

- Chem. 217, 43 [1933]. — (5) J. B. Conant u. M. Pappenheimer, Journ. biol. Chemistry 98, 57 [1932]. — (6) Th. B. Coolidge, ebenda 98, 755 [1932]. — (7) Journ. Chim. physique 25, 641 [1928]; 26, 424, 447 [1929]. Compt. rend. Acad. Sciences 192, 680 [1931]. — (8) Erg. Enzymforschg. I, 209 [1932]. — (9) H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3327 [1913]. — (10) LIEBIGS Ann. 467, 95 [1928]. — (11) A. Bertho u. K. P. Basu, ebenda 485, 26 [1931]. — (12) Biochem. Ztschr. 250, 466 [1932]. — (13) Ebenda 166, 454 [1925]; Naturwiss. 14, 758 [1926]. — (14) Biochem. Ztschr. 254, 102 [1932]. — (15) Ebenda 254, 97 [1932]. — (16) LIEBIGS Ann. 494, 159 [1932]. — (17) Biochem. Ztschr. 267, 202 [1933]. — (18) Ebenda 265, 90 [1933]. — (19) Journ. biol. Chemistry 99, 575 [1933]. — (20) Science 77, 589 [1933]. — (21) Skand. Arch. Physiol. 59, 201 [1930]. — (22) T. Thunberg, ebenda 63, 99 [1931]. H. v. Euler u. R. Nilsson, Hoppe-Seylers Ztschr. physiol. Chem. 194, 260 [1930]. — (23) Ebenda 217, 1 [1933]; LIEBIGS Ann. 505, 73 [1933]. — (24) D. C. Harrison, Biochemical Journ. 26, 1295 [1932]. — (25) Proceed. Roy. Soc., London, Serie B 113, 150 [1933]. — (26) H. Wieland u. B. Claren, LIEBIGS Ann. 492, 183 [1932]. — (27) H. Wieland u. R. Sonderhoff, ebenda 499, 213 [1932]. — (28) H. Wieland u. F. Wille, ebenda 503, 70 [1933]. — (29) Ebenda 503, 61 [1933]. — (30) Biochem. Ztschr. 262, 238 [1933]. — (31) Ztschr. Biol. 93 (N. F. 75), 121 [1932]. — (32) A. Hahn, ebenda 88, 89, 516 [1928]; 91, 315 [1931]. — (33) Hoppe-Seylers Ztschr. physiol. Chem. 217, 156 [1933]. — (34) H. Wieland u. A. Lawson, LIEBIGS Ann. 485, 193 [1931]. — (35) H. Wieland u. K. Frage, Hoppe-Seylers Ztschr. physiol. Chem. 186, 195 [1930]. — (36) D. C. Harrison, Biochemical Journ. 25, 1011 [1931]. — (37) F. Bernheim, ebenda 22, 1178 [1928]. — (38) N. Berend, Biochem. Ztschr. 260, 490 [1933]. — (39) K. Myrbäck, H. v. Euler u. H. Hellström, Hoppe-Seylers Ztschr. physiol. Chem. 212, 7 [1932]. — (40) B. Andersson, ebenda 217, 86 [1933]. — (41) J. Banga u. A. Szent-Györgyi, ebenda 217, 39 [1933]. — (42) H. J. Deuticke, PFLÜGERS Arch. Physiol. 230, 556 [1932]. — (43) Skand. Arch. Physiol. 64, 177 [1932]. — (44) Biochem. Ztschr. 254, 381 [1932]. — (45) Ebenda 265, 141 [1933]. — (46) K. Lohmann, ebenda 254, 332 [1932]. — (47) Hoppe Seylers Ztschr. physiol. Chem. 215, 64 [1933]. — (48) O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Ztschr. 257, 492 [1933]; 258, 496 [1933]; 260, 499 [1933]. — (49) Th. Wagner-Jauregg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1298 [1933]. [A. 42.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

39. Hauptversammlung vom 17. bis 20. Mai 1934 in Bonn a. Rh.

Die Versammlung wurde durch den 1. Vorsitzenden der Gesellschaft, Geh. Rat Prof. Dr. Schenck, Münster, in der neuen Aula der Universität begrüßt.

Im Vorjahr fand die Tagung in Karlsruhe statt, der Stadt, in der Haber die erste technische Ammoniaksynthese gelang; die diesjährige Tagung führte nach Bonn, in die Nähe der Kölner ACHEMA. Das Land stromaufwärts von Bonn ist die Wiege der aromatischen Chemie, stromabwärts liegen die großen Werke der chemischen Industrie. In Karlsruhe grüßte die Versammlung zum ersten Male Hitlers Reich, in diesem Jahre ist sie mit ihm vertraut. Eine Konzentration aller Sinne auf das Ganze ist erforderlich und eine Aktivierung der schöpferischen Kräfte. In Zusammenarbeit mit der „Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“ hat die Bunsen-Gesellschaft eine Anzahl von vordringlichen Aufgaben in Angriff genommen und hofft es künftig in erweitertem Maße tun zu können, um zu ihrem Teil an der Arbeit der Gesamtheit beizutragen.

In der geschäftlichen Sitzung wurde Prof. Dr. H. G. Grimm, Ludwigshafen, zum 1. Vorsitzenden gewählt, 2. Vorsitzender wurde Geh. Rat Schenck. Schatzmeister wie im Vorjahr: Prof. Dr. F. Bergius, Heidelberg. — Die nächste Tagung 1935 findet wieder zur Pfingstzeit statt; über die in Aussicht genommenen Tagungsorte Graz oder Danzig soll noch entschieden werden.

#### Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema:

„Aufgaben und Ziele der physiko-chemischen Forschung in der organischen Chemie.“

E. Hertel, Bonn: „Physikalisch-chemische Probleme der organischen Chemie.“

Die organische Chemie arbeitet mit Raummodellen von Molekülen, die gewisse Isomere, optische Antipoden usw. voraussehen lassen, sie vermag diese vorausgesagten Körper auch zu isolieren, bei der Zuordnung der isolierten Körper zu den Raummodellen versagen aber im allgemeinen die chemischen Methoden und müssen durch physikalische ergänzt werden. Eine der Hauptaufgaben physikalisch-chemischer Forschung in der organischen Chemie besteht darin, das geometrische Modell organischer Moleküle zu kontrollieren, zu ergänzen und zu präzisieren. (Ermittlung von Winkelungen, Konfigurationsbestimmungen bei cis-trans-Isomeren durch Dipolmessungen, absolute Konfigurationsbestimmungen bei optischen Antipoden, Problem der freien Drehbarkeit.) Besonders eingehend behandelte Vortr. das letztergenannte Problem, das im Bonner Institut in verschiedenen Arbeiten studiert worden ist. — Die physikalische Chemie leistet aber noch mehr: Sie überlagert dem geometrischen Modell ein energetisches, aus dem das physikalische und chemische Verhalten der Moleküle gedeutet werden kann (Vektoren-System der lokalisierten Dipole, Ellipsoid der Pola-

risierbarkeit, Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität usw.). — Eine andere Frage physikalischer Natur ist die nach den innermolekularen Feldern und ihren Kräften (Kernschwingungsspektrum, ortsgebundene und bewegliche Elektronen). Hier scheint die quantenmechanische Behandlung von Hückel und Pauling von entscheidender Bedeutung zu werden.

Schließlich behandelte Vortr. noch das Studium der Oberfläche der Moleküle und der Felder ihrer Umgebung — es gibt hier nur wenige Methoden: u. a. Protonenstrahlen (Protonenaffinität), Komplexbildung — sowie die Eingriffe in das Molekül. Solche Eingriffe können erfolgen durch Lichtabsorption, durch Elektronenstoß, durch Atome und Radikale, durch kollidierende Moleküle. —

K. W. F. Kohlrausch, Graz<sup>1)</sup>: „Ramanpektrum und organische Chemie.“

Der Ramaneffekt hat für die organische Chemie eine große Bedeutung, weil er ein gegenüber der Ultrarotmethode sehr einfaches Verfahren für die Bestimmung des „Kernschwingungsspektrums“ vielatomiger Moleküle liefert, das außerdem exakter ist als die Ultrarotmethode. Unter Kernschwingungsspektrum versteht man die Gesamtheit der Schwingungen, welche die Atome im Molekül gegeneinander ausführen können.

Einen direkten theoretischen Zusammenhang zwischen Molekülbau und Spektrum herzustellen, ist zurzeit nicht möglich, weil das innermolekulare Kraftfeld zu wenig bekannt ist, weil die Übertragung der Makromechanik auf molekulare Dimensionen möglicherweise unstatthaft ist und weil schließlich die organischen Moleküle eine zu komplizierte Rechnung erfordern. Man ist daher auf Empirie angewiesen, und für die Auswertung der Spektren faßt man folglich am besten Atome gleichwertiger Bindungen zu Gruppen zusammen. — An zahlreichen Illustrationsbeispielen erläuterte Vortr. dieses Verfahren, zeigte die Zuverlässigkeit der erhaltenen Ergebnisse und ging auf die im Ramanpektrum sich äußernden konstitutiven Einflüsse ein (übernormale Intensität der Linien, Frequenzverschiebungen). — Von dem Ziel der Auswertung aller Linien des gesamten Spektrums ist man heute noch weit entfernt, das Erreichen dieses Ziels dürfte den Abschluß einer Entwicklungsstufe bedeuten. —

Chr. Gerthsen, Gießen: „Erzeugung, Beschleunigung und Beugung von Protonenstrahlen.“

Vortr. behandelte zwei Fragen: Wie kann man schnelle Protonen erzeugen, und wie kann man ihre Wellennatur nachweisen? Obwohl die ursprüngliche Anordnung von Wien im Prinzip auch heute noch zur Erzeugung der Kanalstrahlen benutzt wird, hat man doch den bei Verwendung hoher Spannungen bedeutenden apparativen Aufwand vermindern können, indem man die Protonen der nacheinander wiederholten Einwirkung eines geringeren Potentialgefälles aussetzte. — Der Nachweis der Wellennatur der Protonenstrahlen durch Beugungsversuche ist schwierig, weil entsprechend der kleinen

<sup>1)</sup> Vgl. a. Stichwort Ramaneffekt im Sachregister, diese Ztschr. 43, 1175 [1930]; 44, 1012 [1931]; 45, 827 [1932].

