

3. Bei der Behandlung von sek. Magnesiumphosphat mit  $\frac{1}{100}$  NaOH bei  $37^\circ$  entsteht innerhalb von etwa 6 Wochen ein basisches Phosphat von der Zusammensetzung  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 9H_2O$ , die, abgesehen vom Kristallwassergehalt, einem Hydroxyl-Wagnerit entspricht. Bei weiterer Einwirkung von NaOH schreitet die Hydrolyse zu  $Mg(OH)_2$  fort. Dieses Phosphat kristallisiert monoklin in Sphärolithen. Das Röntgendiagramm unterscheidet sich deutlich von dem des tert. Magnesiumphosphats. Eine vollständige Strukturanalyse konnte wegen der Kleinheit der Kristalle nicht durchgeführt werden. Die Wasserabgabe erfolgt wie bei 2. Auch hier liegt also keine

Mischung von tert. Magnesiumphosphat mit  $Mg(OH)_2$  vor, sondern eine neue Verbindung mit neuem Kristallgitter und neuen Eigenschaften.

Mit Bezug auf den Zustand des Magnesiums in der anorganischen Knochensubstanz kann aus den Befunden nur geschlossen werden, daß hier die geringe Magnesium-Menge isomorph in das Gitter des Hydroxylapatits eingebaut ist.

#### Aussprache:

Schleede, Berlin. — Klemm, Danzig. — Hütting, Prag.

### III. Fachgebiet Physikalische Chemie.

(Deutsche Bunsen-Gesellschaft.)

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, Marburg.

Sitzung am 10. Juli 1936.

#### Wissenschaftliche Sitzung:

\* Prof. R. Schenck, Marburg: „Die Kontaktfrage ein Gleichgewichtsproblem?“

Kontaktmassen sind Beschleuniger und Lenker chemischer Reaktionen. Man sieht in ihnen meist Überträger bestimmter Reaktionsteilnehmer, welche aber nur locker haften dürfen. Am besten geeignet für die Übertragung sind nahe umkehrbare Systeme. Reine feste Stoffe sind selten verwendbar.

Häufig bedarf es einer besonderen Vorbereitung des Überträgers, durch welche seine Affinitätsverhältnisse zu dem zu übertragenden Stoffe entweder eine Verstärkung oder eine Schwächung erfahren. Ein großes Erfahrungsmaterial liegt vor. Es fehlt aber an Gesichtspunkten, den bestgeeigneten Katalysator theoretisch vorauszusagen.

In dem Vortrag werden die Prinzipien der Affinitätsbeeinflussung behandelt. Es sind dies: 1. die Feinverteilung des Stoffes mit einer starken Vergrößerung der Oberfläche, bei welcher nicht nur die Reaktionsmöglichkeiten vergrößert, sondern auch die Affinitätsverhältnisse nach der günstigen Richtung verschoben werden. Fein verteiltes Material erweist sich nach den Untersuchungen des Vortr. unedler als gesintertes. Es gilt das nicht nur für Beziehungen zum Sauerstoff, sondern auch zu anderen Stoffen. Adsorption und chemische Affinität stehen häufig in naher Beziehung zueinander — 2. die Beeinflussung durch ein oder mehrere Zusatzstoffe (Mehrstoffkontakte); ihre Wirksamkeit beruht entweder in der Verbindungsbildung des Überträgerstoffes oder in der Mischbarkeit mit dem Zusatz, wobei die Affinität sich ändert. Im gleichen Sinne wirken Isomorphie der Bodenkörper miteinander oder Adsorption des einen an dem anderen. Richtung und Größe des Einflusses lassen sich mit Hilfe der Lehre von den chemischen Gleichgewichten übersetzen. Zum Studium sind am besten Sauerstoffsysteme geeignet, aber auch Sulfid- und Carbidsysteme sind untersucht. Ein reiches systematisches Untersuchungsmaterial wird diskutiert, erhalten durch die Messung von Gasgleichgewichten über den Bodenphasen; je nach Umständen wurde auf die Affinität geschlossen aus Sauerstofftensionen oder Gleichgewichtsverhältnissen  $CO_2/CO$ ,  $SII_2/H_2$ ,  $CII_4/H_2$ . Die aufgestellten Prinzipien haben allgemeine Gültigkeit.

Des weiteren werden erörtert die Reaktionstypen, welche sich für die Übertragung besonders gut eignen, solche, bei denen eine Stoffart aus dem Gasraum übertragen wird und andere, bei denen der Kontakt gleichzeitig zwei aufnimmt und unter Regeneration des ursprünglichen Bodenkörpers als Gasverbindung abgibt. Die Vorgänge letzterer Art haben eine große Ähnlichkeit mit den hüttenmännisch wichtigen Röst- und Frischreaktionen, bei denen zwei Verbindungen desselben Metalles unter Rückbildung des Metalles und Abgabe eines Gases reagieren.

Kontaktkunde und Metallkunde haben viel Ähnlichkeit miteinander; beide bedienen sich der Phasenlehre; die erste fügt zu den Methoden der Metallkunde noch die Gleichgewichtsuntersuchungen der Gasphase.

Prof. Dr. E. Hückel, Stuttgart: „Die Bedeutung der neuen Quantentheorie für die Chemie.“

Die neue Quantentheorie (deren Formulierung als sog. Wellenmechanik am bekanntesten ist), stellt die Gesetze dar, die das atomare Geschehen beherrschen, soweit es sich nicht um den Aufbau und die Umwandlung der Atomkerne handelt. Damit bildet sie auch die vollständige theoretische Grundlage für die gesamte Chemie. Die Zurückführung des chemischen Geschehens auf die Grundgesetze der Physik bietet deshalb heute nicht mehr prinzipielle, sondern nur noch methodische Schwierigkeiten. Diese haben ihren Grund in der Kompliziertheit der den Chemiker interessierenden molekularen Systeme.

Die neue Quantentheorie hat Bedeutung für die Chemie in zweierlei Hinsicht:

I. Sie erweitert die experimentellen Forschungsmethoden in der Chemie.

II. Sie ist nicht nur instande, von den Chemikern entwickelte Vorstellungen über Konstitution und reaktives Verhalten auf physikalische Grundgesetze zurückzuführen, sondern auch diese Vorstellungen zu vertiefen und zu erweitern, so daß Fragen beantwortet werden können, zu deren Beantwortung jene Vorstellungen nicht ausreichen.

Zu I. Als experimentelle Methoden, die auf der neuen Quantentheorie beruhen bzw. erst auf Grund dieser Theorie voll ausgeschöpft werden können, seien angeführt: Untersuchung der Spektren, der Raman-Spektren, Beobachtung von Elektroneninterferenzen, Untersuchung des magnetischen Verhaltens.

Zu II. Erst die neue Quantentheorie ermöglicht die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte zu verstehen und in einfacheren Fällen auch quantitativ zu berechnen: Die Kohäsionskräfte und die Valenzkräfte. Sie gibt eine Begründung für die Wertigkeiten der Atome und für die Gerichtetetheit der Valenzen. Sie ermöglicht ein Verständnis und die Beschreibung von Bindungszuständen, die sich nicht in das Valenzschema einfügen lassen; so z. B. bei den aromatischen Verbindungen. Sie gibt auch eine Erklärung für das Auftreten gewisser freier Radikale der organischen Chemie. Sie wird wahrscheinlich auch einmal instande sein, Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe zu deuten. Sie ermöglicht ferner die absolute Berechnung von chemischen Gleichgewichten. Sie gestattet — wenigstens in bestimmten einfachen Fällen — den Ablauf chemischer Reaktionen zu beschreiben und zu berechnen. Auch liegen bereits Ansätze zur theoretischen Behandlung der Katalyse vor.

Die Schwierigkeiten, welche heute einer für den Chemiker fruchtbaren Anwendung der Theorie entgegenstehen, liegen einmal in der Kompliziertheit der Systeme, mit denen es der Chemiker zu tun hat. Zum andern aber darin, daß der Chemiker die Theorie und ihre Handhabung wegen ihrer nicht ganz einfachen mathematischen Form nicht beherrschen kann, während andererseits dem theoretischen Physiker die chemischen Fragestellungen und die Denkweise des Chemikers meist fern liegen. Von einer Zusamenarbeit zwischen Chemie und Physik auf diesem Gebiet kann man indessen schöne Erfolge erhoffen.

Prof. Dr. E. Lange, W. Martin und H. Sattler, Erlangen: „Über Lösungswärmen von Salzen in schwerem Wasser“<sup>1)</sup> (vorgetragen von E. Lange).

Im Einklang mit verschiedenen Befunden konnte erwartet werden, daß ebenso wie bei vielen Kern-, Atom-, Molekell- und Phaseneigenschaften auch bei der Ionensolvatation Isotopenwirkungen auftreten. Hierbei können folgende Arten unterschieden werden:

1. Solvatation von H- bzw. D-Ionen im gleichen Lösungsmittel, ohne zusätzliche Austauschreaktionen.
2. Solvatation eines beliebigen Ions, etwa eines Na-Ions, in flüssigen H- bzw. D-Verbindungen, z. B. in  $H_2O$  und  $D_2O$ .
3. (gleichzeitig 1. und 2. umfassend): Solvatation von H-Ionen in flüssigen H-Verbindungen (z. B. in  $H_2O$ ) und von D-Ionen in flüssigen D-Verbindungen (z. B. in  $D_2O$ ).

