen Entfernungen gleichberechtigt sind, sondern gewisse Abstände relativ oft, dazwischenliegende Abstände dafür seltener besetzt sind. Die für W erhaltene Kurve beschreibt also die geometrische Struktur der Flüssigkeit erschöpfend. Sie läßt, qualitativ betrachtet, erkennen, daß man in der Tat selbst in Flüssigkeiten wie Quecksilber von einer Art kristalliner Struktur von Flüssigkeitsbereichen sprechen kann, deren Durchmesser allerdings nur wenige Atombestände beträgt.

Diskussion: Geheimrat Prof. Dr. Rinne weist darauf hin, daß in der Mineralogie und Kristallographie die Form für die Aggregation der kleinsten Teilchen eine gewisse Rolle spielt, die Isotaxie ist in diesem Sinne aufzufassen. Bei flüssigen Kristallen ist die Struktur dadurch bedingt, daß es sich um langgestreckte Gebilde handelt, die sich parallel stellen. Prof. Debye verweist auf die Annahme, wonach, wenn man verschiedene Alkohole in flüssiger Form miteinander vergleicht und die Kohlenstoffketten immer länger werden läßt, dann in dem Röntgenbild der Flüssigkeiten ein zweites Maxi-

mum auftreten wird, das immer an einer bestimmten Stelle liegt. Das eine Maximum soll den Abstand in der Querrichtung, das zweite Maximum den Abstand in der Längsrichtung charakterisieren, der bei Vermehrung der Kohlenstoffkette immer länger wird. Prof. Simon weist darauf hin, daß die Ergebnisse der Untersuchungen Debyes im guten Einklang mit anderen Ergebnissen stehen. So ändern sich beim Schmelzen die Eigenschaften der Körper sehr wenig. Auch die technischen Eigenschaften der geschmolzenen Körper unterscheiden sich wenig von denen der festen Körper. Was wir bei den Schmelzkurven beobachten, deutet darauf hin, daß es einen kritischen Punkt im kristallisierten Zustand geben wird. Interessant wäre es, wenn man ein Gas über den kritischen Punkt hinaus aufnehmen könnte. —

Prof. Dr. G. v. Hevesy, Freiburg i. Br.: „Quantitative Spektralanalyse mit Röntgenstrahlen.“

Die quantitative röntgenspektroskopische Analyse bezweckt die Ermittlung der Zusammensetzung eines Minerals, einer Legierung oder einer andern Untersuchungsprobe auf rein physikalischem Wege. Es wird aus der Intensität einer charakteristischen Röntgenlinie des gesuchten Elementes auf dessen Konzentration geschlossen (Emissionsanalyse), oder aber es wird aus der Schwächung, welche die Intensität eines bestimmten Bereiches des Röntgenspektrums beim Durchgang der Strahlen durch die betreffende Substanz erleidet, die Konzentration des gesuchten Elementes bestimmt (Absorptionsanalyse). Vortr. geht nun insbesondere auf die Emissionsanalyse ein mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Röntgenstrahlen zur Erregung des charakteristischen Spektrums. Man arbeitet in der Regel so, daß man die zu untersuchende Substanz in eine Vergleichssubstanz einbettet, die geeignete Vergleichslinien emittiert. Man mischt z. B. einer Grundsubstanz wie Eisenoxyd 1% Kupferoxyd und 1% Cadmium bei und bestimmt dann das Intensitätsverhältnis. Dann mengt man der Analysenprobe 1% Cadmium bei und bestimmt wieder die Emission. Die Emissionsanalyse basiert darauf, daß fremde Substanzen beide Linien, die des Kupfers und des Cadmiums, in gleicher Weise beeinflussen. Diese Analyse besitzt aber manche Schwierigkeiten, die unter anderem darauf beruhen, daß das Intensitätsverhältnis durch fremde Stoffe verändert werden kann. Wenn das fremde Atom Linien emittiert, die zwischen beiden zu vergleichenden Absorptionskanten der zu vergleichenden Elemente fallen, so können die von Fremdschubstanz emittierten Röntgenstrahlen die zu vergleichenden Linien verschieden anregen. So eignet sich bei der Bestimmung des Tantal als Vergleichssubstanz das Erbium. Wenn Zink in größerer Menge vorhanden ist, so wird die Analyse gefälscht, die Erbiumlinien erscheinen verstärkt, die Tantallinien nicht. Ein anderer Fall der Störung besteht darin, daß zwischen den beiden Linien, die man vergleicht, Absorptionskanten eines Fremdelements liegen, in diesem Fall wird die Linie der kürzeren Wellenlänge selectiv durch die Fremdschubstanz absorbiert. Wenn die Absorptionskante der Verunreinigung zwischen den Kanten der zu vergleichenden Linien liegt, erscheint die Linie des Elementes mit der kürzeren Absorptionskante geschwächt. Diese Schwierigkeiten werden eliminiert, wenn man möglichst Elemente vergleicht, deren Kanten bzw. Linien nahe aneinanderliegen. Platin kann man mit Tantal nachweisen, ohne daß ein Element des periodischen Systems den Nachweis beeinflußt. Der Vortr. hat eine Tabelle entworfen, in der für alle Elemente geeignete Vergleichslinien angegeben sind und die Vergleichbarkeit mit anderen Elementen angeführt ist. Diese Art der Störungen ist prinzipieller Natur, da die Lage der Emissionslinien und Absorptionskanten vom Atom abhängt. Eine andere Art von Störungseffekten tritt durch die Meßanordnung auf. In der Regel läßt man Kathodenstrahlen auf die Analysenproben auffallen, dabei können die dünnen Oberflächenschichten schmelzen, die Zusatzsubstanz kann verdampfen und die Analysenprobe kann leicht entmischt werden. Voraussetzung der quan-

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 43, 514 [1930].