*de-Broglie*-Wellenlänge von größerenordnungsmäßig 1 X-E. der Beugungswinkel nur etwa 1° groß ist. Bei einem Abstand Beugungszentrum-Platte von 350 cm ist der Durchmesser des Beugungsrings nur 0,5 cm. Auch nachdem Beugungsversuche von *Meibom* und *Rupp* die Erwartungen der Theorie bestätigt hatten, blieben noch die Schwierigkeiten bestehen, ob die beobachteten Ringe tatsächlich durch einen Beugungseffekt oder durch einfache Stoßprozesse zu deuten waren. Die eindeutige Entscheidung zugunsten der Wellennatur der Strahlung brachten erst Versuche über Wechselwirkung gleichartiger Teilchen (H-Kanalstrahlen in Wasserstoff). Nach der Wellenmechanik ist bei 45° die Hälfte der klassischen Streuung zu erwarten, und das wurde tatsächlich gefunden. —

H. *Mark*, Wien: „Das Raumbild organischer Moleküle und Molekellaggregate.“

Für die Bestimmung von Atomabständen steht außer den beiden Interferenzmethoden mit Röntgen- und Elektronenstrahlen, die auf feste und gasförmige Körper angewandt werden können, noch die optisch-spektroskopische (Rotations-Feinstruktur) zur Verfügung. Neben den Atomabständen interessieren weiterhin besonders die Winkel zwischen den Atombindungen, zu ihrer Bestimmung ist neben den Interferenzmethoden die Messung des permanenten Dipolmomentes besonders wichtig. Vortr. diskutierte dann eingehend die Deformierbarkeit des allen organischen Verbindungen zugrunde liegenden Kohlenstoff-Tetraedermodells und zeigte, daß alle Methoden größerenordnungsmäßig den gleichen Energiebetrag liefern, der für die Spreizung des Tetraederwinkels um 10° aufzuwenden ist (1000 bis 3000 cal). Eine andere Möglichkeit zur Berechnung dieser Größe glaubt Vortr. in den Kompressibilitätsdaten des Diamanten zu finden. Wenn man annimmt, daß sich bei leichter Kompression die Atomabstände nicht ändern, dann erhält man 4000 cal. als den für 10° Spreizung aufzuwendenden Energiebetrag, also einen in der Größenordnung mit den nach den anderen Methoden bestimmten übereinstimmenden Betrag. — Weiter behandelte Vortr. noch Fragen der freien Drehbarkeit, der Cis-trans-Isomerie, sowie die energetische Charakterisierung der Starrheit einer Bindung. Die heute in der organischen Chemie besonders interessierenden Fragen sind aber weniger solche der eben genannten Art. Es sind vielmehr Fragen z. B. nach der Struktur der Carotinoide, der Flavine, nach dem Sitz einer Doppelbindung u. dgl. Vortr. ist der Meinung, daß auch in diesen komplizierten Fällen die Interferenzmethoden Aussicht auf Erfolg bieten, daß aber der Erfolg nicht bei Untersuchung einer einzelnen Substanz erwartet werden kann, sondern nur in der von *W. H.* und *W. L. Bragg* begonnenen Weise, bei der die verschiedenen Glieder einer Stoffklasse systematisch studiert werden. —

K. F. Bonhoeffer, Frankfurt a. M.: „Photochemie einfacher organischer Verbindungen<sup>2)</sup>.“

Die photochemischen Reaktionen einfacher organischer Verbindungen werden (unter Beschränkung auf aliphatische Körper) besprochen. Jede photochemische Reaktion besteht aus einem durch die Lichtabsorption ausgelösten primären Vorgang und den sich anschließenden Folgereaktionen. Für die Deutung sind Kenntnis des Absorptionsspektrums und kinetische Untersuchungen erforderlich. Die Sekundär-Reaktionen sind meist Reaktionen der freien Atome und Radikale. Es werden dann die von den verschiedenen Forschern an bestimmten Verbindungen bzw. Verbindungsklassen erhaltenen Ergebnisse besprochen: Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan), Alkyhalogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone (bestuntersuchte Verbindungsgruppe), einbasische Säuren, Photochemie der Doppelbindung (Mechanismus der Umlagerung stereoisomerer Formen). —

#### Einzelvorträge.

H. Staudinger, Freiburg (Brsg.): „Über das Viscositätsgesetz<sup>3)</sup>.“

Es wird angenommen, daß die im kristallisierten Zustand bei vielen organischen Verbindungen (Paraffine, Paraffinderivate, Cellulose) festgestellte langgestreckte Gestalt (Faden-

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu Smakula, Lichtabsorption und chemische Konstitution, ref. diese Ztschr. 47, 431 [1934].

<sup>3)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 45, 428, 770 [1932].

oder Stäbchenform) der Moleküle beim Lösen sich nicht wesentlich ändert, so daß auch die gelösten Moleküle Stabform besitzen. Infolge dieser Stabform der Moleküle ist nun zu erwarten und hat sich auch im Versuch gezeigt, daß die spezifische Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Verbindungen mit verschiedenem Molekulargewicht nicht die gleiche ist, wie es bei Stoffen mit annähernd kugelförmigen Molekülen, z. B. bei Monosacchariden und Disacchariden der Fall ist, sondern die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von Stoffen mit fadenförmigen Molekülen wächst proportional mit der Länge der Moleküle, also proportional mit deren Molekulargewicht an. Es besteht also zwischen spezifischer Viscosität und Molekulargewicht folgende einfache Beziehung:

$$\eta_{sp} (1,4\%) = y \cdot n,$$

wobei y die Viscosität eines Kettenatoms in 1,4%iger Lösung und n die Zahl der Kettenatome ist. Wie Vortr. an zahlreichen Messungsergebnissen zeigt, ist die spezif. Viscosität nur von der Stäbchenlänge, nicht vom Durchmesser des Stäbchens abhängig. Wenn der Durchmesser systematisch variiert wird, so findet sich bei gleichbleibender Kettenlänge immer dieselbe spezifische Viscosität, wie z. B. bei Tetrakosan, Squalen, Perhydrosqualen, Squalen-tetrahydrobromid. (Die absolute Viscosität ist natürlich verschieden.) Durch Viscositätsuntersuchung kann also die Form der Moleküle in Lösung bestimmt werden, und — da sich bei Kristallisation die Molekülform nicht ändert — auch die Molekülform im Kristall ohne Röntgenuntersuchung. Die obige Beziehung gilt nur für Kohlenwasserstoffe und homöopolare sauerstoffhaltige Verbindungen. Bei heteropolaren organischen Stoffen sind die Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität der Lösung viel komplizierter, so z. B. bei den meisten stickstoffhaltigen Verbindungen. Kommen Ringe in der Kette von fadenförmigen Molekülen vor, so ist für einen Ring ein besonderes Inkrement in die obige Formel einzusetzen. Zahlreiche Versuche zeigen, daß die oben angegebene Viscositätsbeziehung einen sehr großen Gültigkeitsbereich besitzt, Viscositätsmessungen stellen also die beste Methode zur Molekulargewichtsbestimmung der hochmolekularen Verbindungen dar. —

K. H. Meyer, Genf: „Präzisionsbestimmungen der Viscosität von Lösungen höherer Kohlenwasserstoffe.“

Vortr. hat an einem Beispiel möglichst genaue Viscositätsmessungen angestellt und zwar am Prototyp von *Staudingers* Stäbchenmolekülen, den höheren normalen Grenzkohlenwasserstoffen C<sub>17</sub>—C<sub>30</sub>. Die Fehlerdiskussion ergibt eine Genauigkeit der Messungen von etwa 1,5%. Bei den normalen Paraffinen in Tetrachlorkohlenstoff wurde nicht wie von *Staudinger* Konstanz, sondern ein ausgesprochener Gang der Viscositätswerte y gefunden; die spezif. Viscosität nimmt rascher zu als das Molekulargewicht. Bei den Werten von *Staudinger* ist zu erkennen, daß sie durch Ablesefehler verfälscht sind; es findet sich in ihnen eine Streuung von 20%, das ist ungefähr ebensoviel wie der Gang in den Messungen des Vortr. — Außerdem hat Vortr. noch einen Kohlenwasserstoff untersucht, mit dem *Karrer* Resultate erhielt, die von denen *Staudingers* abweichen: Cycloheptadekan. Wenn die im Kristall gefundene Molekülform für die Viscosität maßgebend wäre, dann müßte dieser Stoff eine Viscosität wie C<sub>18</sub> haben, tatsächlich wurde aber eine Viscosität von C<sub>8</sub> beobachtet. Vortr. knüpft keine Theorien an diese Messungen, hält es aber für angezeigt, daß das umfangreiche und wertvolle experimentelle Material von *Staudinger* durch ganz exakte Messungen ergänzt wird. —

In der Aussprache<sup>4)</sup> zu diesen beiden Vorträgen erklärt *Staudinger* zu der Frage der von *Karrer* untersuchten Verbindung, daß *Karrer* im ganzen drei Viscositätsmessungen gemacht hat, und dazu in 20—30%iger Lösung, während für die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes ausdrücklich verdünnte Lösungen gefordert werden. Das Viscositätsgesetz ist erwiesen, die letzten Messungen waren sehr genau. Das Versuchsmaterial von *Meyer* ist als Beweis gegen das Viscositätsgesetz ungenügend, weil das Gesetz um so besser gültig ist, je größer das Molekül ist. Vortr. hat niedere Mole-

<sup>4)</sup> Vgl. a. die Aussprache zum Vortrag *Staudingers* in Madrid, ref. diese Ztschr. 47, 359 [1934], und den Vortrag in Köln, ref. diese Ztschr. 47, 412 [1934].

küle wie  $C_{17}$  bei seinen Messungen vermieden. — Mark ist der Meinung, daß die praktische Verwendbarkeit und die angenäherte Gültigkeit der von Staudinger angegebenen Beziehung außer Zweifel stehen. Man sollte aber nicht sagen, „Viscositätsgesetz“, sondern „Regel“. Darüber hinaus hält es Vortr. nach allen vorliegenden physikalischen Messungen (Dipolmoment, Ramaneffekt usw.) im Gegensatz zu Staudinger für unwahrscheinlich, daß die Moleküle als starre Stäbchen vorkommen. Nun läßt sich das Viscositätsverhalten aber aus hydrodynamischen Berechnungen mit recht großer Sicherheit erschließen, und da zeigt sich, daß bei Annahme starrer Stäbchen die Viscosität mit dem Quadrat der Stäbchenglänge wachsen müsse. Anders ist es, wenn biegsame Ketten angenommen werden, die infolge der molekularen Stöße zu unregelmäßigen Gebilden verkürzt werden; dann folgt Staudingers Gleichung. Jedenfalls ist die Beziehung von Staudinger mit der Annahme starrer Stäbchen nicht verträglich.

Lothar Hock, Gießen: „Die Quellungswärme des Kautschuks.“ (Nach Versuchen mit Hans Schmidt und Hans Wagner.)