Ein energetisches Maß für diese Arten von Isotopenwirkungen stellen die Unterschiede der entsprechenden Ionensolvatationswärmen dar. Die 1. Art dürfte am ehesten mit den Isotopenwirkungen in den Dissoziationsenergien freier H- bzw. D-Moleküle verglichen und vielleicht ähnlich (z. T. mit Nullpunktenergien) gedeutet werden können. Im Versuch wird sich die 2. Art in vollerem Umfang in den Lösungswärmen wasserfreier Salze, z. B. von NaCl in  $H_2O$  und in  $D_2O$ , leicht zeigen. — Die Messung der Lösungswärmen erfolgte mit dem mehrfach beschriebenen Differentialcalorimeter, wobei stets etwa 3 cm<sup>3</sup>  $D_2O$  bzw.  $H_2O$  verwendet wurden. Untersucht wurden bisher 16 Alkalihalogenide und 6 Erdalkalihalogenide, ferner  $NaClO_4$ , alle bei 25°. Die entsprechenden Unterschiede der Lösungswärmen in  $D_2O$  bzw.  $H_2O$ , d. h. also die Isotopenwirkungen der Ionensolvatation für die Ionen eines Moles Salz, schwanken zwischen etwa 150 und — 1640 cal. Innerhalb der Reihe der gemessenen Alkalihalogenide sind — außer beim LiF — die zusätzlichen Wärmeverbrauch in  $D_2O$  darstellenden Unterschiede zahlenmäßig um so größer, je größer die Ionen (Cs, J) sind. — Die Größe dieser Isotopenwirkungen ist unerwartet hoch. Sie werden von Bedeutung sein bei der Erklärung der beobachteten Isotopenwirkungen in den Energien und Geschwindigkeiten von manchen Reaktionen in Lösungen von  $H_2O$  bzw.  $D_2O$ . Ferner stehen hiermit die beobachteten Trennungsvorgänge bei der fraktionierten Destillation von Salzlösungen in  $D_2O$ - $H_2O$ -Mischungen im Einklang. Wenn weiterhin in den Kristallhydraten keine Anreicherungen von  $D_2O$  gegenüber ihren gesättigten Lösungen gefunden worden sind, so beruht dies offenbar darauf, daß die Unterschiede in den Bindungsstärken von  $H_2O$  bzw.  $D_2O$  gegenüber den betreffenden gesättigten Salzlösungen und gegenüber den festen Hydraten praktisch gleich sind. — Auch die gefundene Abstufung ist von Interesse. Wäre die Solvatation der Ionen allein durch elektrostatische Wirkungen im Sinne von Born bedingt, dann müßten die Zahlenwerte der Unterschiede der Lösungswärmen und damit der Solvationswärmen wie ihre Absolutwerte, also von großen zu kleinen Ionen zunehmend, abgestuft sein. Der umgekehrte Befund besagt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß außer diesem einfachen elektrostatischen Anteil in der gesuchten Ionensolvatation mindestens noch ein weiterer Anteil vorhanden ist.

cand. phys. I. Kandler u. Priv.-Doz. Dr. C. A. Knorr, München: „Über den Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an Palladium und Platin.“

Bei Versuchen über die kathodische Polarisation von reinen Pd- und Pt-Elektroden in 2 n-Schwefelsäure ergab sich, daß man ganz verschiedene Stromspannungskurven erhält, je nachdem, ob in das Kathodengefäß während der Messung entweder 1. kein Gas, oder 2. Wasserstoff oder 3. Stickstoff eingeleitet wird.

Bei Auftragung der auf diese Weise erhaltenen Potentialwerte gegen die Logarithmen der Stromdichten erhält man in den Fällen 1 und 3 gerade Linien mit nur wenig verschiedener durch Winkelkoeffizienten (b-Werte) von 0,022—0,029 und

<sup>1)</sup> Vgl. die vorläufige Mitteilung hierüber in der Z. ges. Naturwiss. 1, 441 [1936].

0,037 V gekennzeichneter Neigung. Die Potentialwerte nach 3 sind jedoch bei entsprechenden Stromdichten wesentlich positiver als die nach 1. Nach 2 erhält man durchgebogene Kurven, deren Potentialwerte zwischen denen nach 1 und 3 liegen.

Eine Erklärung für den Verlauf der Kurven nach 2 wurde schon früher von Knorr und Schwartz<sup>2)</sup> gegeben; wahrscheinlich ist hier an hochaktiven Pd- und Pt-Elektroden nach Tafel der Vorgang  $2H \rightarrow H_2$ , neben diesem aber auch die Rückreaktion  $H_2 \rightarrow 2H$  maßgebend. Nach Versuchen an ungesättigten Pd-Drähten ist die Geschwindigkeit dieser Rückreaktion an Elektroden hoher Aktivität beträchtlich und unter den Bedingungen nach 2, falls sich die Aktivität der Elektrode nicht ändert, konstant. Die Durchbiegung der Kurven würde dann dadurch verursacht sein, daß der mit Wasserstoff bespülten Elektrode während der Elektrolyse nicht nur durch die Entladung der  $H^+$ -Ionen, sondern auch durch die Reaktion  $H_2 \rightarrow 2H$ , und zwar durch letztere mit konstanter Geschwindigkeit, Wasserstoff zugeführt wird.

Nach 1 kann dagegen angenommen werden, daß bei Abwesenheit der Gasphase der Übergang des molekularen Wasserstoffs aus der Elektrode in die Lösung nach Nernst langsamster Vorgang wird. In diesem Falle würde die  $H_2$ -Konzentration in der Elektrode und damit auch die Geschwindigkeit der Rückreaktion  $H_2 \rightarrow 2H$ , ebenso wie diejenige des Vorganges der Ionenentladung linear mit der Stromdichte zunehmen. Man hat dann in Übereinstimmung mit den vorliegenden Versuchsergebnissen wesentlich höhere negative Potentiale, bei halblogarithmischer Auftragung geradlinigen Verlauf der Stromspannungskurven und einen Neigungsfaktor von 0,029 V zu erwarten.

Durch Stickstoff wird der bei der Elektrolyse gebildete molekulare Wasserstoff sofort nach der Entstehung fortgeführt. In diesem Falle dürfte dann die Rückreaktion  $H_2 \rightarrow 2H$  neben den übrigen Vorgängen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen, so daß, wie beobachtet, wesentlich positivere Potentialwerte und bei der gleichen Auftragung angenähert geradlinige Kurven zu erwarten sind. Der Neigungsfaktor sollte bei vollständiger Wirksamkeit des eingeleiteten Stickstoffs 0,029 V betragen, kann aber auch etwas größer gefunden werden ( $b = 0,037$  V), falls die Rückreaktion durch den Stickstoffstrom nicht ganz verhindert wird.

Somit erscheint es möglich, an reinen Pd- und Pt-Elektroden unter geeigneten Bedingungen sowohl den Nernstischen, wie auch den Tafelschen Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung zu verwirklichen.

#### Aussprache:

Lange, Erlangen. — Masing, Berlin: In einer gemeinsam mit Fr. Dr. Laue durchgeführten Arbeit haben wir die zeitliche Abhängigkeit der Überspannung bei Platin in Kalilauge gemessen und haben gefunden, daß für die zeitlichen Endwerte die Tafelsche Beziehung sehr genau gilt, während zu früheren Zeitpunkten nicht unerhebliche Abweichungen auftreten. Ist bei den Versuchen des Vortr. der Zeiteinfluß ausgemerzt gewesen? Das unmittelbarste Argument für die Auffassung von Erdey-Gruz und Volmer ist der lineare Zeitanstieg der Überspannung. Hat Vortr. Messungen dieser Art ausgeführt? — Vortr.: Die von uns bei zunehmenden und abnehmenden Stromdichten kurze Zeit nacheinander bei gegebener Stromdichte bestimmten Spannungswerte waren stets innerhalb von 0,1 mV identisch. Im allg. stiegen die (negativen) Potentialwerte innerhalb mehrerer Stunden ein wenig an. Die Änderungen betragen jedoch außer bei den im Äthylenstrom erhaltenen Werten nicht mehr als höchstens 2—3 %. Durch die bei unseren Versuchen beobachtete Zeitabhängigkeit können die Ergebnisse daher nicht wesentlich beeinflußt sein. Versuche über den Zeitanstieg der Potentiale unmittelbar nach dem Einschalten der Elektrolyse haben wir noch nicht gemacht.

Dr. W. Kangro, Braunschweig: „Stromlinienstreuung in Elektrolyten.“ (Nach Versuchen von K. M. Wagner.)

Der Stromlinienverlauf wird innerhalb und außerhalb des von den Elektroden bestimmten Raumes gemessen. Während die Verhältnisse innerhalb des „Elektrodenraumes“ sehr verwickelt sind, ergeben sich für die Strombahnen außerhalb des „Elektrodenraumes“ einfache Beziehungen, die zur Auf-

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 38 [1934]; Z. physik. Chem. Abt. A 176, 161 [1936].

stellung einer Stromlinienstreuungskonstante führen. Die Streuungskonstante ist wenig abhängig von der Ionenstärke und, soweit untersucht, von der chemischen Natur der Ionen, dagegen abhängig von der Leitfähigkeit und der Gesamtstromdichte. Die Stromverteilung innerhalb des „Elektrodenraumes“ wird an einer gewinkelten Kathode untersucht. Die Abweichung der Verteilung von der „Idealverteilung“ läßt sich angenähert durch eine Gleichung darstellen, deren Konstante mindestens von gleicher Größenordnung ist wie die Streuungskonstante im äußeren Raum.

#### Aussprache:

Lange, Erlangen, fragt, ob Vortr. mit seinen Ausführungen etwa Zweifel äußern möchte, daß die sog. Widerstandskapazität der Leitfähigkeitsgefäße keine konstante Größe darstellt, und welche experimentellen Belege er dafür angeben könnte. — Vortr.: Im allg. wird die Streuung in Gefäßen zur Leitfähigkeitsmessung nicht zu berücksichtigen sein. Nur bei Lösungen von sehr verschiedenem Streuvermögen werden Unterschiede in der Widerstandskapazität auftreten. Im Prinzip sind sie immer vorhanden. — Masing, Berlin: Im polarisationsfreien Fall muß die Stromlinienverteilung in einem Elektrolyten nach der Maxwell'schen Theorie berechenbar und auch von der Stromdichte unabhängig sein. Das Problem des Streuvermögens entsteht nur im Zusammenhang mit den Polarisationserscheinungen, insbes. an den Elektroden. Dem Problem sowohl der Begriffsbestimmung als auch der Messung des Streuvermögens und der Tiefenwirkung kommt eine sehr große praktische Bedeutung zu, und es ist sehr zu begrüßen, daß man in den letzten Jahren anfängt, dieses Problem exakt zu untersuchen. Es ist aber im Auge zu behalten, daß es sich hier um ein rein praktisch technologisches Problem handelt, das zurzeit keine Bedeutung für die grundsätzlichen Fragen der Elektrochemie haben dürfte. — Vortr.: Auch wir sind von technischen Gesichtspunkten ausgegangen, aber wir fanden gerade, daß eine Definition und eine einfache, begrifflich klare Messung erforderlich sind. Natürlich um sie später wieder technisch anzuwenden. Trotzdem liegt hier eine direkte Beeinflussung der Ionen untereinander vor, die unter Berücksichtigung des Dielektrizitätskoeffizienten durchaus auch von theoretischem Interesse sein und u. U. theoretisch wertvolle Aufschlüsse geben kann. Eine theoretische Behandlung des Stromlinienverlaufes ist von anderer Seite versucht worden, hat aber nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt. — Mantzsch, Stuttgart: Nach eigenen Beobachtungen bei direkter Messung der Stromverteilung an unterteilter Kathode übt die Leitfähigkeit nur dann einen Einfluß auf das Streuvermögen aus, wenn Polarisation vorhanden ist. Abweichungen, z. B. bei der Widerstandskapazität von Leitfähigkeitsgefäßen (in der Literatur bekannt als Parker-Effekt), sind nicht darauf zurückzuführen, daß das Streuvermögen sich auch in polarisationsfreien Lösungen mit der Leitfähigkeit ändert, sondern eher darauf, daß bei nicht genügend hoher Frequenz sich die Polarisation bemerkbar macht, oder aber, daß durch den Skin-Effekt<sup>3)</sup> die Streukapazität verändert wird. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht kann angeführt werden, daß der beobachtete Effekt in starkem Maße von der Frequenz abhängt. — Vortr.: Wir haben vollständig polarisationsfrei gearbeitet, mit Gleichstrom. Dabei fanden wir, daß die Streuung mit steigender Leitfähigkeit steigt.

Prof. Dr. G.-M. Schwab, München: „Über die Wassergasreaktion am Platinkontakt bei kleinen Drucken.“ (Gemeinsam mit Kannappan Naicker.)

Die Reaktion ist von Hinshelwood und Prichard und später von Shrikantan bei gewöhnlichen Drucken kinetisch untersucht worden mit dem Ergebnis, daß Wasserstoff und Kohlendioxyd (letzteres bei nicht zu großem Überschuß) beschleunigend wirken, und das gebildete CO i. allg. ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist. Der Temperaturkoeffizient entspricht einer scheinbaren Aktivierungswärme von etwa 30 kcal. Die Meßmethode war Druckmessung unter Beseitigung des gebildeten Wassers durch konz. Schwefelsäure.

Nach demselben Prinzip haben wir die Reaktion im Gebiet geringer Drucke (0,01--0,1 mm Hg) untersucht, weil sich hierbei bei andern Reaktionen wichtige Aufschlüsse über die Aktivzentren ergeben hatten. Der Platinkontakt war ein Draht, der elektrisch geheizt wurde; seine Temperatur wurde mit einer Brückenschaltung, die optisch-pyrometrisch geziert war, gemessen und konstant erhalten. Die Druckmessung erfolgte mit einem für die verschiedenen Gasmischungen sorg-

<sup>3)</sup> Anm. d. Redaktion: Die ungleichförmige Stromverteilung über den Leiterquerschnitt bei Wechselstrom, insbes. bei hohen Frequenzen.

fältig geeichten Wärmeleitfähigkeitsmanometer. Bei Wegnahme des Wasserdampfs durch Schwefelsäure ergab sich folgendes kinetische Bild: Der Temperaturkoeffizient ist normal; Kohlendioxyd ist ohne systematischen Einfluß, da Versuche mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-Überschüssen gleiche Geschwindigkeit aufweisen. Wasserstoff beschleunigt, und zwar auf zweierlei Weise: 1. fällt die Geschwindigkeit mit fallendem Wasserstoffdruck während der Reaktion, 2. aber bewirkt Wasserstoff eine „Stimulierung“ der Reaktion proportional seiner anfänglichen Konzentration. Ebenso wie Wasserstoff verhält sich auffallenderweise das gebildete Kohlendioxyd; es beschleunigt und macht so die Reaktion autokatalytisch; außerdem stimuliert es, falls von Anfang an zugegeben, den nachfolgenden Umsatz. Es wurde eine Gleichung aufgestellt, die sämtliche Versuche befriedigend wiedergibt. Sie ist schwer anschaulich zu deuten; ihre Form deutet darauf hin, daß zunächst gewisse Zentren der Oberfläche reduziert werden müssen, auf denen dann zwecks Reaktion mindestens 2-3 Moleküle nebeneinander adsorbiert sein müßten. Wesentlich ist indessen, daß der Verlauf völlig von dem früher bei hohen Drucken beobachteten abweicht. Es ist nun bedeutsam, daß bei Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorperoxyd wieder eine abweichende Kinetik beobachtet wurde; nunmehr wirkt Kohlendioxyd beschleunigend und Kohlenoxyd hemmend, was konkurrierende Adsorption beider Gase bedeutet. Wird ganz ohne Trockenmittel gearbeitet und der gebildete Wasserdampf durch Kühlung der Gefäßwand auf etwa —90° entfernt, so verläuft die Reaktion bedeutend rascher und unabhängig von der Temperatur und ist in wenigen Minuten beendet.

Aus den Beobachtungen ist zu schließen, daß bei kleinen Drucken in Anwesenheit von Trockenmitteln die hochaktiven Zentren reinen Platins ganz vergiftet sind und Zentren wirksam werden, die, wohl unter Mitwirkung von Atomen des Trockenmittels kompliziert aufgebaut, eine komplizierte und mannigfaltige Kinetik liefern können. Offenbar genügt der geringe Dampfdruck der Trockenmittel (oder ihre mechanische Verstäubung beim Evakuieren), um solche Mischkatalysatoren zu erzeugen. Hierauf ist bei der Auswertung derartiger Messungen Bedacht zu nehmen.

#### Aussprache:

W. J. Müller, Wien, macht darauf aufmerksam, daß die Zahl von etwa 1/1000 für die aktiven Zentren übereinstimmt mit der freien Metallocberfläche, die sich für alle bisher untersuchten Metalle, auch Platin, bei der Untersuchung durch die Bestimmung der Strom-Zeit-Kurve (Passivierungszeit) ergeben hat. — Vortr.: Der Bruchteil 1/1000 spielt überhaupt als Bruchteil aktiver Oberfläche eine allgemeine Rolle. Ich erinnere an die sukzessive Vergiftung von Kontaktobерflächen, oder an andere Ermittlungen der Zahl aktiver Zentren, oder an die H<sub>2</sub>-entwickelnde Oberfläche blanken Platins bei Volmer. Daß Phosphorperoxyd, auch bei sorgfältigster Reinigung, Reaktionsmechanismen, bei denen Wände eine Rolle spielen, völlig umändern kann, zeigen Bodenstein's Erfahrungen am Chlorknallgas, sowie alle sog. Trocknungseffekte, die in Wahrheit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Effekte sind. — Fricke, Stuttgart: Bei der hier mitgeteilten vollkommenen Änderung des Reaktionsmechanismus durch minimale „Gift“-Mengen sind offenbar die aktiven Stellen auch in der Adsorption die aktivsten und werden also stets vor den anderen Oberflächenteilen vergiftet. Andererseits werden bei unseren Katalysatoren aus diesem Grunde gerade die aktivsten Stellen sich oft katalytisch gar nicht auswirken, weil sie besonders fest adsorptiv blockiert sind.

Dr. habil. Georg R. Schultze, Berlin: „Beiträge zur Theorie der technischen Spalt- und Hydrierungsverfahren“<sup>4)</sup>.

Keins der älteren Verfahren, die der Herstellung von Kraftstoffen dienen, liefert seine Produkte in den Mengenverhältnissen, in denen sie der Markt fordert. Das gilt insbesondere für das Leichtbenzin, dessen Gewinnung mit dem Anfall riesiger Mengen von weniger wertvollen Produkten wie Gasöl, Heizöl, Pech, Koks usw. verknüpft ist. Man kann nun auch diese Nebenprodukte der Leichtbenzingewinnung zugänglich

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu Schultze, „Thermodynamische Gleichgewichte von Kohlenwasserstoffreaktionen in Anwendung auf den Spaltprozeß bzw. auf die destruktive Hydrierung“, diese Ztschr. 49, 268 bzw. 284 [1936].

machen, indem man sie bei hohen Temperaturen zersetzt, und zwar entweder für sich allein, durch thermische Spaltung, oder unter Zuhilfenahme von Wasserstoff, durch destruktive Hydrierung.