Die Quellungswärme (Qw.) von Kautschuk und Kautschukmischungen ist von Vortr. und Mitarbeitern wiederholt bestimmt worden; dabei wurde praktisch stets die bei der Quellung mit überschüssigem Quellungsmittel auftretende „ganze“ Quellungswärme festgestellt. Die neueren Untersuchungen galten einem calorimetrischen Studium des Quellungsvorganges selbst, wobei geprüft werden sollte, ob die Quellung von Kautschuk im Gegensatz zu anderen untersuchten Stoffen (Eiweiß, Agar, Holz, Stärke) stets endotherm erfolgt und in welcher Weise die Qw. des Kautschuks von der Vorgeschichte des Kautschuks und der chemischen Natur des Quellungsmittels abhängt. — Die Ergebnisse der Versuche lassen sich am besten durch die Annahme deuten, daß die Ausnahmestellung des Kautschuks in erster Linie auf seinem Aggregationsvermögen beruht, das mit zunehmender Zeit zur Bildung immer größerer und festerer micellarer Komplexe innerhalb seiner Kolloidstruktur führt. Die verschiedenen Quellungsmittel vermögen unterschiedlich stark auf diese Komplexe desaggregierend zu wirken, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die bei anderen quellbaren Stoffen beobachtete exotherme Quellung durch eine endotherme ersetzt wird, um so mehr, je stärker die desaggregierende Wirkung des Quellungsmittels ist. — Die experimentelle Bestimmung der Qw. erfolgte in einem Zwillingscalorimeter mit empfindlichem Thermoelement; auf 1 g Kautschuk wurden 0,01 bis 3 cal (+ und -) gefunden. Je nach Wahl des Quellungsmittels beobachtet man endotherme Quellung (in Benzol z. B. -2 cal/g, in Benzin -0,1 cal/g) oder exotherme Quellung (in  $CCl_4$  z. B. +2,3 cal/g) bei Verwendung von gewalzttem Kautschuk, nach Größe und Vorzeichen aber auch ähnliche Werte an füllstofffreien Vulkanisaten. Ändert sich bei Benzin die Qw. mit der Lagerzeit des gewalzten Kautschuks innerhalb eines Monats kaum merklich, so macht sie in kurzer Zeit ganz erhebliche Fortschritte bei Verwendung von Benzol als Quellungsmittel, so daß je nach dem verschiedenen Ansprechen der einzelnen Quellungsmittel auf den jeweiligen Aggregationszustand des Kautschuks die verschiedenen zu dessen Ausbildung beitragenden Teilvorgänge gewissermaßen abgetastet werden können. —

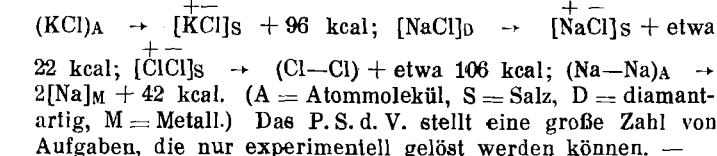
H. G. Grimm, Oppau: „Einige Experimentalaufgaben, die sich aus einer rationellen Systematik einfacher organischer Verbindungen ergeben.“

Im Jahre 1929 wurde eine rationelle Systematik der einfachsten organischen Verbindungen<sup>6)</sup> (genauer der einfachst gebauten Atommoleküle) mitgeteilt, welche in zwingender Weise jedem Atommolekül und damit auch der überwiegenden Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen einen ganz bestimmten Platz zuweist. Durch die Stellung einer Verbindung in der Systematik ist die Molekülgroße im Vergleich zu allen Nachbarmolekülen festgelegt. Die Reihenfolge der Molekülgroßen gibt andererseits die Reihenfolge aller überwiegend durch sie bestimmten Eigenschaften an: Molrefraktion, Parachor, Wirkungsquerschnitt gegenüber Elektronen, Volumkorrektur der van der Waalschen Gleichung, aus der inneren Reibung zu

berechnender Molekulardurchmesser. Diese Tatsachen werden ergänzt durch einige neue Überlegungen über die energetischen Verhältnisse. So wird festgestellt, daß die Vorgänge ( $C \equiv C$ )  $\rightarrow$   $2[C]_D$  und  $[CO_2]_{SiO_2} \rightarrow (CO_2)$  mit großer Wahrscheinlichkeit stark exotherm (unter Abgabe von etwa 100 bzw. 60 kcal) verlaufen, daß also das Auftreten von C als Diamant und von ( $CO_2$ ) als Atommolekül energetisch stark bevorzugt ist. (Es bedeuten: ( $C \equiv C$ ) = gasförmige  $C_2$ -Moleköl,  $[C]_D$  = Diamant,  $[CO_2]_{SiO_2}$  =  $SiO_2$ -artig gebautes  $CO_2$ .) Es beruht ferner ebenfalls auf den energetischen Verhältnissen, wenn Kohlenwasserstoffe als Kettenbildner vor entsprechenden Radikalen von O, N und Si außerordentlich bevorzugt sind. Als wichtige Experimentalaufgaben ergeben sich aus der Systematik die folgenden: 1. Präparative Darstellung der noch unbekannten Moleküle vom Typ AB und ABC. Vom Typ AB fehlen noch HO-F, HN=O, NH-NH und NH-CH<sub>2</sub>; vom Typ ABC ist kaum die Hälfte der 68 möglichen Moleküle bekannt, obwohl es sich in vielen Fällen um die Köpfe der sogen. homologen Reihen handelt. 2. Zahlreiche Messungen mit den bereits bekannten, in reinster Form darzustellenden Substanzen der Moleküle AB und ABC (Molrefraktionen, Bildungswärmen, Wirkungsquerschnitte, Atomabstände, Dipolmomente, Kristallstrukturen usw.), die in den meisten Fällen noch nicht bekannt sind. 3. Prüfung der Voraussagen aus der Systematik durch das so gewonnene Tat-sachenmaterial. 4. Messung aller derjenigen Eigenschaften, die außer von der Molekülgroße von der Molekülsymmetrie abhängen. —

H. G. Grimm, Oppau: „Die energetischen Verhältnisse im Periodischen System der einfachen chemischen Verbindungen.“

Aus dem Periodischen System der Atome wurde vom Vortr. kürzlich ein Periodisches System der chemischen Verbindungen (P. S. d. V.) vom Typus  $A_mB_n$  abgeleitet<sup>6)</sup>. In diesem System wird erkennbar, daß alle Stoffe, die infolge gleicher Bindungsart zur gleichen Stoffklasse gehören (Salze, Metalle, diamantartige Stoffe, Atommoleküle, Edelgase), stets an entsprechenden Stellen liegen, und daß die Elektronenzahlen beider Verbindungspartner die Bindungsart der Verbindung bestimmen. Das P. S. d. V. läßt ferner den Einfluß der Deformationsverhältnisse auf die Bindungsart erkennen, die außer von den Valenzelektronenzahlen von den Größenverhältnissen der Atome abhängen. — Vortr. gibt ein Schema an, welches die im P. S. d. V. herrschenden Verhältnisse zunächst unter Fortlassung der Übergangselemente Ti bis Ni usw. und der seltenen Erden zusammenfaßt. Die Frage, warum die einzelnen nach der Bindungsart geordneten Stoffklassen gerade in der durch das Schema gekennzeichneten Weise mit den Elektronenzahlen zusammenhängen, läßt sich durch energetische Überlegungen beantworten: die tatsächlich auftretenden Verbindungen bestimmter Bindungsart sind vor hypothetischen Verbindungen gleicher Zusammensetzung, aber anderer Bindungsart im allgemeinen stark bevorzugt. So läßt sich z. B. bei den folgenden Vorgängen abschätzen, daß sie von links nach rechts unter Freiwerden der angegebenen Energiemengen verlaufen:



E. Jänecke, Heidelberg: „Die Verbrennungs- und Bildungswärmen organischer Verbindungen in Beziehung zu ihrem Kohlenstoffgehalt.“

Im Anschluß an die früher<sup>7)</sup> mitgeteilte Wiedergabe der Zusammensetzung organischer Verbindungen durch Punkte im Dreieck oder Tetraeder werden graphische Darstellungen für die Verbrennungswärmen (bezogen auf 1 g) in Beziehung zum Kohlenstoffgehalt abgeleitet. Die Darstellung wird für drei Gruppen von Verbindungen durchgeführt: für Kohlenwasserstoffe, stickstoffhaltige, aber sauerstofffreie Verbindungen (Amine und Nitrile) und für sauerstoffhaltige Körper. Die für Gemische aus Graphit und Wasserstoff vom gleichen Gehalt

<sup>6)</sup> Diese Ztschr. 47, 53 [1934].

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196, 340 [1931].

wie die Kohlenwasserstoffe und Stickstoffverbindungen berechneten Verbrennungswärmen werden ebenfalls graphisch dargestellt. Aus der Differenz gegen die Verbrennungswärmen der betreffenden Verbindungen ergeben sich dann die Bildungswärmen. Die Figuren zeigen den Übergang endothermer Verbindungen zu exothermen bei Steigerung der Kohlenstoffzahl in den homologen Reihen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, Äthylene, Acetylene und Nitrile. Werden diesen zunächst empirischen Darstellungen die theoretischen Betrachtungen von Kharasch (Bur. of Stand. 1929, 359) zugrunde gelegt, so ergeben sich einfache Gleichungen für die Zusammengehörigkeit von Verbrennungs- und Bildungswärme zum Kohlenstoffgehalt. Für die Verbrennungswärme der (flüssigen) Grenzkohlenwasserstoffe findet man:  $q = 26,05/(1 + 2x)$ . ( $x$  ist das Äquivalentverhältnis an Kohlenstoff C/4, wobei  $x(C/4) + y(H) + z(N/3) + w(O/2) = 1$ .) Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe und sauerstofffreien Stickstoffverbindungen, bezogen auf ein Grammol:  $B = 5,81n + a$ . ( $n$  = Zahl der C-Atome.) Für jede Gruppe von Verbindungen hat  $a$  einen bestimmten positiven oder negativen Wert. Bei Übergang von einer Verbindung zu einer um CH<sub>2</sub> vergrößerten vergrößert sich demnach die Bildungswärme um 5,81 kcal. Die Tabellen zeigen gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und experimentellem Befund. —

N. G. Schmahl, Münster i. W.: „Kohlungsvorgänge bei einigen Platinmetallen“.

Die Frage nach der Kohlung der Platinmetalle hat Vortr. nach der Methode des isothermen Aufbaus mit Methan<sup>8</sup>) untersucht. Beim Palladium ergab sich bei 750° die Bildung eines Carbides Pd<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (Nachweis durch Gleichgewichtsuntersuchung und Röntgenaufnahme). Kühlte man dieses Carbid auf Zimmertemperatur ab, so löst es qualitativ und quantitativ die gleiche Menge Wasserstoff wie nicht gekohltes Palladium. Deutung der Erscheinung auf Grund der Häggsschen Anschauung als „doppelte Einlagerung“. Beim Rhodium wurden bei Beginn der Versuche geringe Abweichungen von der rein thermischen Methanspaltung gefunden, doch ließ sich im weiteren Verlauf der Kohlung (bis zu etwa 1Pd : 8C) keine Carbidbildung nachweisen. Diese gleichmäßige Quellung des Rhodiums in Kohlenstoff erinnert an die Fredenhagenschen Graphitverbindungen<sup>10</sup>). Röntgenaufnahmen von Präparaten mit 17,5 und 50% C zeigten nur Kristallitverkleinerung, aber keinen Hinweis auf Carbidbildung. Beim Platin (besonders rein) zeigte sich, daß durch Methan, Benzol- oder Alkoholdampf keine chemische Änderung eintritt, daß Acetylen aber eine durchgreifende Veränderung hervorruft. Aus den Versuchen geht hervor, daß wirklich reines Platin gegen die meisten kohlenden Gase widerstandsfähig ist, daß jedoch Verunreinigungen an Rhodium und Palladium zu einer erheblichen Herabsetzung der Widerstandsfähigkeit führen müssen (von Mylius und Hütter tatsächlich beobachtet<sup>11</sup>). —

A. Frenzel u. U. Hofmann, Charlottenburg: „Eine Graphit-Schwefelsäure-Verbindung (Graphitisulfat)<sup>12</sup>.“

Der bei der Quellung von Graphit in konzentrierter Schwefelsäure, die geringe Mengen Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel enthält, entstehende „blaue Graphit“ wurde durch röntgenographische und chemische Untersuchungen als chemische Verbindung zwischen Graphit und Schwefelsäure identifiziert. Die Röntgenanalyse ergab, daß zwischen die C-Schichtebenen sich Schichtebenen aus Schwefelsäureradikalen einschieben. Die Zusammensetzung beträgt etwa 82% C und 18% SO<sub>4</sub>H. Zur vollständigen Bildung werden pro Mol eingelagerte Schwefelsäure mindestens 1,3 Äquivalente Sauerstoff verbraucht. Alle Beobachtungen lassen sich am besten erklären, wenn man annimmt, daß die Reaktion im Hauptprodukt zur Bildung eines Bisulfates führt: nHSO<sub>4</sub><sup>-</sup> · H<sup>+</sup> + Graphit + n/2 O → n/2 H<sub>2</sub>O + [Graphit · SO<sub>4</sub>H]<sup>n</sup>. Die Bindung bewirken die vierten Valenzelektronen der C-Atome der Graphitschichtebenen. Die Graphit-Schwefelsäure-Verbindung ist nur unter konzentrierter Schwefelsäure haltbar. Spuren Wasser bewirken Zer-

setzung. Durch Reduktion z. B. mit HJ wird aus dem Sulfat wieder das Metall, der Graphit frei. Die im Röntgenbild kontinuierlich erscheinenden Interferenzverschiebungen bei der Rückumwandlung in Graphit ergeben sich im Einklang mit dem Strukturfaktor daraus, daß die Umwandlung über sehr viele Zwischenstufen verläuft: in gleichmäßiger Verteilung wandert jede zweite, dritte, vierte, fünfte usw. Schwefelsäureschichtebene heraus. —

V. Sihvonen, Helsingfors: „Über Primärvorgänge bei der Graphitoxydation.“

Bei elektrolytischer Oxydation einer porösen Graphitanode in schwefelsaurer Lösung wird bei sehr niedriger Stromdichte ein äquimolekulares Gemisch von CO<sub>2</sub> und CO ohne Sauerstoffentwicklung beobachtet, mit wachsender Stromdichte oder glatter Oberfläche nimmt die Menge des CO<sub>2</sub> zu. In Natronlauge wird nur Sauerstoff gemäß dem Faradayschen Gesetz entwickelt. Einwirkung elektrischer Entladungen: In hochverdünntem Sauerstoff führt ein schwacher hochgespannter Gleichstrom zur Bildung von 1CO<sub>2</sub> + 2CO pro eine positive oder zwei negative Valenzladungen, je nachdem ob ein bei der Polarisierung molekulare Sauerstoffionen aussendendes Platinblech gegenüber der Graphitplatte als Anode oder Kathode fungiert. Bei Anwendung von Wechselstrom wirken bei niedriger Stromdichte beide Stromkomponenten oxydierend; bei höherer Spannung emittiert das Platinblech einen chemisch inaktiven Elektronenstrom, und bei noch höherer Spannung nimmt die oxydierende Wirkung der nun sowohl molekulare als atomare Sauerstoffionen aussendenden Platinanode ab: es werden jetzt CO<sub>2</sub> und CO selbständig nebeneinander gebildet, je ein Mol pro eine positive Valenzladung. Oxydation durch Röntgenstrahlen: Bei Abschirmung gegen unmittelbare Bestrahlung und niedrigem Sauerstoffdruck wird anfangs doppelt soviel CO wie CO<sub>2</sub> gebildet, zuletzt (nach Zerkleinerung der Randatomketten) äquimolekulare Mengen. Bei unmittelbarer Bestrahlung unter sehr niedrigem Sauerstoffdruck wird primär ausschließlich CO<sub>2</sub> gebildet, abgeschirmte Bestrahlung ist in diesem Fall wirkungslos. Thermische Verbrennung: In hochverdünntem Wasserdampfstrom wird primäres CO erst an einem auf wenigstens 1400° erhitzten Graphitfaden messbar gebildet, bei immer weiter gesteigerter Temperatur nimmt die oxydierende Wirkung des Wasserdampfes allmählich wieder ab. Die primäre CO<sub>2</sub>-Bildung in Wasserdampf ist selbst an poröser Graphitoberfläche schwach. Reduktion von CO<sub>2</sub> erfolgt erst oberhalb 1400°. In hochverdünntem Sauerstoff wird bei niedriger Glühtemperatur je nach dem Vergiftungsgrad mit CO entweder 1CO<sub>2</sub> + 1CO, oder 1CO<sub>2</sub> + 2CO oder ausschließlich CO erhalten. —

K. Fischbeck, Tübingen: „Über das Reaktionsvermögen von Kristallarten.“

Neben den beim Abbau fester Stoffe erfolgenden Diffusionen von der Reaktionszone fort und zu ihr hin darf vielfach der Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit in der Phasengrenze auf das Tempo des Reaktionsablaufs nicht unterschätzt werden. Vortr. hat kinetische Untersuchungen über die Bildung von Oxydschichten auf Eisen angestellt, bei denen sich der Einfluß der Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes in der Grenze Oxyd/Metall zeigen sollte. — Nachdem festgestellt war, daß das Reaktionsvermögen der Eisenoberfläche, gemessen durch die katalytische Wirksamkeit beim Ammoniakzerfall, bei der Umwandlung von α- in γ-Eisen diskontinuierlich abnimmt, wurde die Oxydation von Stäben aus Elektrolyteisen durch O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO und SO<sub>2</sub> in diesem Temperaturgebiet gravimetrisch und volumetrisch verfolgt. — Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt beim Überschreiten des Umwandlungspunktes sprunghaft ab; die Reaktionsgeschwindigkeit der Eisenoberfläche ist also nicht unendlich groß gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit in der Oxydschicht. Dementsprechend sollte der Umsatz nach der Formel  $dx/dt = k/(A + Bx)$  erfolgen, wo A den „Reaktionswiderstand“ und Bx den mit wachsendem Umsatz x ansteigenden „Diffusionswiderstand“ bedeuten; bei der Oxydation des Eisens durch Wasserdampf wurde ein solcher Verlauf beobachtet. Auch die Oxydationsgeschwindigkeit des Mangans ändert sich am Umwandlungspunkt sprunghaft. Ein abnorm hohes Reaktionsvermögen unmittelbar am Umwandlungspunkt wurde nicht beobachtet. —

<sup>8)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 47, 364 [1934].

<sup>9)</sup> Schenck, Kurzen u. Wesselkock, ebenda 203, 159 [1931].

<sup>10)</sup> Ebenda 158, 249 [1926]. <sup>11)</sup> Ebenda 95, 257 [1916].

<sup>12)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 46, 392 [1933].

K. F. Bonhoeffer, Frankfurt a. M.: „Reaktionen mit schwerem Wasserstoff<sup>13)</sup>.“

Bei Versuchen über die Austauschbarkeit der Wasserstoffatome in organischen Verbindungen gegen D-Atome (Aldehyde, Ketone, Essigsäure, Rohrzucker, Glucose, Eiweißverbindungen) zeigte sich, daß ein Austausch nicht an den CH-Bindungen, wohl aber an OH-Bindungen erfolgt. Bei der Bildung von Alkohol aus Zucker durch Gärung in 12%igem schwerem Wasser werden zwei H-Atome (von den fünf austauschfähigen des Zuckers) durch D ersetzt. Im Zusammenhang damit wird die Gleichgewichtsverteilung der H- und D-Atome beim Austausch diskutiert und an Experimenten des  $H_2O + HD = HDO + H_2$ -Gleichgewichts erläutert. Ferner wurde ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit des reinen schweren Wasserstoffs mit gewöhnlichem Wasserstoff durchgeführt, und zwar bei der thermischen Reaktion mit Bromdampf und bei der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes an Nickeloberflächen mit Hilfe der Parawasserstoffumwandlung. Es wurde ein vollständiger Parallelismus festgestellt, der Mechanismus ist derselbe, die Reaktionen mit schwerem Wasserstoff verlaufen jedoch langsamer. Es wurden dann Reaktionsgeschwindigkeiten in schwerem Wasser als Lösungsmittel (Mutarotation, Zuckerinversion durch H-Ionen und Saccharase gemessen). Die Reaktionen verlaufen in schwerem Wasser im allgemeinen langsamer, und die katalytische Wirksamkeit von D<sup>+</sup> ist kleiner; die Rohrzuckerinversion wird aber merkwürdigerweise von D<sup>+</sup> besser katalysiert als von H<sup>+</sup>. Zum Schluß berichtet Vortr. über Versuche mit verschiedenen Organismen in Wassergemischen. An Hand verschiedener Lichtbilder zeigt Vortr., daß in schwerem Wasser zwar das Wachstum verschiedener Pilze, von Bäckerhefe u. dgl. wesentlich gehemmt wird, daß die Organismen aber nicht einfach eingehen, sondern in hochprozentigem Wasser einige Wochen existieren können. —

K. Clusius u. E. Bartholomé, Göttingen: „Die Rotationswärmen der Moleküle HD und D<sub>2</sub>. (Kernspin des Deutons.)“

Vortr. berichtet über Messungen des Verlaufs der Rotationswärme des Moleküls HD („Isowasserstoff“) zwischen 35° abs. und 70° abs. und des Moleküls D<sub>2</sub> („Diwasserstoff“) wegen des doppelten Gewichtes) zwischen 35° abs. und 117° abs. mit einer Präzisionsapparatur. Die Beobachtungen liefern folgende Ergebnisse: Isowasserstoff kommt nur als eine Molekülsorte vor. Er besitzt die Rotationswärme des zweiatomigen Rotators mit einem Maximum von 2,18 cal für C<sub>rot</sub> bei 52° abs. Diwasserstoff besteht bei Zimmertemperatur aus zwei Molekülsorten: zwei Teilen Orthodiwasserstoff und einem Teil Paradiwasserstoff. Dieser „normale“ Diwasserstoff durchläuft ein Maximum von 2,21 cal bei etwa 92° abs. Der Kernspin des schweren Wasserstoffkerns ist 1; nur dieser Wert liefert ein Mischungsverhältnis der Para-Ortho-Modifikationen, das mit den Beobachtungen verträglich ist. Die Atomabstände sind für alle drei Moleküle (H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>) zumindest innerhalb 3% einander gleich. Das Gleichgewicht 2HD  $\rightleftharpoons$  H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub> ist bei rascher Abkühlung in Metallgefäß von 1000° auf Zimmertemperatur praktisch eingefroren. Eine langsame Abkühlung des Isotopengemisches auf tiefe Temperaturen sowie eine vorübergehende Verflüssigung und Erstarrung während einiger Stunden bei 12° abs. brachten keine messbare Gleichgewichtsänderung. Das Gleichgewicht D<sub>2</sub>Ortho  $\rightleftharpoons$  D<sub>2</sub>Para ist bei tiefen Temperaturen ebenfalls vollständig eingefroren. Dies war zu erwarten, da das magnetische Kernmoment des D-Kerns kleiner als das des H-Kerns ist und bei rascher Abkühlung schon des gewöhnlichen Wasserstoffs keine Umwandlung der Ortho- in die Paramodifikation stattfindet. —

E. Bartholomé und K. Clusius, Göttingen: „Das Ultrarotspektrum des schweren Wassers und der Winkel des Wassermoleküls.“

Das Ultrarotspektrum von Wasserdampf mit verschiedenem Gehalt an D wurde im Gebiet von 2–10 μ mit Flusspatoptik untersucht; die Banden von H<sub>2</sub>O dienten dabei zur Eichung. Aus den Absorptionskurven ergibt sich, daß jedes Wassermolekül nur zwei im Ultrarot aktive Schwingungen besitzt. Dies steht nicht in Einklang mit einer Arbeit von Wood<sup>14)</sup>, der den