Chemisch gesehen hat man es bei beiden Verfahren mit Vorgängen der Isomerisation, Polymerisation und Desintegration zu tun. Technisch gesehen ist die Isomerisation relativ nebensächlich, die Polymerisation eine lästige Begleiterscheinung, die Desintegration des Ausgangsmaterials Ziel und Zweck beider Prozeßtypen. Will man hingegen, von gasförmigen Verbindungen ausgehend, zu flüssigen Kohlenwasserstoffen gelangen, so ist gerade die Polymerisationsmöglichkeit der gegebene Weg. Diesen Fall findet man z. B. im *Franz-Fischer*-Verfahren und bei der Gewinnung von Polymerisationsbenzin verwirklicht.

Die Unterschiede der technischen Spaltverfahren einerseits und der Hydrierungsverfahren andererseits, ferner die Verschiedenheiten der Hydrierungsverfahren unter sich, lassen sich nun weitgehend aus dem reaktionskinetischen und thermodynamischen Verhalten des zu verarbeitenden Materials theoretisch ableiten. Die Arbeiten, die bisher über die kinetischen Grundlagen der Spalt- und Hydrierungsprozesse veröffentlicht worden sind, gestatten eine Reihe wichtiger Rückschlüsse über die Primärprozesse und den allgemeinen Verlauf der sich abspielenden Reaktionen. Diese stehen mit den technischen Erfahrungen im Einklang.

Bei dem Mangel an umfassenden kinetischen Untersuchungen liefert besonders die Thermodynamik eine große Zahl von Gesetzmäßigkeiten, die von der Praxis bestens bestätigt werden. Die *Habersche Spaltregel*, die Bruchstelle der thermischen Spaltung, die Koksbildung und die Kondensationsreaktionen, die Verteilung des Klopftwertes über den Siedebereich des Benzins, die partielle Auflhydrierung der leichten Enden gegenüber den schweren, die Frage der Katalysatoren, die Aromatisierung des Produktes und vieles andere mehr ist einer weitgehenden theoretischen Deutung zugänglich gemacht worden. Thermodynamische Gesetzmäßigkeiten lassen sich nahtlos auf die Hydrierungsverfahren anwenden, wofür sich wiederum theoretische Gründe angeben lassen. Über eine soeben abgeschlossene Arbeit zur Feststellung der Primärreaktionen bei der thermischen Spaltung von Paraffinen wird berichtet.

Nach dem Gesagten erscheint gerade die physikalische Chemie berufen zu sein, eine fast unübersehbare Fülle rein technischer oder rein chemischer Einzelerfahrungen nach allgemeinen Gesichtspunkten zu ordnen, und damit ein Gebiet, das seit Jahrzehnten fast ausschließlich von der Empirie beherrscht wurde, einer theoretischen Behandlung zu erschließen.

#### Aussprache:

Grimm, Heidelberg: Sie haben beim Vergleich des *F. Fischer*- und des I. G.-Verfahrens gesagt, daß man beim I. G.-Verfahren spalten müsse, beim *Fischer*-Verfahren nicht. Um richtig vergleichen zu können, muß man natürlich bei beiden Verfahren von der Kohle ausgehen, und dann ist es doch so, daß beim *Fischer*-Verfahren zunächst (bei der Wassergasherstellung) alle in der Kohle noch vorhandenen C=C-, C-H- usw. Bindungen gespalten werden müssen, während beim I. G.-Verfahren schonender vorgegangen wird und viele der wertvollen C=C- und C-H-Bindungen erhalten bleiben. -- Vortr. stimmt dem zu und betont, daß die Reinigung der Gase für das *Fischer*-Verfahren eine weitere Schwierigkeit bedeutet. -- Lange, Erlangen: Die *Schottkysche* Nomenklatur hat leider in Deutschland noch nicht die ihr zukommende Anwendung gefunden. Wünschenswert wäre Einheitlichkeit bezüglich Vorzeichen und Bezeichnungsweise thermodynamischer Größen.

— Vortr. gibt Redner völlig recht; nicht Wärmetönungen, sondern freie Energien entscheiden über die Lage der Gleichgewichte. Gerade auf dem Wege über die freien Energien wurden die wiedergegebenen Konstanten berechnet, hauptsächlich unter Benutzung der oben zitierten Arbeiten amerikanischer Forscher (*Parks* u. *Huffman, Francis*). -- Hückel, Stuttgart: Auf Grund welcher Daten und in welcher Weise war es Vortr. möglich, die Gleichgewichte in Abhängigkeit von Temperatur und Druck mit so großer Genauigkeit zu berechnen? -- Vortr.: Gerade die neueren spektroskopisch erhaltenen Daten bestätigen die Berechnungen bestens. Hinsichtlich ihrer Genauigkeit sei darauf verwiesen, daß mir die Klärung eines technischen Problems im Vordergrunde stand und daß ich verschiedentlich auf den Näherungscharakter der Berechnungen aufmerksam gemacht habe. -- v. Nagel, Ludwigshafen: Die nach

dem *Franz-Fischer*- und dem I. G.-Verfahren erhaltenen Benzine bzw. Öle haben grundverschiedene Konstitution. Während nach dem *Fischer*-Verfahren hauptsächlich gerade C-Ketten gebildet werden, entstehen beim I. G.-Verfahren in der Hauptsache verzweigte C-Ketten, was z. B. für das Klopftverhalten der Benzine von großer Bedeutung ist. -- Klein, Mannheim, fragt, ob unter den Spaltprodukten des Butans das Äthan vollständig fehlt. -- Vortr. bestätigt, daß die Äthankonzentration nach seiner Analyse unter  $1/2\%$  liegen müsse.

Doz. Dr. H. Fromherz, München (gemeinsam mit Dr. W. Aumüller u. Dr. C. O. Stroher): „Über die gegenseitige optische Beeinflussung von benachbarten Farbträgern im Molekül.“

In vielen Fällen steigt der Einfluß von zwei reaktionsfähigen Gruppen mit zunehmender Annäherung im Molekül. Bekannte Beispiele sind die Kombinationen von Kohlenstoffdoppelbindungen, Carboxylgruppen und Carbonylgruppen. Eine konjugierte Doppelbindung wirkt sich chemisch anders aus und zeigt eine ganz andere Lichtabsorption, als wenn die beiden Doppelbindungen weiter auseinanderliegen. Mit einer Veränderung chemischer Eigenschaften geht auch stets eine entsprechende Veränderung in der Lichtabsorption vor sich. Es wurde nun untersucht, ob diese Änderung in der Lichtabsorption nur eine Folge der Konjugation ist, oder ob man auch bei anderen Chromophoren ohne Doppelbindungen ähnliche Erscheinungen feststellen kann. Messung der Lichtabsorption von dihalogenierten Paraffinen: Dibromiden und Dijodiden, in Abhängigkeit von dem gegenseitigen Abstand der Halogenchromophoren, ergab, daß die Lichtabsorption dieser Di-Halogenide konstant bleibt, solange zwischen den Chromophoren mindestens noch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe liegt. In diesem Fall setzt sich die Absorption additiv aus der Absorption der einzelnen Chromophoren zusammen, wie sie aus der Absorption der Monoalkylverbindungen zu gewinnen ist. Rücken die beiden Halogenatome aber noch näher zusammen, so tritt Farbvertiefung ein, d. h. die Absorption rückt nach längeren Wellen; diese Erscheinung ist besonders stark, wenn die beiden Chromophoratome am selben Atom sind. Die Farbvertiefung wird verstärkt, wenn die H-Atome in der Umgebung der Halogene durch Alkyl-Gruppen ersetzt werden.

Es zeigt sich, daß die Verschiebungen der Absorption nach längeren Wellen bei unmittelbarer Nachbarschaft der Halogenatome in den Dihalogeniden und bei Ersatz der den Halogenatomen benachbarten Wasserstoffatome durch Alkylreste von der gleichen Größenordnung sind wie die bei den Chromophoren  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  und  $\text{COOH}$  in Konjugation beobachteten Verschiebungen.

Als verallgemeinerungsfähige Regel ergibt sich, daß die Absorption einfacher Chromophore additiv ist, solange diese noch mindestens durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe getrennt sind. Sobald sie aber unmittelbar benachbart sind, tritt eine eindeutige gegenseitige Beeinflussung und Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen auf; diese wird noch verstärkt, wenn die den Chromophoren benachbarten H-Atome durch irgendwelche Alkyle ersetzt werden. Für die gegenseitige Beeinflussung sind spezifische Eigenschaften der Chromophore, wie Polarisation und Polarisierbarkeit, maßgebend, aber keineswegs ihre etwaige Fähigkeit, eine konjugierte Doppelbindung zu bilden.

#### Aussprache:

Lange, Erlangen: Haben Sie bereits Anhaltspunkte dafür, daß dann, wenn solche gegenseitigen Beeinflussungen auftreten, auch Abweichungen von anderen „additiven“ energetischen Daten, thermochemischen „ Inkrementen“ beobachtbar werden? -- Vortr.: Thermochemische Messungen zum Nachweis der elektrischen Beeinflussung wurden bisher nicht ausgeführt. Zum Nachweis, ob die Beeinflussung benachbarter Gruppen elektrischer Natur ist, wären solche Messungen sehr aufschlußreich. -- Grimm, Heidelberg: Es wäre vielleicht interessant, auch die entsprechenden Fluoride bzw. die ebenfalls wohl schwer deformierbaren Cyanide zu untersuchen. -- Vortr.: Es ist durchaus möglich, organische Di-cyanide zu untersuchen, was hinsichtlich der Frage, welche spezifischen Eigenschaften der Chromophore für die gegenseitige Beeinflussung maßgebend sind, sehr interessant wäre. Die Fluorverbindungen zu untersuchen, stößt deshalb auf Schwierigkeiten, weil die Lichtabsorption bei sehr kurzen Wellen im Schumann-

Gebiet liegt. — Scheibe, München: Im vorliegenden Fall handelt es sich um schwache Banden, die verbotene Übergänge darstellen. Bei diesen wird außer der Lage auch die Höhe beeinflußt. Bei anderen Banden, z. B. der Äthylenbande, wird die Höhe nicht mehr über das additive Maß gesteigert, da das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit erreicht ist (Höhe  $k =$  etwa 10000).