Ramaneffekt von flüssigem Wasser mit verschiedenem Isotopengehalt untersucht hat. Nach Wood hätte in der Gegend von 2750 cm<sup>-1</sup> Absorption auftreten müssen; diese konnte bei einer Rohrlänge von 30 cm und mit bei 70° gesättigtem Wasserdampf nicht gefunden werden. Aus dem Verhältnis der gefundenen Frequenzen läßt sich der Winkel des Wassermoleküls ermitteln; der berechnete Wert stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem von Mecke<sup>15)</sup> auf anderem Wege abgeleiteten (103° 40') überein. Die Genauigkeit der Prismenanordnung reicht allerdings nicht aus, um über evtl. kleine Winkeländerungen beim Übergang von H<sub>2</sub>O zu D<sub>2</sub>O in der Größe von etwa 1–2° Aussagen machen zu können. —

H. Sachsse, Göttingen: „Über die Anwendung der paramagnetischen Parawasserstoffumwandlung zur Bestimmung des magnetischen Momentes und des Querschnittes des paramagnetischen Stoßpartners<sup>16)</sup>.“

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß pH<sub>2</sub> sich beim Stoß mit paramagnetischen Molekülen oder Ionen umwandelt. Die Versuche an Gasen hatten gute Übereinstimmung zwischen der quantenmechanisch berechneten Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung und der experimentell bestimmten ergeben. Es handelt sich also um eine katalytische Reaktion, die sich theoretisch vollständig berechnen lässt, und man kann sie daher zu folgenden Untersuchungen benutzen, über die Vortr. berichtet: 1. Bestimmung des Momentes aus der Reaktionsgeschwindigkeit in allen den Fällen, wo Suszeptibilitätsmessungen schwierig sind (geringe Substanzmengen, chemische Reaktionsfähigkeit der Substanz). Z. B. könnten organische Radikale untersucht werden (Bestimmung des Dissoziationsgleichgewichtes usw.). Vortr. berichtet über Versuche mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, die ergeben haben, daß diese Substanz im Grundzustand unmagnetisch ist. — 2. Bei bekanntem magnetischem Moment Bestimmung der Stoßzahlen in Lösung. Versuche mit Ionen der Eisengruppe und der seltenen Erden führten zu dem Resultat, daß der Wirkungsquerschnitt unabhängig von der Ionenkonzentration (zwischen 1-molarer und 1-millimolarer Lösung), desgleichen unabhängig vom Anion und vom Charakter des Lösungsmittels ist (wässrige und alkoholische Lösungen). Es wurden die von äußeren Einflüssen ziemlich unabhängigen Querschnitte aus den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet (für die Ionen Cr<sup>+++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Yb<sup>+++</sup>, Er<sup>+++</sup>, Gd<sup>+++</sup>, Sm<sup>+++</sup>, Nd<sup>+++</sup>, Pr<sup>+++</sup>, Ce<sup>+++</sup>) und ihr Zusammenhang mit den von Goldschmidt kristallographisch berechneten Ionenradien und der Solvatation der Ionen diskutiert. —

R. Schenck, Münster i. W.: „Gedanken über gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Diamantstruktur.“

Vortr. macht auf eine Gruppe von Kohlenwasserstoffen aufmerksam, die nach der Tetraedertheorie spannungsfrei möglich sein sollten, bisher aber nicht aufgefunden wurden. Sie bestehen aus einem Kern von Kohlenstoffatomen, die wie im Diamantgitter angeordnet sind, und einer Hülle von Wasserstoffatomen, welche die freien Valenzen absättigen. An Hand von Modellen demonstriert Vortr. eine Anzahl solcher Kohlenwasserstoffe; der einfachste besteht aus 10 C und 16 H und enthält vier Sechsringe. Es wäre denkbar, daß sich aus Phloroglucin derartige Körper gewinnen ließen. —

T. M. Lowry, Cambridge: „Die Entstehung der optischen Drehung und der anomalen Rotationsdispersion bei Aldehyden und Ketonen.“

Das einfachste Modell zur Erklärung der Entstehung der optischen Drehung ist das irreguläre Tetraeder von Pasteur. Aus ihm läßt sich die Größenordnung der optischen Drehung in Abhängigkeit von den linearen Dimensionen des Moleküls und dem Brechungsvermögen der Radikale für die einfachsten disymmetrischen Moleküle ableiten, die nur ein asymmetrisches Atom und keine chromophoren Gruppen haben (de Mallemann, Boys). Wenn man davon ausgehend die einfache Rotationsdispersion des sekundären Butylalkohols berechnet, so erhält man den richtigen Wert, bei derselben Berechnung für aktiven Amylalkohol jedoch resultiert ein niedrigerer Wert als der experimentelle. — Vortr. diskutiert dann die Verhältnisse bei Carbonylverbindungen (Campher, Acetate offener Zucker-

<sup>13)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 46, 776 [1933].

<sup>14)</sup> Science 78, 578 [1933].

<sup>15)</sup> Ztschr. Physik 81, 313 [1933].

<sup>16)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 46, 259 [1933].

ketten u. a.). Nach *Allsopp* zeigt das Brechungsvermögen des Carbonylradikals eine Anomalie im Absorptionsgebiet; sie beträgt aber nur 1% des gesamten Brechungsvermögens des Radikals. Die anomale Rotationsdispersion der Aldehyde und Ketone kann nicht durch eine Formel erklärt werden, die nur das gesamte Brechungsvermögen der Carbonylgruppe enthält, da dieses im Absorptionsgebiet nicht durch einen Nullwert hindurchgeht. Diese Bedingung läßt sich aber möglicherweise erfüllen durch Hinzunahme eines zweiten Asymmetriezentrums innerhalb der chromophoren Gruppe (Theorie der „induzierten Dissymmetrie“ von *Lowry* und *Walker*). —

#### H. Stuart, Königsberg: „Kerr-Effekt und Molekülbau.“

Die Bedeutung des Kerr-Effektes für die Chemie besteht darin, daß durch seine Bestimmung Aufschlüsse über die optische Polarisierbarkeit und damit auch über die geometrische Symmetrie des Moleküls gewonnen werden können. Die erste Stufe auf diesem Wege ist die experimentelle Bestimmung des Ellipsoides der Polarisierbarkeit, die zweite die theoretische Ermittlung des Zusammenhangs der Polarisierbarkeit mit der geometrischen Symmetrie. Vortr. diskutiert zunächst die Bestimmung des Ellipsoides der Polarisierbarkeit. Dieses ist durch drei Achsen gekennzeichnet, es ist also die experimentelle Messung von drei verschiedenen Größen erforderlich: Molrefraktion, Depolarisationsgrad und Kerr-Konstante. Für die Berechnung wird nach der Theorie von *Born-Langevin* vorausgesetzt, daß die Moleküle unabhängig voneinander sind, das ist streng nur bei Gasen der Fall. Die Messung bei Gasen ist andererseits schwierig, da der Kerr-Effekt hier sehr klein ist. Vortr. hat daher gemeinsam mit *Volkmann* eine Methode zur Messung bei einigen Atmosphären Druck ausgearbeitet. — Weiter werden dann die Beziehungen zwischen Polarisierbarkeit und geometrischer Symmetrie diskutiert. Grundlage für alle Betrachtungen ist die Wechselwirkungstheorie von *Silberstein*, die trotz Schwierigkeiten eine brauchbare Arbeitshypothese darstellt. An Hand von Beispielen ( $\text{SO}_2$ , Diäthyläther u. a.) erläutert Vortr. dann die aus den Messungen zu ziehenden Schlüsse über die Molekülgestalt (gestrecktes oder gewinkeltes Modell, freie Drehbarkeit usw.) und gibt eine kurze Übersicht über die im Königsberger Laboratorium in Angriff genommenen Arbeiten. —

#### E. Waldschmidt-Leitz, Prag: „Aktivierung von Enzymen.“

Vortr. berichtet über einige Beobachtungen an dem relativ wenig bekannten Enzym Arginase, welches die hydrolytische Spaltung des Arginins in Ornithin und Harnstoff bewirkt. Schon vor zwei Jahren wurde die Feststellung mitgeteilt, daß in gereinigten Lösungen des Enzyms durch Sulfhydrylverbindungen eine spezifische Aktivierung eintritt (spezifisch, weil nur die Sulfhydryl-, nicht die Disulfidform wirkt), doch wurde dieser Feststellung durch *Edlbacher* widersprochen, der nicht in allen Lösungen Aktivierung fand. Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse hat nun zu neuen Erkenntnissen geführt: Es zeigte sich, daß nur in Gegenwart von Schwermetallen (Fe, Cu) eine Aktivierung eintritt. Den entscheidenden Einfluß des Schwermetalls auf den Aktivitätsgrad der Arginase im Organismus erkennt man auch bei gewissen pathologischen Zuständen karzinomatöser Tiere, bei welchen das Enzym nur in teilweise aktiverter Form vorliegt und durch Einwirkung von Eisen in den vollaktiven Zustand übergeführt werden kann. — Vortr. stellte nun weitere Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Oxydationsstufen an und kam zu dem Ergebnis, daß die Anwesenheit labiler Oxydations-Reduktionsstufen von ausschlaggebender Bedeutung für die Aktivierung ist. So wurde z. B. mit  $\text{Fe}^{II}$ -Cystin oder mit  $\text{Fe}^{III}$ -Cystein Aktivierung beobachtet, nicht dagegen mit  $\text{Fe}^{II}$ -Cystein in Wasserstoff oder  $\text{Fe}^{III}$ -Cystein in Luft. Ähnlich wie Sulfhydrylverbindungen in Gegenwart von Schwermetallen wirkt reines Oxyhämoglobin, Methämoglobin ist unwirksam. — Vortr. diskutiert dann anschließend einige Ergebnisse anderer Forscher, aus denen hervorzugehen scheint, daß eine ähnliche energetische Koppelung zwischen Oxydoreduktion und hydrolytischer Aktivität auch bei anderen enzymatischen Prozessen vorliegt (Papain, Urease). Bei hochgereinigten Präparaten dürften diese Vorgänge schon einem Studium nach physikochemischen Methoden zugänglich sein. —

W. Langenbeck, Münster i. W.: „Enzymforschung als Grenzgebiet zwischen organischer und physikalischer Chemie<sup>17)</sup>.“

Bei der Erforschung der chemischen Konstitution von Fermenten müssen physikalisch-chemische Hilfsmittel in besonderem Ausmaß verwendet werden, da gewisse organisch-präparative Methoden vorläufig versagen. Die schon seit langem zur Untersuchung herangezogene Kinetik und die in den letzten Jahren hinzugenommene Spektroskopie geben aber auch nur wenig weitreichende Aufschlüsse. — Deshalb ist durch Arbeiten des Vortr. und seiner Schüler — nach Vorarbeiten mehrerer anderer Forscher — seit 1927 die synthetische Methodik in die Enzymchemie eingeführt worden.

Die Untersuchung eines „Fermentmodells“ durchläuft drei Stufen: 1. Aufsuchen des katalytisch wirksamen Grundstoffs. 2. Systematische Aktivierung. 3. Vergleich des Modells mit dem Ferment. Als Grundlage für die erste Aufgabe dient die Regel, daß bei organischen Katalysen mit zwei Reaktionsprodukten das eine Spaltstück zugleich mit dem Zwischenstoff in ein und derselben Reaktion gebildet wird, während sich der Katalysator einfach an das Substrat addiert, wenn nur ein Reaktionsprodukt entsteht. Der zweite Schritt, die Aktivierung, ist bisher einer physikochemischen Behandlung nur beschränkt zugänglich. Daß das Fermentmodell zu dem entsprechenden Ferment wirklich in näherer Beziehung steht, wird durch einen Vergleich bewiesen, wobei die Kinetik die Hauptrolle spielt. Für solche Vergleiche ist die Reinigung der Fermente unentbehrlich.

Die organische Katalyse scheint berufen, auch die allgemeine Lehre von den Katalysatoren zu bereichern, z. B. die Frage zu erklären, wie die katalytische Wirkung vom Verteilungszustand abhängt, wenn man zu hochmolekularen organischen Katalysatoren übergeht. Vor allem gibt sie der physikalischen Chemie die Anregung, den Beziehungen zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen. —

#### G. Rienäcker, Freiburg i. Br.: „Der katalytische Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Gold-Mischkristallen.“

Nach der statischen Methode wurde der katalytische Zerfall der Ameisensäure an den Metallen Kupfer und Gold und deren Legierungen gemessen; die Kupfer-Gold-Legierungen (Mischkristalle) sind Modelle für einphasige Mehrstoffkatalysatoren. Die Zersetzung verlief nach der nullten Ordnung, als Reaktionsprodukte treten Wasserstoff und Kohlendioxid auf. — Als Maß der katalytischen Wirksamkeit wird die Aktivierungsenergie angenommen, die für die reinen, kompakten Metalle konstant ist, unabhängig von deren chemischer und thermischer Vorbehandlung. An Kupfer ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 23 500 cal, an Gold 29 000 cal.

An den homogenisierten, kompakten Mischkristallen (Drähten) mit den Atomverhältnissen  $\text{Cu} : \text{Au} = 3 : 1$ ,  $1 : 1$ ,  $1 : 3$  mit ungeordneter Atomverteilung wurden Aktivierungsenergien von 24 000 bis 24 500 cal gemessen; es liegt also Abweichung von der Additivität im Sinne einer Verstärkung vor. Da für diese Mischkristalle die *Vegardsche* Regel annähernd gilt, besteht offenbar keine Beziehung zum Gitterabstand. Die Aktivierungsenergie ist unabhängig von der Größe der Kristallite. Der Verstärkungseffekt wird auch bei diesen „einphasigen“ Mehrstoffkatalysatoren als „strukturelle Verstärkung“<sup>18)</sup> gedeutet. — An Legierungen  $\text{Cu} : \text{Au} = 1 : 1$  ( $\text{CuAu}$ ) mit geordneter Atomverteilung (Überstruktur) verläuft der Zerfall mit der gleichen Aktivierungsenergie wie am Mischkristall mit ungeordneter (statistischer) Atomverteilung. An geordneten Mischkristallen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ist dagegen die Aktivierungsenergie auf 21 000 cal herabgesetzt (gegenüber 24 500 cal der ungeordneten Mischkristalle). Die Werte sind unabhängig von der Kristallitgröße der Legierung. Die geordnete Mischphase  $\text{Cu}_3\text{Au}$  fällt also hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften völlig aus der Reihe der übrigen Legierungen  $\text{CuAu}$  heraus; das kann entweder rein strukturgeometrische Ursachen haben oder ist zu deuten durch Änderungen der Zahl oder des Bindungszustandes der Valenzelektronen. —

<sup>17)</sup> Vgl. diese Ztschr. 45, 97 [1932]; 46, 29 [1933].

<sup>18)</sup> Vgl. G. M. Schwab u. H. Schulze, Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 265 [1930].

A. Klemenc, Wien (in Gemeinschaft mit R. Wechsberg und G. Wagner): „Über die in homogener Gasphase bei 200° verlaufende Reaktion  $C_3O_2 \rightleftharpoons CO_2 + C_2$ . Einige Eigenschaften des Dicarbongases.“

Vortr. hat sehr beständiges Kohlensuboxyd hergestellt und näher untersucht. Das Kohlensuboxyd hat Interesse als mögliches Zwischenprodukt in der reversiblen Oxydations-Reduktionsfolge von Kohle über Kohlenoxyd zu Kohlensäure. Bei hohen Drucken tritt in monomolekularer Reaktion irreversible Polymerisation des Kohlensuboxydes ein, dieser Vorgang wird aber ungemein leicht durch andere z. T. unbekannte Einflüsse unübersichtlich. Das Polymerisationsprodukt kann bei hohen Temperaturen in glatter Reaktion Kohlensäure und Kohlenoxyd abspalten. Unter günstigen Bedingungen gelingt es jedoch, bei 200° das Suboxyd in homogener Gasphase zur Abspaltung von Kohlendioxyd zu zwingen, wobei gasförmig Kohlenstoffgas (Dicarbongas) als zweites Produkt entsteht, und zwar nach der Gleichung  $C_3O_2 \rightleftharpoons CO_2 + C_2$ . Kohlensäurezusatz verlangsamt die Zersetzung, Kohlenoxyd und Stickstoff nicht. Wegen der großen Polymerisationsgeschwindigkeit  $C_2 \rightarrow$  Graphit an der Glaswand verläuft die Zersetzung vollkommen in der Richtung von links nach rechts. Aus kinetischen Messungen findet man die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{C_2}}{P_{C_3O_2}} = 10^{-4}$ , Druck in mm Hg, 200°. — Läßt man homogenes Licht durch das sich zersetzende Kohlensuboxyd treten, so erhält man das Swan-Spektrum in Absorption, und zwar die in diesem besonders brillante Bande 4737 Å, die bekanntlich der Molekel  $C_2$  entspricht. — Das Dicarbon ist ein carminrotes Gas, das sich sehr rasch zu einem purpurroten festen Kohlenstoff polymerisiert, der selektiv im Gebiet um etwa 4600 Å absorbiert. Dieser ist in ganz schwacher Lauge manchmal auch in Wasser mit roter Farbe löslich. Die Lösung zeigt um 4700 Å beginnende totale Absorption. Das Dicarbon ist, wie schon die Gleichgewichtseinstellung zeigt, sehr reaktionsfähig auch gegen Sauerstoff, von dem es bei 200° zu Kohlenoxyd und vielleicht auch Kohlensäure oxydiert wird. — Bei Temperaturen über 300° bis etwa 650° verläuft die Polymerisation des Suboxydes ungemein rasch. Das Polymerisationsprodukt liefert, wie schon gesagt, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und zwar verschiebt sich das Verhältnis  $CO_2/CO$  bei steigender Temperatur zugunsten des Kohlenoxydes. Da bei dieser Temperatur die Einstellung des Boudouard-Gleichgewichts noch gar nicht in Frage kommt, ist vielleicht ein dem Suboxyd-Polymerisationsprodukt analoger Stoff bei der Reaktion  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$  als Zwischenkörper anzunehmen. —

G. Devoto, Mailand: „Anwendung der Dielektrizitätskonstanten-Messungen in wässriger Lösung auf dem Gebiet der organischen Chemie<sup>18a)</sup>.“

In der aliphatischen Reihe der Monoaminodicarboxylsäuren sind zwei Formen möglich; eine mit längerem Dipolarm, wenn die negative Ladung an der der  $NH_2$ -Gruppe ferneren Carboxylgruppe sitzt, und eine mit kürzerem Arni, wenn die nächst liegende Carboxylgruppe die negative Ladung trägt. Vortr. konnte zeigen, daß in den Monoaminodicarboxylsäuren die Form mit kleinerem Dipolarm, dagegen in den Diamino-monocarboxylsäuren die Form mit größerem Dipolarm überwiegt. In der aromatischen Reihe verringert sich der polare Charakter stark. Von Pfeiffer ist für die aromatischen Betaine eine polare Form vorgeschlagen worden, z. B.  $(CH_3)_3N^+ \cdot C_6H_4 \cdot COO^-$ . Untersuchungen an einer Reihe von solchen Betainen in sehr verdünnter Lösung ergaben eine vollkommene Bestätigung der Pfeifferschen Hypothese. —

M. Pester, Graz: „Über die Ultraviolettabsoption binärer organischer Flüssigkeitsgemische.“

An den Systemen Allylsenföl-Piperidin und Propionaldehyd-Äthanol wurde festgestellt, daß die U.-V.-Absorption deutlich die Bildung von assoziierten Komplexen, also von Verbindungen anzeigen. Es treten hier bei jenen Gemischen, deren Konzentrationen den stöchiometrischen Zusammensetzungen der Verbindungen entsprechen, maximale Abweichungen vom additiven Verhalten des Extinktionskoeffizienten (gemessen im Bereich des Bandenmaximums) auf. Beim System Allylsenföl-Piperidin liegt sogar eine maximale Extinktionserhöhung vor, bei Propionaldehyd-Äthanol eine maximale Erniedrigung, die

in diesem Falle ihre Erklärung durch das Verschwinden der chromophoren CO-Gruppe infolge Halbacetalbildung findet. — Weitere Untersuchungen befaßten sich mit Systemen von an sich typisch assoziierten Komponenten, wie besonders Aceton. Es wurden Messungen des Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum an den Systemen Aceton-Äthan und Aceton-Äthanol durchgeführt. Im letzteren Falle wurde innerhalb der Fehlergrenzen additiver Verlauf festgestellt, so daß die U.V.-Absorption auf den Zerfall assoziierter Komplexe entweder nicht anspricht oder aber durch Bildung gemischter Komplexe eine Kompensation zweier inverser Einflüsse bewirkt wird. Für das letztere spricht das Verhalten im System Aceton-Äthan, welche Gemische negative Abweichungen des Extinktionskoeffizienten vom additiven Verhalten zeigen. —

O. Schmidt, Ludwigshafen: „Das Verhalten von Gasen und Dämpfen, insbesondere solcher organischer Natur, gegenüber langsamem Alkalionen.“