Dr. P. Hölemann, München: „Die Adsorption von Jod an Quarzglas bei Temperaturen bis zu 1000°.“

Durch Bestimmung der Joddampfdichten, die durch Verdampfen derselben Gesamtjodmenge in ein Gefäß einmal bei großer und dann bei kleiner Oberfläche entstehen, läßt sich die an der kleinen Oberfläche adsorbierte Jodmenge als Funktion der Temperatur ermitteln, wenn gleichzeitig das Verhältnis der Oberflächen gemessen wird. Die Joddampfdichten wurden mit Hilfe eines Interferometers bestimmt; das Verhältnis der Oberflächen wurde durch Adsorptionsmessungen bei Zimmertemperatur gefunden. Die Messungen wurden zwischen 150° und 1000° und bei den Dichten 1,7 und  $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  ausgeführt. Die adsorbierten Mengen sind der Dichte innerhalb der Fehlergrenzen proportional. Bei Temperaturen zwischen 150° und 400° sowie oberhalb von 850° hängt der Logarithmus der adsorbierten Menge linear von  $1/T$  ab, wobei die letztere Gerade wesentlich steiler verläuft als die erste. Es handelt sich in den beiden Temperaturintervallen also um zwei verschiedene Arten von Adsorption, und zwar liegt die Annahme nahe, daß bei tieferen Temperaturen das Jod hauptsächlich als Molekül, bei den hohen Temperaturen dagegen als Atom adsorbiert wird. Aus der Neigung der Geraden läßt sich dann die Adsorptionswärme der Moleküle und Atome zu 1,2 kcal/Mol bzw. etwa 15 kcal/Mol berechnen. Bei der Berechnung ist von einer eventuellen Temperaturabhängigkeit der „Zahl der aktiven Zentren“ abgesehen. Die Atome werden also von der Oberfläche durch wesentlich stärkere Kräfte gebunden als die Moleküle. Andererseits ist die Zahl der aktiven Zentren für die Atomadsorption um einige Zehnerpotenzen kleiner als für die Moleküladsorption. Die Adsorptionsmessungen bei Zimmertemperatur deuten darauf hin, daß die „Zahl der aktiven Zentren“ mit steigender Temperatur abnimmt.

Aussprache:

Klemm, Danzig.

Dr. N. G. Schmahl, Marburg: „Die thermische Entmischung von Gasgemischen und ihre Bedeutung für die Messung chemischer Gleichgewichte“ (Messungsergebnisse am System  $\text{H}_2$ — $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Ag-S-II}$ ). (Gemeinsam mit Dr. W. Knepper.)

Auf Grund der von Chapman und von Enskog ausgearbeiteten Theorie der Gasdiffusion haben Doolson, Ibbs und Mitarb., und Elliot und Masson den Effekt der thermischen Entmischung von Gasgemischen aufgefunden und untersucht. Unabhängig von diesen wurde von uns derselbe Effekt aus Anomalien bei Gleichgewichtsmessungen im System  $\text{H}_2\text{S}$ — $\text{H}_2$  gefunden und für dieses System untersucht. Der Weg, der zu diesen Ergebnissen führte, wird beschrieben. Wie die genannten Autoren fanden und untersuchten wir die Abhängigkeit des Effektes von Temperatur und Zusammensetzung des Gasgemisches. Auch auf Druckabhängigkeit wurde untersucht. Wahrscheinlich liegt eine solche vor, jedoch war der untersuchte Druckbereich zu klein, um eine ganz sichere Aussage machen zu können (Kurven und Tabellen). Im weiteren wird gezeigt, bei welchen Versuchsanordnungen Fehler der Gleichgewichtsmessungen auftreten, und wie man sie vermeiden kann. Am System  $\text{Ag-S-II}$  wird gezeigt, wie dies striktige System unter Berücksichtigung des Effektes der thermischen Gasentmischung als aus zwei Systemen bestehend aufgeklärt werden konnte. Es sind dies die Systeme 1. Haarsilber —  $\text{SH}_2$  —  $\text{H}_2$  und 2. Silberpulver —  $\text{SH}_2$  —  $\text{H}_2$ . Die Temperaturabhängigkeit beider Systeme wird neu gemessen und mit den bisherigen Ergebnissen verglichen.

Aussprache:

Fricke, Stuttgart: Ist die Entmischung auch bei Untersuchungen mit strömendem Gas zu befürchten, etwa bei Verwendung des „Thermosyphon“prinzips (Schwab) oder einer mechanischen Umtreibpumpe? — Vortr.: Der durch Entmischung bedingte

Fehler ist durchaus nicht auf die Messung statischer Systeme beschränkt. Auch bei dynamischer Messung treten derartige Fehler auf, wie aus der genannten Arbeit von Einmett und Shultz hervorgeht. — Klemm, Danzig. — Schenck, Marburg.

Dr. F. Ryschkewitsch, Frankfurt a. M.: „Physikalische Chemie der modernen Aufbereitung und Verwendung von Graphit.“

Auf dem Gebiete der Graphit-Rohstoffversorgung befindet sich Deutschland in einer günstigen Lage. Das Graphitwerk Kropfmühl bei Passau mit angeschlossenen Werken ist das größte und zugleich technisch führende Graphitwerk in Europa. Die dort eingeführten neuen Aufbereitungsmethoden zur Herstellung von verschiedenen Flinzgraphitsorten bilden einen interessanteren Beitrag zur angewandten physikalischen Chemie. Schon die Zerkleinerung des Erzes, das den weichen Graphit im harten und festen Gestein eingeschlossen enthält, bietet manche rätselhaft erscheinenden Probleme. Die Schwierigkeiten der Feinzerkleinerung der Graphitkristalle entsprechen den hohen Bindungskräften im Kristallverband. Die anscheinend leichte Zerreißlichkeit des Graphits kommt durch Gleitung der übereinander gelagerten in sich festgefügten Schichten zustande. Die frühere hydromechanische Aufbereitung ist in der neueren Zeit durch Schwinngungsaufbereitung ersetzt worden. Die nichtpolare Atomstruktur der Graphitkristalle erlaubt, mit einfachen Flotationsmitteln erfolgreich zu arbeiten. Die elektrischen und thermochemischen Eigenschaften des Graphits ermöglichen die Herstellung von reinstem natürlichem Graphit in technischem Maßstabe auf elektrothermischem Wege.

Die kristallographisch-strukturellen und manche andere Eigenschaften des Schuppengraphits spielen eine bedeutende Rolle bei den Graphitschmelztiegeln. Die überaus große Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen sichert dem Graphit eine weitgehende Verwendbarkeit für verschiedenste Schutzanstriche und in Verbindung mit elektrischen Eigenschaften als Anodenmaterial für Elektrolyse usw. Die überaus leichte Spaltbarkeit der Graphitkristalle in Verbindung mit dem hohen Lichtabsorptionsvermögen bildet die Grundlage der geläufigsten Graphitverwendung — im Bleistift sowie in deckenden Farbanstrichen. Aus der überaus vollkommenen Spaltbarkeit ergibt sich die Gleitfähigkeit von Graphitkristallen, die in vielen Fällen als Schmiermittel benutzt werden. Der Graphitkohlenstoff kann als Metall aufgefaßt werden. Dementsprechend bildet er auch verschiedene Legierungen mit anderen Metallen mit weitgehender Beeinflussung ihrer Eigenschaften.

Aussprache:

Hofmann, Münster: Die Unterschiede in der Verbrennungswärme zwischen künstlichen und natürlichen Graphiten beruhen auf Unterschieden in der Kristallgröße. Beim energiereicheren Haarsilber dagegen liegt der Fall schwieriger, da es größere Kristalle besitzt als das normale Silber, das durch Rekristallisation aus ihm entsteht.

Doz. Dr. H. Fromherz, München: „Lichtabsorption und Tautomerie der Harnsäure“ (gemeinsam mit Dr. A. Hartmann).

Die Harnsäure reagiert tautomer, wie viele Verbindungen mit der Gruppe —NH—CO—. Auf chemischem Wege ist es meist sehr schwer, für eine Verbindung die Art ihrer tautomeren Form anzugeben, während durch Lichtabsorptionsmessungen oft eine Entscheidung möglich ist. Hierzu muß man die verschiedenen tautomeren Formen dadurch stabilisieren, daß man die beweglichen H-Atome durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den verschiedenen möglichen Lagen fixiert.

Bei der Harnsäure ist diese Untersuchung dadurch ermöglicht, daß sie erstens einmal trotz ihrer geringen Löslichkeit im Wasser wegen ihrer außerordentlich hohen und charakteristischen Absorption Lichtabsorptionsmessungen zugänglich ist und zweitens, weil eine ganze Anzahl N- und O-methylierter Verbindungen bekannt ist. Wir haben zur Entscheidung der Frage die Lichtabsorption der Harnsäure in wäßriger Lösung und in überschüssiger Perchlorsäure und überschüssiger Natronlauge verschiedener Konzentration gemessen und sie mit der Lichtabsorption 1. der 4fach N-methylierten Harnsäure (reine

Ketoform), 2. des dazu isomeren 3fach N-, 1fach O-methylierten Methoxykaffeins und mit der Absorption des 2,6-Diäthoxy-8-chlorpurins verglichen, das die vollkommenen enolisierte Form darstellt.

Es zeigt sich, daß die Harnsäure in wässriger Lösung und bei Säureüberschluß in der Ketoform vorhanden ist und daß sich die Absorption schon bei ganz schwachem Überschluß von Natronlauge unter Salzbildung nach längeren Wellen verschiebt.

Da die Lichtabsorption der enolisierten Harnsäurederivate bei kürzeren Wellen als die der Harnsäure selbst liegt, ist die Salzbildung keineswegs, wie bisher angenommen wurde, mit einer Umgruppierung der Ketoform der Harnsäure in eine Enolform verbunden; die schwache Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen in alkalischer Lösung ist vielmehr ein gewöhnlicher Halochromie-Effekt, der bei der Abdissozierung eines H-Atoms auftritt, in ähnlicher Weise, wie man ihn auch bei dem Unterschied in der Absorption der undissoziierten und dissoziierten Carboxylgruppe findet.

#### Aussprache:

Klemm, Danzig.

Dr. F. Fehér, Dresden: „Beeinflussung des Ramanpektrums von Dioxan durch gelöste Stoffe.“

Bei Untersuchungen über die Konstitution polarer anorganischer Verbindungen, bei denen wir als dipolfreies Lösungsmittel Dioxan verwandten, beobachteten wir eine Beeinflussung des Ramanpektrums des Dioxans. Mischungen von Dioxan mit dipolfreien Substanzen zeigen keinen Einfluß oder nur Änderungen, die innerhalb der Meßgenauigkeiten mit den Linien des reinen Dioxans übereinstimmen. Die bei polaren Substanzen auftretenden Verschiebungen wachsen proportional mit der Konzentration des Dipolmittels, sind also elektrostatisch bedingt. Die bei  $H_2O_2$  und  $H_2O$  gemessenen Verschiebungen entsprechen wesentlich größeren Feldern, als sie von Buchheim unter vereinfachten Annahmen für das Ramanpektrum berechnet wurden. Weiterhin ergibt sich, daß nicht jede polare Flüssigkeit diesem Einfluß ausübt und vor allem die Größe des Dipolmomentes nicht die ausschlaggebende Rolle spielt, denn Acetonitril mit einem Moment von  $3,4 \cdot 10^{18}$  e. st. F. gibt eine Erhöhung der CO-Frequenz von  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , während  $H_2O_2$  mit dem Moment  $2,1 \cdot 10^{18}$  e. st. F. eine solche von  $19 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Entscheidend ist die Erhöhung gewisser CH-Frequenzen  $20 \text{ cm}^{-1}$  beim  $H_2O_2$  gegen  $3-5 \text{ cm}^{-1}$  beim Acetonitril. Es wird gefolgt, daß die Gestalt des Dipolmoleküls maßgeblich ist und der Angriff an der CO-Bindung erfolgt. Beim  $H_2O$  und  $H_2O_2$  ist der Winkel, den II und O miteinander bilden, ähnlich wie der der C-O-C-Gruppe, so daß der Wasserstoff dieser Verbindungen die C-O-C-Gruppe gewissermaßen unschließt und seine große Wirkung erklärliech macht. Allgemein sind wasserstoffhaltige Dipole ähnlicher Art auch bei kleinerem Moment wirksamer als Moleküle mit hohem Moment, aber nicht so gut passender Struktur. Das Ramanpektrum der polaren Moleküle zeigt ebenfalls Verschiebungen, d. h. die Beeinflussung ist wechselseitig, so ist die OH-Schwingung des  $H_2O$  z. B. erwartungsgemäß erniedrigt und auch die O-O-Frequenz im  $H_2O_2$  verändert. Es wird gezeigt, daß es mit Hilfe solcher Untersuchungen gelingt, auch in komplizierteren Molekülen die Zuordnung gewisser Frequenzen zu bestimmten Molekülgruppen vorzunehmen. Außerdem liefern diese Untersuchungen einen Beitrag zu der allgemeinen Frage der Wechselwirkung zwischen Lösungsmitteln und gelösten Stoffen.

#### Aussprache:

Vortr.: Auf die Ausführungen von Lange, Erlangen, möchte ich darauf hinweisen, daß die durch Solvatation hervorgerufenen Effekte der Veränderung des Dipolmoments durch verschiedene Lösungsmittel auch beim  $H_2O_2$  beobachtet wurden, welches in Dioxan ein anderes Moment hat als in  $H_2O$ . In unserem speziellen Fall ist aber die besondere Beeinflussung des Dioxans durch  $H_2O_2$  und  $H_2O$  dadurch bedingt, daß die Dipole dieser beiden Stoffe besonders nahe an den hier polarisierten Sauerstoff herantreten können infolge der passenden Form der beiden Molekülarten.

Dr. W. Philippoff, KWI f. Chemie, Abt. Heß, Berlin-Dahlem: „Zum Viscositätsproblem bei organischen Hochpolymeren.“

Zur Ermittlung der Beziehung zwischen Viscosität und Teilchengröße bei organischen Hochpolymeren ist die Kenntnis des quantitativen Einflusses von Lösungsmittel und Temperatur auf die Viscosität von besonderer Bedeutung. Es wurden Versuche an drei technischen Nitrocellulosen in drei verschiedenen Lösungsmitteln in einem Temperaturbereich von  $-80^\circ$  bis  $+60^\circ$  und zur Erfassung der Strukturviscosität auch in einem weiten Schubspannungsbereich angestellt. Temperatur und Lösungsmittel ändern bei ein und demselben Präparat die Fließkurve bis zu einem gewissen Grade in derselben Weise wie eine chemische Beeinflussung des höchstviscosen Präparates. Es scheint also, daß diese Einflüsse bezüglich der Fließkurve voneinander nicht zu unterscheiden, d. h. z. T. vertauschbar sind. Weiterhin wurde an den technischen Präparaten die charakteristische Viscositätskonstante  $[\eta]$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt; die ermittelten Kurven sind Geraden. Der Umfang der Änderung von  $[\eta]$  mit der Temperatur beträgt im Höchstfalle 1:4, während ein Lösungsmitteleinfluß bei konstanter Temperatur in etwa derselben Größe vorhanden ist. Der Lösungsmitteleinfluß ist aber temperaturabhängig, so daß der kombinierte Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur im Höchstfalle etwa 1:10 betragen kann. Er ist außerdem bei den höherviscosen Präparaten bedeutend größer. Wenn diese Einflüsse auf die Solvatation der gelösten Substanz zurückzuführen sind, so ist eine Erhöhung des Volumens der gelösten Substanz durch das adsorbierte Lösungsmittel von etwa 1:7 anzunehmen. Nimmt man  $[\eta]$  als Funktion der Teilchengröße an, so ist außerdem die Solvatation noch von der Teilchengröße abhängig.

#### Aussprache:

Kratky, Wien, weist auf die formale Analogie der „Ostwaldschen“ Kurven mit den vom Vortr. gefundenen Kurven der Temperaturabhängigkeit hin. Man könnte denken, daß in beiden Fällen, einmal durch Erhöhung der Schubspannung, das andere Mal durch Temperaturerhöhung, eine gleiche Veränderung bewirkt wird. — Ostwald, Leipzig, fragt, ob bei der Viscositätsverminderung in einem Gebiet niedriger Temperaturen Trübungsscheinungen auftreten, ähnlich etwa denen, die Tammann bei Tanninlösungen beobachtet hat. Eine solche Entmischung könnte vielleicht die vorübergehende Verflüssigung verständlich machen. Die vorgebrachten Versuche stellen eine erhebliche Förderung der Viscositätsprobleme durch die Ausmessung der gesamten „Fließkurve“ dar. — Vortr.: Die Trübung tritt wohl bei sehr niedrigen Temperaturen auf, scheint aber nicht die Ursache für die Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf zu sein.

Prof. Dr. W. Kuhn, Karlsruhe: „Gestalt und Eigenschaften fadenförmiger Moleküle in Lösungen (sowie im elastischfesten Zustand)“<sup>5)</sup>.

Bei einem Fadenmolekül, welches in einer Flüssigkeit oder im Gasraum suspendiert ist, wird man infolge der Valenzwinkelung und infolge der freien Drehbarkeit i. allg. eine sehr komplizierte Gestalt vorfinden. Die Mannigfaltigkeit der denkbaren Konstellationen wird bei Molekülen mit einigermaßen erheblicher Kettenlängenzahl sehr groß.

Es wird nun ein allgemeiner und nicht mathematischer Überblick über die statistische Methode gegeben. Sie liefert ganz bestimmte Aussagen über die wahrscheinlichste und damit über die im Mittel zu beobachtende äußere Gestalt fadenförmiger Moleküle. So zeigt sich, daß die mittlere Längsausdehnung eines Fadenmoleküls (Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkt) proportional  $\sqrt{Z}$  ist, wenn mit  $Z$  die Kettenlängenzahl bezeichnet wird. Dies gilt ganz unabhängig von der Größe der Valenzwinkel und von der Vollkommenheit der freien Drehbarkeit. Valenzwinkelung und Vollkommenheit oder Unvollkommenheit der freien Drehbarkeit beeinflussen lediglich die Größe des in der Proportionalitätsbeziehung mit  $\sqrt{Z}$  einzusetzenden Zahlenfaktors.

Die Erscheinungen der Viscosität, Strömungsdoppelbrechung, Sedimentation in der Ultrazentrifuge, Depolarisation des Streulichts, Dielektrizitätskonstante können auf Grund dieser Vorstellung richtig erfaßt werden.

<sup>5)</sup> Vgl. Kolloid-Z. 68, 2 [1934]; Naturwiss. 24, 346 [1936].

Neuerdings ist es außerdem möglich geworden, die Molekülgestalt und Größe mit dem elastischen Verhalten hochpolymerer Stoffe von der Art des Kautschuks in quantitative Beziehung zu bringen. Es ist hiernach die elastische Weichheit (reziproker Wert des Elastizitätsmoduls) direkt proportional der Gliederzahl  $Z$  und damit proportional dem Molekulargewicht der Fadenmoleküle. Z. B. ergibt sich für das mittlere Molekulargewicht einer Probe, deren Elastizitätsmodul gleich 20 g/mm<sup>2</sup> ist, ein Betrag von etwa 90 000, was mit den nach anderen Methoden bestimmten Molekulargewichten recht gut übereinstimmt.