Das Verhalten von Gasen und Dämpfen, insbesondere solcher organischer Natur, gegenüber langsamem Alkalionen kommt in der Form und den Symmetrieverhältnissen der massenspektrographischen Verteilungskurve und in der Größe des Wirkungsquerschnittes zum Ausdruck. Untersucht wurden die Gase und Dämpfe von Hg, X, Kr, Ar, Ne, He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, NH<sub>3</sub>. — Die Literatur unterscheidet drei Idealtypen der Verteilungskurven, die durch Umladung, Geschwindigkeitsverluste und Streuung hervorgerufen werden; im allgemeinen finden mehrere oder alle diese Vorgänge nebeneinander statt; doch war unter den gewählten Versuchsbedingungen ( $p = 3 \cdot 10^{-3}$  mm,  $V = 25,200$ ) Umladung in erheblichem Maße nicht wahrscheinlich. Reine Streuung ohne messbaren Energieverlust wurde bei Hg gefunden, dann schließen sich die Edelgase in der Reihenfolge X, Kr, Ar, Ne, He an, die mit abnehmendem Atomgewicht in immer stärkerem Maße beim Streuprozeß Geschwindigkeitsverluste der K<sup>+</sup>-Ionen hervorrufen, die sich in einer Verschiebung des Kurvenmaximums nach kleineren Energiewerten und steigender Asymmetrie äußern. Die mittleren Streuwinkel sind bei 200 V im allgemeinen klein (einige Grad); die Streuung bei dem gewählten Druck eine Mehrfach- aber keine Vielfachstreuung. — Die Geschwindigkeitsverluste lassen sich aus der Größe der Masse der getroffenen Korpuskeln und dem Impulssatz in einfacher Weise deuten. — Bei den organischen Kohlenwasserstoffen zeigen sich genau die entgegengesetzten Erscheinungen wie bei den Edelgasen: die Energieverluste der K<sup>+</sup>-Ionen nehmen mit wachsendem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe zu. Dies kann nur darauf beruhen, daß die Kohlenwasserstoffe sich beim Stoß nicht wie die Edelgase wie starre Kugeln verhalten, sondern in wachsendem Maße innere Energie aufnehmen, die um so größer ist, je mehr die Instabilität des Moleküls mit steigendem Molekulargewicht wächst. Die Monoolefine (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) erscheinen gegenüber den Paraffinen deutlich verfestigt; ihre Verteilungskurven sind symmetrischer, ihre Wirkungsquerschnitte kleiner. Instabil ist auch das Ammoniak gegenüber den Stößen der K<sup>+</sup>-Ionen, aber das Chlormethyl erscheint trotz eines Molekulargewichts, das in der Nähe des Butans liegt, außerordentlich stabil; die Verteilungskurve ist wie bei CO und CO<sub>2</sub> fast symmetrisch, der Wirkungsquerschnitt klein; durch das Chloratom erscheint der Einfluß der Wasserstoffatome, der die Kohlenwasserstoffe mit wachsendem Molekulargewicht immer instabiler macht, kompensiert zu sein. —

H. Lütgert, Halle (Saale): „Über den Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf von Reaktionen organischer Moleküle.“

Vortr. hat die Kinetik der Abspaltung von Bromwasserstoff aus  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha,\beta$ -tribromäthan durch Einwirkung von Natriummethylat in einer Reihe von Lösungsmitteln untersucht. Die Umsatzgeschwindigkeit wurde zunächst in Methanol gemessen, dem aus Gründen der Löslichkeit ein Sechstel des Volumens Benzol zugesetzt war. Dann wurde stufenweise je ein Sechstel des Methanols durch andere Lösungsmittel ersetzt (Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Äthyläther, Anisol, Phenol u. a.). Mit Aceton und Äthyläther wurde eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden, mit den übrigen Zusätzen eine (bei Benzophenon sehr erhebliche) Abnahme; die Geschwindigkeitskonstanten sind lineare Funktionen der Zu-

<sup>18a)</sup> Vgl. diese Ztschr. 47, 370 [1934].

sammensetzung der Lösungsmittel (Ausnahme Aceton). Beziehungen zu den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel lassen sich aus den Versuchen nicht ableiten, man wird daher künftig den chemischen Charakter der (bei der Reaktion nicht unmittelbar beteiligten) Lösungsmittelmoleküle und deren stereochemischen Aufbau mit in Betracht ziehen müssen. —

L. Lorenz, Oppau: „Beiträge zum Pyronproblem.“ (Experimentell mitbearbeitet von H. Sternitzke)

Die Pyrone verhalten sich nicht so, wie es nach der üblichen Formel zu erwarten wäre, d. h. sie geben keine Reaktionen der Doppelbindungen und der CO-Gruppe. Für die basischen Pyrone (z. B. Dimethylpyron) ließ sich dies erklären, als man fand, daß sie als innere Salze fungieren. Für Pyrone mit acidifizierenden Gruppen (Diphenylpyron, Chelidonsäure-ester) trifft diese Erklärung nur teilweise zu. Denn die 4-Thioderivate dieser Pyrone reagieren als Thioketone. Es ist daher zu erwarten, daß auch die schwefelfreien Stoffe ein doppeltgebundenes O-Atom in 4-Stellung enthalten; auch diese Pyrone geben jedoch keine Ketonreaktion. — Da Untersuchungen nach chemischen Methoden keinen neuen Aufschluß zu geben versprachen, wurden vom Vortr. physikalische Messungen herangezogen.

Die Bestimmung der UltraviolettabSORPTION führt nicht weiter, da die Absorption der Pyrone erst an der Grenze des Schumann-Gebietes beginnt. Immerhin lassen sich die Ergebnisse der chemischen Untersuchung bestätigen. — Aus dem Vergleich der Verbrennungswärmen, deren Bestimmung mit einer durchschnittlichen Fehlgrenze von 1,3% durchgeführt werden konnte, läßt sich weiter schließen, daß das Ringsystem bei Pyron und Dimethylpyron den gleichen Energieinhalt hat, während bei Diphenylpyron das Ringesystem weiter verfestigt ist. Bei Diphenylpyronsulfon sind die Doppelbindungen wieder „normal“ geworden. Die Versuchsergebnisse lassen eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht zu, und Vortr. diskutiert daher die Möglichkeit einer dritten Formel, der man vielleicht durch quantenmechanische Betrachtungen nähern kommen könnte. —

H. von Halban und G. Kortüm, Zürich: „Zum Einfluß von Ionenkräften auf die Dissoziation mittelstarker organischer Säuren.“

Vortr. berichtet über Messungen der Konzentrationsdissoziationskonstante  $K_c$  von  $\alpha$ -Dinitrophenol in wäßriger Lösung und unter Zusatz verschiedener anorganischer Neutralsalze auf optischem Wege<sup>20)</sup>. — Die verwendete photoelektrische Methode liefert im Gegensatz zu elektrometrischen und konduktometrischen Methoden direkt die Konzentrationskonstante  $K_c$ , so daß die Werte praktisch hypothesesfrei sind. Außerdem konnten die Messungen bis zu sehr hohen Verdünnungen ( $c \sim 1 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) durchgeführt werden, so daß auch  $K_c$  innerhalb eines erheblichen Konzentrationsbereichs praktisch konstant wird. — Durch Verfeinerung der früheren Methode von v. Halban und Ebert ist es jetzt möglich, die Konzentration des absorbierenden Anions bis auf 0,01% genau zu bestimmen. (Entspricht einer Genauigkeit von etwa 0,1% in  $K_c$ ) — Die verwendete Säure wurde so weit gereinigt (von Isomeren befreit), daß  $K_c$  so genau definiert werden konnte. Die Messungen ergeben, daß  $K_c$  in Lösungen verschiedener 1—1-wertiger Elektrolyte bis zu einer ionalen Konzentration von etwa  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l gleichmäßig anwächst. Bei höheren Salzkonzentrationen ergeben sich individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen. Bei etwa 0,5-molarem Salzzusatz geht  $K_c$  durch ein Maximum und nimmt dann rasch ab. — Elektrometrische und konduktometrische Messungen sind im Gange, um einen direkten Vergleich der verschiedenen Methoden und Aussagen über die gewöhnlich gemachten Hypothesen zu erhalten. —

J. Lange, Jena: „Über das individuelle Verhalten einiger organischer Ionen in sehr verdünnter wäßriger Lösung.“

Wie aus der Verbindung von Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen mit Sicherheit hervorgeht, beruhen die starken individuellen Unterschiede sowohl im osmotischen Verhalten als auch in der Leitfähigkeit der untersuchten Salze in sehr verdünnter wäßriger Lösung ( $0,001 < c < 0,1$ ) weder auf

verschieden starker Dissoziation der Salze noch auf verschiedener Größe ihrer Ionen. Es ist daher allgemein unzulässig, aus der Analyse einer einzelnen Eigenschaft starker Elektrolyte, etwa der Leitfähigkeit, auf ihre Dissoziationskonstante oder aus ihrem thermodynamischen Verhalten auf die Ionengröße zu schließen, solange nicht die Grundlagen für die Zustandstheorie der starken Elektrolyte wesentlich erweitert sind. —

W. J. Müller, Wien: „Kinematographische Aufnahmen von anodischen Passivitätsvorgängen<sup>21)</sup>.“ (Mit Filmvorführung.)

Es wurden die makroskopischen Erscheinungen bei Passivierung verschiedener Metalle im Film vorgeführt, ferner die kinematographische Wiedergabe der Bedeckungsercheinungen im polarisierten Licht mit Hilfe einer Zeitraff-Aufnahmeapparatur. —

F. Tödt, Charlottenburg: „Die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens durch oxydierende und reduzierende Substanzen<sup>22)</sup>.“

Die Auflösung des Eisens in Lösungen zwischen pH etwa 3 und 11 ist fast ausschließlich bedingt durch diejenige Menge an Oxydationsmittel (meist gelöster Luftsauerstoff), die zur Oxydation der primär entladenen Wasserstoffionen zur Verfügung steht. Vortr. berichtet über planmäßige Untersuchungen des Einflusses von Oxydations- und Reduktionsmitteln auf die Eisenauflösung, die zur genaueren Aufklärung des Auflösungsmechanismus des Eisens beitragen sollten. — Der Gewichtsverlust von Eisendrähten und Eisenstücken in angreifenden Lösungen wurde nach einer Einwirkungsdauer von 24 h, in einzelnen Fällen 4 h, bestimmt. Benutzt wurden folgende Oxydations- und Reduktionsmittel: Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Natriumsulfit, Hydroxylamin und Kaliumnitrat. Unter bestimmten Versuchsbedingungen wurden hierbei Auflösungsgeschwindigkeiten erhalten, die die bisher bekannten um das 10- bis 15fache übertreffen: In Natriumsulfit z. B. bei pH 4,6 in 24 h etwa 30 mg Gewichtsverlust pro cm<sup>2</sup>. (Bisher von Natriumsulfit nur starke Hemmung der Eisenauflösung bekannt.) Ähnliche Zahlen ergaben sich mit Hydroxylamin (bis etwa 20 mg pro cm<sup>2</sup>), Kaliumpermanganat (bis etwa 10 mg pro cm<sup>2</sup>) und Kaliumnitrat (ebenfalls bis etwa 10 mg pro cm<sup>2</sup>). Diese Ergebnisse wurden bei pH-Werten erhalten, die an sich die Auflösungsgeschwindigkeit nicht beeinflussen. Der Einfluß des pH-Wertes wurde außerdem gesondert festgestellt und ausgeschaltet. Es kann sich daher nur um Effekte handeln, die lediglich auf die Wirkung der benutzten Oxydations- und Reduktionsmittel und nicht auf Reaktionseinflüsse oder andere Faktoren zurückzuführen sind. — Sehr geringe Abweichungen von bestimmten Versuchsbedingungen genügen bereits, um ein völliges Ausbleiben der Effekte zu verursachen. Ferner gelingt beim Natriumsulfit eine völlige Hemmung der Auflösung des Eisens durch Cyankalium (Mitwirkung einer Schwermetallkatalyse durch Eisenionen?). — Die Versuche zwingen zu der Schlußfolgerung, daß bei der Korrosion des Eisens in wäßrigen Lösungen unter gewissen Bedingungen die spezifische Eigenart der Anionen (abgesehen von einer Passivierung wie z. B. durch das Chromation) von entscheidender Bedeutung sein kann. —

E. Jenckel, Münster: „Die Temperatur des Transformationsintervalls der binären Gläser aus  $B_2O_3$  mit  $Na_2O$  und  $BaO$ .“

Das Transformationsintervall eines Glases ist dasjenige enge Temperaturintervall, in welchem der Übergang vom glasig-spröden zum hochviscosen Zustand erfolgt, in diesem Intervall nehmen der Ausdehnungskoeffizient und die spezifische Wärme fast sprunghaft zu. Innerhalb dieses Intervalls liegt die bestimmt definierte Temperatur  $t_w$ , bei der die Kurven des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme ihren Wendepunkt haben. Der Temperatur  $t_w$  entspricht bei allen Gläsern eine ganz bestimmte Viscosität von  $1,86 \cdot 10^{12}$  abs. Einheiten, wie Vortr. kürzlich noch an  $B_2O_3$ - und Silicatgläsern zeigen konnte. Es genügt daher die Viscositätsmessung zur  $t_w$ -Bestimmung. — Nach einem Schnellverfahren (Messung der Fließgeschwindigkeit eines belasteten Glasfadens) hat nun Vortr. die Viscosität binärer Gläser aus  $B_2O_3$  mit  $Na_2O$  und  $BaO$  untersucht. Die ermittelten Kurven für  $t_w$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Glases bestehen aus drei

<sup>20)</sup> Vgl. hierzu v. Halban u. Ebert, Ztschr. physikal. Chem.