#### Aussprache:

Kratky, Wien: Im Falle von vulkanisiertem Kautschuk besteht nach Messungen von *K. H. Meyer* und *Ferri* tatsächlich Proportionalität zwischen  $E$  und  $T$ , dagegen sind die beiden Größen nach *Ornstein* u. Mitarb. antikat. Wie ist dies zu erklären? -- Vortr.: Der allgemein gültige Zusammenhang zwischen freier Energie  $F$ , innerer Energie  $U$  und Entropie  $S$  lautet:

$$F = U - TS.$$

Im allgemeinen sind sowohl  $F$  wie  $U$  wie  $S$  vom Dehnungsgrad  $\gamma$  abhängig. Bei den von *K. H. Meyer* und *C. Ferri* dargestellten Präparaten, bei welchen beim Dehnen keine Kristallisation und daher auch keine mit einer Kristallisation verbundene Änderung der inneren Energie des Systems auftritt, erweist sich  $U$  als vom Dehnungsgrad unabhängig. Daher ergibt sich bei diesen Präparaten die Möglichkeit, die freie Energie und damit auch die Spannung auf Grund der Entropie allein zu berechnen. Die freie Energie ergibt sich dann, wie man der Formel entnimmt, proportional der absoluten Temperatur  $T$ . Bei den von *Ornstein* und Mitarbeitern untersuchten Präparaten handelt es sich um Stoffe, bei denen beim Dehnungsvorgang eine Kristallisation einsetzt. Die Kristallisation ist aus dem Röntgenbild zu erkennen und hat, wie durch Wärmemessungen festgestellt ist, eine Änderung der inneren Energie des Systems zur Folge; die Kristallisationswärme kann ein Mehrfaches der dem System beim Dehnen zugeführten mechanischen Arbeit betragen (vgl. *K. H. Meyer* u. *C. Ferri*). Da also bei diesen Systemen die Größe  $U$  sich beim Dehnen mit ändert, kann  $F$  nicht mehr aus der Entropie allein ermittelt werden. Der einfache Zusammenhang zwischen  $U$  und  $T$  geht damit bei diesen komplizierteren Präparaten verloren. -- Kratky, Wien: Die Abweichungen von der Voraussetzung Ihres Ansatzes werden bei nichtvulkanisiertem Kautschuk wohl auf die schon viel früher als bei vulkanisiertem Kautschuk eintretende Kristallisation zurückzuführen sein. -- G. V. Schulz, Freiburg/Br.: 1. Vortr. macht für seine Berechnungen die Voraussetzung, daß eine innermolekulare Brownsche Bewegung gegenüber anderen Einflüssen, die die Gestalt der Moleküle bestimmen, überwiegt. Diese anderen Einflüsse lassen sich dahin zusammenfassen, daß das Molekül bestrebt ist, die Gestalt, die einem Minimum der potentiellen Energie entspricht, einzunehmen. Das wäre im Dampfzustand ein dichter Knäuel, bei dem eine maximale innermolekulare Absättigung der van der Waalschen Kräfte eintritt. Im gelösten Zustand dagegen ist die gestreckte Form, bei der eine maximale Absättigung mit den Lösungsmittelmolekülen stattfindet, energetisch bevorzugt. Beim absoluten Nullpunkt würden die zuletzt genannten Formen allein auftreten. Bei sehr hohen Temperaturen wäre die Kuhnsche Statistik maßgebend. Welche Gestalt die Moleküle bei mittleren Temperaturen annehmen, wird man erst mit Bestimmtheit sagen können, wenn für die erwähnten Kraftwirkungen ein quantitativer Ansatz vorliegt. Solange dieses noch nicht der Fall ist, scheint es mir nicht sicher zu sein, ob in den Kuhnschen Berechnungen eine befriedigende Annäherung vorliegt. 2. Die quadratische Abhängigkeit der spezifischen Viscosität von der Länge der Moleküle ist vom Vortr. für völlig starre stäbchenförmige Moleküle berechnet worden. Verknüpfte Moleküle müßten aber sehr leicht deformierbar sein, so daß sich schon bei verhältnismäßig geringen Strömungsgefällen ihre Gestalt verändern würde. Da also, gerade wenn man die Kuhnschen Ansätze zugrunde legt, zwei verschiedene, vorläufig nicht trennbare Einflüsse auf die Viscosität vorliegen, kann man in E. das Staudingersche Viscositätsge setz nicht als Beweis für die Kuhnsche Statistik heranziehen. -- Philippoff, Berlin. -- G. V. Schulz, Freiburg. -- Fromherz, München: Ich möchte fragen, ob man bei derartigen verfilzten Gebilden, wie sie die Hochpolymeren darstellen, überhaupt noch die üblichen statistischen Überlegungen anwenden darf, die doch vollkommen freie Beweglichkeit der Gebilde voraussetzen. Die Frage gilt insbesondere für die Berechnung des Elastizitätsmoduls bei festen Stoffen. -- Vortr.: Die Überlegungen sind dann anwendbar, wenn die Wechselwirkung eines hervorgehobenen Moleküls mit der Umgebung nicht zu einer Parallelage rung (Kristallisation) größerer Bezirke führt. Die Bedingung muß sowohl im ungedehnten wie im schwach gedehnten Zustand erfüllt sein. Bei den Stoffen,

auf die meine Betrachtungen angewendet wurden, ist die genannte Bedingung als erfüllt anzusehen, weil weder im ungedehnten noch im gedehnten Zustand eine durch Röntgendiagramme und z. T. durch Wärmemessungen nachzuweisende Kristallisation vorhanden ist. Auf Präparate, bei denen beim Dehnen eine Kristallisation, d. h. eine ausgeprägte Parallelage rung größerer Bezirke auftritt, dürfen die Formeln nicht, wenigstens nicht quantitativ, angewendet werden. (Ausführliches vgl. demnächst in Kolloid-Zeitschrift.)

Dr. G. V. Schulz, Freiburg i. Br.: „Über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Hochmolekularen.“

Nachdem durch die Viscositätsmessungen *H. Staudingers* und seiner Mitarbeiter nachgewiesen wurde, daß organische Verbindungen mit Molekulargewichten bis zur Größe von einigen 100 000 vorkommen, war es wünschenswert, die osmotische Methode so weit auszubauen, daß sie die Bestimmung derart hoher Molekulargewichte erlaubt. Die Haupt schwierigkeit osmotischer Bestimmungen liegt darin, daß das van 't Hoff'sche Gesetz in den Lösungen hochmolekularer Stoffe schon bei niedrigen Konzentrationen versagt, d. h. der osmotische Druck steigt stärker als linear mit der Konzentration an. Diese Abhängigkeit des osmotischen Druckes  $p$  von der Konzentration  $c$  kann man durch die vereinfachte van der Waalssche Gleichung erfassen:

$$p = \frac{RTc}{M(1 - cs)} \quad (1)$$

worin  $M$  das Molekulargewicht und  $s$  das spezifische Kovolumen, d. h. die Raumbeanspruchung von 1 g gelöster Substanz bedeuten. Letzteres steht mit dem osmotischen Druck in der von Gleichung (1) unabhängigen Beziehung

$$p = ks^{-v}, \quad (2)$$

( $k$  und  $v$  Konstanten). Messungen an mehreren polymerhomologen Reihen (Cellulosederivate, Polystyrole, Polyäthoxyde) ergeben, daß diese „Quellungs konstanten“ unabhängig vom Molekulargewicht sind. Daher kann man den Ausdruck es in der Gleichung (1) ohne Kenntnis des Molekulargewichtes aus dem gemessenen osmotischen Druck direkt nach (2) berechnen und so die Abweichungen vom van 't Hoff'schen Gesetz eliminieren. Die „Quellungs konstanten“ bestimmt man durch osmotische Messungen an einem Polymeren vom Molekulargewicht 30 000–100 000 und kann mit ihrer Hilfe dann aus jedem einzelnen bei einer bestimmten Konzentration gemessenen osmotischen Druck das Molekulargewicht nach (1) und (2) berechnen. Diese Molekulargewichte sind, wie Versuche zeigen, bis zur Größenordnung 1 000 000 von der Konzentration unabhängig. Die osmotischen Molekulargewichte stehen in Übereinstimmung mit den nach *Staudinger* aus der Viscosität berechneten sowie mit den in der *Svedbergschen* Ultrazentrifuge von *Signer* und *Groß* gemessenen Werten. -- Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes geht hervor, daß bei höheren Konzentrationen kein Molekül aggregations stattfindet.

#### Aussprache:

Kratky, Wien, fragt nach der Bedeutung der Größe  $s$ . -- Vortr.: Diese Größe hängt eng mit der Solvation zusammen. Das geht daraus hervor, daß sie stark vom Lösungsmittel abhängt. In guten Lösungsmitteln ist sie wesentlich größer als in schlechten. Man kann das Lösungsmittel auch dadurch verschlechtern, daß man Fällungsmittel zusetzt. Auch in diesem Fall geht das spezifische Kovolumen stark zurück. -- Kratky: Das außerordentlich große Kovolumen steht mit der neueren Quantentheorie im Widerspruch, die nur die Kräfte auf kurze Entfernungen kennt. -- Vortr.: Die weitreichenden Kräfte sind, wie man aus den osmotischen Messungen berechnen kann, außerordentlich klein und in Übereinstimmung mit der Quantentheorie. Das Potential der Lösungsmittelmoleküle nimmt, wie sich experimentell ergibt, mit der 5. (genauer der 2. vten) Potenz des Abstandes vom gelösten Molekül ab und beträgt in der 5. Solvatschicht nur noch  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  cal/Mol Lösungsmittel. Daß diese kleinen Kräfte Einfluß auf die Bewegungen der gelösten Moleküle haben, röhrt daher, daß bei Annäherung zweier gelöster Moleküle etwa  $10^4$  Lösungsmittelmoleküle aus dem Zwischenraum entfernt werden müssen, wodurch die kleinen Kräfte sich zu erheblichen Wirkungen summieren können. -- Wo. Ostwald, Leipzig: 1. Die von Vortr. in vielen Tabellen gezeigte angebliche „Konstanz der Molekulargewichte“ über große Konzentrationsgebiete ist ohne jede reale Bedeutung. Sie zeigt nur, daß die von Vortr. angewandte

empirische logarithmische Formel mit 2 willkürlichen Konstanten genügend schmiegksam ist zur rein rechnerischen Darstellung der Ergebnisse. Ein Zutreffen oder Nichtzutreffen dieser Gleichung sagt indessen nicht das geringste darüber aus, ob die Teilchengröße wirklich unabhängig von der Konzentration ist oder nicht. Erstes ist übrigens aus anderen Gründen von vornherein nicht sehr wahrscheinlich. Eine „Mittelung“ dieser fiktiven Molekulargewichte ändert natürlich nicht ihren fiktiven Charakter. In seinen heute gezeigten Tabellen hat Staudinger die Limeswerte der viscosimetrisch ermittelten Molekulargewichte mit diesen fiktiven, osmotisch ermittelten Zahlen des Vortr. verglichen und ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden. Diese Übereinstimmung scheint mir obigem zufolge noch in der Luft zu schweben. Auch wäre es zum mindesten konsequenter, in beiden Fällen, nicht nur in einem, die Limeswerte zu benutzen, d. h. miteinander zu vergleichen. 2. Es gibt außer der vom Vortr. angeführten Gleichung noch andere, einfachere und theoretisch mindestens ebensogut begründete Solvationsgleichungen<sup>6</sup>. 3. Die Methode, aus der Limesbildung der

<sup>6</sup>) Vgl. z. B. Z. physik. Chem. 159, 375 [1932].

Funktion c/p, c bei direkten osmotischen Messungen die Teilchengewichte bei kolloiden bzw. hochmolekularen Lösungen zu berechnen, stammt von mir und meinem Schüler W. Haller<sup>7</sup>), was Vortr. zu erwähnen vergessen hat. - Vortr. 1. Die Unabhängigkeit der Molekulargewichte von der Konzentration ist dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der osmotische Druck, wie gezeigt wurde, nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur besitzt. 2. Die anderen Gleichungen für den osmotischen Druck sind nicht geeignet, Molekulargewichte zu berechnen, da die darin auftretenden „willkürlichen“ Konstanten vom Molekulargewicht abhängig sind. Die nach der Limesmethode berechneten Molekulargewichte stimmen mit den nach der neuen Methode berechneten überein. Die Limesmethode ist jedoch nur bei Molekulargewichten unter 150000 anwendbar<sup>8</sup>). 3. Die Extrapolation ist eine allgemeine, bei osmotischen Messungen angewandte Methode. Sie ist bereits bei den kryoskopischen Bestimmungen von Beckmann und Auwers benutzt worden.

<sup>7</sup>) Kolloid-Z. 49, 60, 74 [1929].

<sup>8</sup>) Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 [1936].

## IV. Fachgebiet Organische Chemie.

(Deutsche Chemische Gesellschaft und Fachgruppe für organische Chemie des V. D. Ch.)

Vorsitzender: Prof. Dr. Weitz, Gießen.

Sitzung am 9. Juli 1936.

Wissenschaftliche Sitzung:

\* Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Brsg.: „Über die makromolekulare Chemie.“

Die hochmolekularen Stoffe sind aus Makromolekülen aufgebaut, die  $10^3$  bis  $10^7$  Atome durch Hauptvalenzen gebunden enthalten; sie weichen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten so sehr von den gewöhnlichen niedermolekularen Verbindungen ab, daß eine Abtrennung der makromolekularen organischen Chemie von der niedermolekularen notwendig ist. Für die besonderen Eigenschaften vieler makromolekularer Stoffe ist nicht nur die Größe, sondern vor allem die Fadenform ihrer Makromoleküle von Bedeutung. Stoffe mit derartigen Fadenmolekülen, die eine Länge von  $1 \mu$  besitzen können, kommen in der Natur vor (Cellulose, Kautschuk usw.), ferner werden sie aus ungesättigten Verbindungen durch Kettenpolymerisation oder aus polyfunktionellen Verbindungen durch Polykondensation gewonnen. Durch die fadenförmige Gestalt der Makromoleküle wird ein besonderes chemisches Verhalten bedingt: eine Zerbrechlichkeit, die trotz Hauptvalenzbindung aller Atome mit wachsender Länge zunimmt, und die hauptsächlich in Lösung eine große Empfindlichkeit vieler hochmolekularer Stoffe verursacht. Im festen Zustand bedingt ihre Anordnung in Bündeln das Auftreten von Makromolekülgittern und eine mit zunehmender Länge immer ausgesprochener fibrilläre Beschaffenheit, weiter besondere Festigkeit und Elastizität und endlich das Quellungsvermögen. In ihren kolloiden Lösungen rufen fadenförmige Makromoleküle hohe Viscosität hervor; eine konzentriertere Lösung ist ein Gel, ein für makromolekulare Stoffe mit Fadenmolekülen charakteristischer Aggregatzustand zwischen Fest und Flüssig. Stoffe mit kugelförmigen Makromolekülen zeigen diese Besonderheit nicht. Dieses führte zur Einteilung der organischen Kolloide in Linear- und Sphärokolloide.

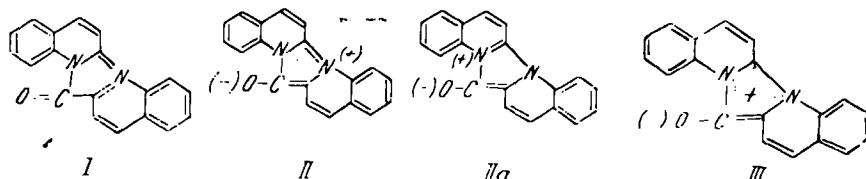
Die Aufklärung der Konstitution makromolekularer Verbindungen mit Fadenmolekülen, die aus einheitlichen Grundbausteinen aufgebaut sind, ist relativ einfach. Hier können polymerhomologe Reihen hergestellt und dadurch der Bau auch der höchstmolekularen wichtigen Endglieder derselben aufgeklärt werden. Besonders bedeutungsvoll hierfür sind chemische Umwandlungen unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüstes, also die Überführung in polymeranaloge Produkte. Ferner hat die Endgruppenbestimmung bei einem Teil dieser Verbindungen Bedeutung. Zur Ermittlung der Kettenlänge, also des Molekulargewichts, werden die osmotische und die ultrazentrifugale Methode benutzt; bei polymerhomologen

Produkten liefert weiter die Viscositätsmethode wertvolle Aufschlüsse über den Bau der Fadenmoleküle.

Die Ergebnisse auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie sind für Technik und Biologie bedeutungsvoll. Die technisch wichtigsten Eigenschaften dieser Stoffe, wie ihre Festigkeit und Elastizität, sind eine Funktion von Form und Größe ihrer Makromoleküle. Für die biologisch so charakteristische Wirkung geringster Stoffmengen liefert ferner die makromolekulare Chemie ein Verständnis; denn sehr geringfügige Veränderungen im Bau, die 0,1—0,01 % der Gesamtstoffmenge ausmachen können, verändern die physikalischen und chemischen Eigenschaften des hochmolekularen Stoffes oft weitgehend. Der Nachweis der Existenz von Makromolekülen, in denen  $10^7$  und mehr Atome durch Hauptvalenzen gebunden sind, gibt endlich ein Verständnis für die zahllosen Variationen der Eiweißmoleküle mit verschiedenartigem physikalischen und chemischen Verhalten, eine Mannigfaltigkeit, die zum Verständnis des biologischen Geschehens notwendig ist.

Prof. Dr. F. Krollpfeiffer, Gießen: „Über die Besthornischen Chinolinfarbstoffe.“

Nach Untersuchungen von Besthorn und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gehen  $\alpha$ -Chinolincarbonsäuren beim Erhitzen mit Anhydriden von Monocarbonsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd in außerordentlich lichtempfindliche rote Farbstoffe über, die auch durch Einwirkung von  $\alpha$ -Chinolincarbonsäurechloriden auf in  $\alpha$ -Stellung unsubstituierte Chinoline zugänglich sind. Diese Farbstoffe wurden bisher als Derivate des aus Chinaldinsäure entstehenden einfachsten Vertreters I aufgefaßt; dieser Ansicht schlossen sich auch H. Wieland und Mitarbeiter<sup>2)</sup> auf Grund ihrer Untersuchungen über die katalytische Hydrierung und über die Autoxydation des Farbstoffes aus Chinaldinsäure an, obgleich Symbol I ein N-Atom enthält, dessen 5 Valenzen nicht polar an Kohlenstoff gebunden sind.



Die Bemühungen des Vortr., Zwischenprodukte dieser Farbstoffbildung zu isolieren, führten schließlich zum Chinaldinsäureanhydrid, dessen besonderer Charakter durch seine große Neigung zur Kohlendioxydabspaltung unter Bildung des Farb-

<sup>1</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1236 [1904]; 38, 2127 [1905]; 46, 2762 [1913].

<sup>2</sup>) Ebenda 61, 2371 [1928].