112, 359 [1924].

<sup>21)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 47, 358 [1934].

<sup>22)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 46, 273 [1933].

annähernd linearen Stücken. Der erste geradlinige Kurventeil verläuft vom  $B_2O_3$  bis zum Tetraborat  $Na_2O \cdot 4B_2O_3$  bzw.  $BaO \cdot 4B_2O_3$ , der zweite von hier bis zum Borax  $Na_2O \cdot 2B_2O_3$  bzw.  $BaO \cdot 2B_2O_3$  und der dritte von dort zu höheren Alkaligehalten. Während auf dem ersten Kurventeil  $t_w$  stark ansteigt von  $245^\circ$  auf  $410^\circ$  bzw.  $550^\circ$ , steigt  $t_w$  auf dem zweiten Kurventeil nur ganz schwach an, um etwa  $20^\circ$ , und fällt schwach auf dem dritten Ast. Daher ist die Biegung der  $t_w$ -Kurve bei der Zusammensetzung des Tetraborats ziemlich stark, bei der des Borax aber nur schwach. — Die  $t_w$ -Kurve muß stetig ohne Schnittpunkte verlaufen, da eine neue Phase nicht auftrete. Die Stärke der Biegung ist aber ein Maß für die Dissoziation der Verbindung derart, daß eine scharfe Biegung eine geringe und eine weite Biegung starke Dissoziation andeuten dürfte. Für die  $B_2O_3$ -Na<sub>2</sub>O-Gläser wurden auch die Dichte und der Brechungsindex bestimmt, jedoch lassen diese noch das Refraktionsvermögen die Existenz des Tetraborats erkennen. Das ist aber auch nicht zu erwarten, wenn diese Eigenschaften additiv sind. Dagegen scheint die Transformationstemperatur einen spezifischen Wert für jede Molekülart anzunehmen. —

E. Müller, Danzig: „Magnetisches Verhalten und Diradikalformel.“

Vortr. berichtet über Untersuchungen an einigen durch Farbigkeit und Reaktionsvermögen ausgezeichneten Verbindungen, die als „Diradikale“ bezeichnet werden, d. h. an verschiedenen Stellen desselben Moleküls freie Valenzen besitzen sollen. Ein experimenteller Nachweis der Diradikalnatur fehlt bisher, die üblichen physikalischen Methoden (Beersches Gesetz, Molekulargewicht) scheiden hier aus, daher ist die magnetische Untersuchung in diesem Fall von besonderem Interesse. Nach der Theorie von Lewis wäre für die Diradikale ein hohes paramagnetisches Moment entsprechend einem Bohrschen Magneton zu erwarten. — Vortr. hat nun folgende Verbindungen gemessen: 1. Diphenyldiazomethan, fest und in Lösung; ist in beiden Fällen diamagnetisch. 2. 2,3,6,7-Dibenzanthracen-9,10-diyyl (Clar) wurde nur in festem Zustand untersucht, es ist ebenfalls diamagnetisch. 3. Rubren ist als fester Körper völlig diamagnetisch, in benzolischer Lösung ist es ganz schwach paramagnetisch, das könnte aber durch Verunreinigungen bewirkt sein. Wesentlich ist, daß unbelichtete und belichtete Lösungen keinen Unterschied in der Suszeptibilität zeigen, auch in Lösung können Diradikale also nur in verschwindend geringer Menge vorhanden sein. — Wie nun die Konstitution der untersuchten Körper auf andere Weise zu deuten ist, ob durch eine besondere Bindungsart, wird diskutiert, aber noch nicht entschieden. —

H. Lindner, Berlin: „Die physikalisch-chemische und technologische Ausbildung der Chemiker.“

Vortr. behandelt auf Grund seiner Erfahrungen als Leiter des „Zentralstellennachweises für naturwissenschaftlich-technische Akademiker Karl Goldschmidt-Stelle“ die Frage, ob durch Änderungen in der beruflichen Ausbildung die Zukunftsaussichten des Chemikernachwuchses verbessert werden können. Die Mehrzahl der Berufsanfänger legt sich von vornherein auf eine bestimmte Fachrichtung, also als Physiko-Chemiker, Anorganiker oder Organiker, fest. Der Abstand von den Elementargrundlagen der Ausbildung, z. B. der analytischen Chemie, ist häufig zu groß geworden; gute analytische Chemiker sind kaum noch zu finden. Die weitere Frage, ob speziell die physikalische Chemie als Sonderrichtung besondere Vorteile bietet, läßt sich nach den Erfahrungen der Praxis nur dahin beantworten, daß für die Mehrzahl der Chemiker eine gleichmäßige und qualitativ gleich gute Vorbildung in den drei Hauptfächern unbedingt notwendig ist. In den Randindustrien der chemischen Industrie und in vielen neuerschlossenen Gebieten sind allerdings physikalische und physikalisch-chemische Kenntnisse und Arbeitsmethoden zum Teil wertvoller als nur chemische. Eine Ausweitung des Arbeitsgebietes der Chemiker muß und wird in den Industrien erfolgen, die nicht zur eigentlichen chemischen Industrie zählen. Nur 45% aller Chemiker sind in der chemischen Industrie tätig, 10% als Beamte, selbständig und in der Verwaltung und 45% auf die verschiedensten Industriezweige verteilt. Hier benötigt der Chemiker aber dringend gewisser technischer Kenntnisse. Das Verschwinden der chemischen Technologie als Lehrfach, namentlich an den Universitäten, dürfte für das Schicksal der nächsten Chemiker-

generation verheerende Folgen nach sich ziehen. Den jungen Fachgenossen muß wenigstens ein Minimum an technischen Kenntnissen vermittelt werden; das Notwendige zum Verständnis der Unfallverhütungsvorschriften und das Maß von vielfach rein sprachlichen Kenntnissen, welches gestattet, sich mit dem Praktiker, Arbeiter, Meister und Ingenieur in der Sprache des Betriebes verständigen zu können („1000 Worte Technik“). Bei Mangel an diesen Elementarkenntnissen scheitern auch junge, wissenschaftlich außerordentlich tüchtige Kollegen durch Äußerlichkeiten. — Zur raschen Abhilfe schlägt Vortr. vor: 1. Abhaltung einer „chemischen Betriebslehre“ von etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Semester, wöchentlich ein Nachmittag: Vorträge von erfahrenen älteren Betriebsleitern, technische Exkursionen, bei denen der Gebrauch und die Wirkungsweise der wichtigsten Apparaturen und Maschinenelemente vorgeführt werden. Diese Kurse in Abständen von drei Semestern an den einzelnen Universitäten. Mit gleichem Mitarbeiterstab könnte also eine größere Anzahl von Hochschulen gleichzeitig versorgt werden. Träger der Organisation: Verband der Laboratoriumsvorstände und Berufsvereine. 2. Beschäftigung der Chemiestudierenden vor oder während des Studiums in Maschinenfabriken oder Reparaturwerkstätten. 3. Einrichtung eines Schulungslagers, in dem ein Teil der Zeit des Arbeitsdienstes oder der Ferien verbracht werden könnte und welches gleichzeitig für die Wiederauffrischung langjährig stellungs suchender Kollegen dienen könnte.

In der sehr lebhaften Diskussion kam überwiegend zum Ausdruck, daß dem jungen Chemiker zwar auch heute meist ausreichend Gelegenheit zu technischer Ausbildung gegeben sei, daß aber das Interesse dafür auf Seiten der Studenten häufig gering sei. Es komme auf die menschliche Qualität an: der technisch Veranlagte erwerbe sich die fehlenden Kenntnisse in der praktischen Arbeit; schließlich sei es besser, ohne akademischen Dünkel den erfahrenen Arbeiter zu befragen, als sich auf Kenntnisse zu verlassen, die immer lückenhaft bleiben müssen. Abschließend wird empfohlen, Anregungen zu sammeln und sich gemeinsam in der bereits beim Verein deutscher Chemiker bestehenden „Unterrichtskommission“ (Vorsitzender: Hückel, Greifswald) zu beraten.

## Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Sitzung am 15. Juni 1934.

E. Rupp, Berlin-Reinickendorf, Forschungsinstitut der A. E. G.: „Versuche mit künstlich erzeugten Positronen“<sup>1)</sup>.

Vortr. hat zum ersten Male eine künstliche Positronenquelle in folgender Weise geschaffen: Auf Lithium, das von einer dünnen Aluminiumfolie umgeben war, wurden Protonenstrahlen gerichtet. Diese lösten in Lithium  $\alpha$ -Strahlen aus, die ihrerseits aus der Aluminiumfolie Positronen frei machten. Die Positronen wurden zunächst in üblicher Weise mit Hilfe von Nebelspuraufnahmen nachgewiesen. Bei Ersatz der Aluminiumfolie durch Magnesium und Beryllium wurden ebenfalls Positronen erhalten, doch bei Magnesium in geringerer Menge als bei Aluminium und bei Beryllium noch weniger als bei Magnesium. Die Ausbeute ließ sich andererseits durch Anwendung schnellerer  $\alpha$ -Strahlen steigern. — An den Positronen wurde eine e/m-Bestimmung mit einer neuen Apparatur durchgeführt, in welcher mit Hilfe eines Magnetfeldes die von der Strahlungsquelle ausgehenden positiven und negativen Elektronen mit gleich großem e/m in einem Punkt der photographischen Platte vereinigt wurden. Wenn nun noch ein zusätzliches elektrisches Feld eingeschaltet wurde, welches Positronen und Elektronen nach entgegengesetzten Richtungen ablenkte, so entstanden zu beiden Seiten des Primärfecks in gleicher Entfernung von diesem zwei weitere Punkte auf der photographischen Platte. Aus der gleichen Entfernung der Punkte kann man schließen, daß e/m bei Positronen und Elektronen auf 5 bis 10% übereinstimmt. — Ferner hat Vortr. die positive Ladung der Positronen nach einer direkten Methode nachgewiesen, indem er bei der angegebenen Anordnung die photographische Platte durch eine Blende ersetzte, durch welche dann je nach der Richtung des angelegten

<sup>1)</sup> Über Positronen vgl. diese Ztschr. 46, 452 [1933]; vgl. auch Anderson, Naturwiss. 22, 293 [1934].