

- Buchmann, W., Untersuchungen über die Teilchengröße der wirksamen Substanz von wässrigen Pyrethrum-Insektenpulver-Suspensionen, Z. angew. Entomol. 20, 136 [1933].
- Campbell, F. L., Methoden zum Studium der Giftigkeit magen-giftiger Insektizide, Anz. Schädlingeskunde 5, 133 [1929].
- Campbell, F. L., Sullivan, W. N., Smith, L. E., u. Haller, H. L., Insecticidal tests of synthetic organic compounds—chiefly tests of sulfur compounds against culicine mosquito larvae, J. econ. Entomol. 27, 1176 [1934].
- Fischer, W., u. Nitsche, G., Die Brauchbarkeit einiger Schnellmethoden zur chemischen Prüfung von Derrisextrakten und ihr Vergleich mit der Prüfung derselben Extrakte an Kiefernspinner- und Seidenraupen, Mitt. Biol. Reichsanstalt, Heft 50, 57 [1935].
- Ginsburg, Arsenical substitutes 1. Chem. tested as arsenical substitutes, J. econ. Entomol. 28, 292 [1935].
- Görnitz, K., Neue Apparate und Methoden, Mitt. Biol. Reichsanstalt, Heft 46, 5 [1933].
- Gößwald, K., Die Wirkung des Kontaktgiftes Pyrethrum auf Forstsädlinge unter dem Einfluß der physiologischen Disposition der Sädlinge und der Einwirkung von ökologischen Außenfaktoren, Z. angew. Entomol. 20, 489 [1933].
- u. Zwölfer, W., Das Pyrethrumkontaktgift „Dusturan“ als neues Kampfmittel gegen forstliche Großsädlinge, Anz. Schädlingeskunde 9, 73 [1933].
- Janisch, E., Über die Eignung der Seidenraupe als Standard-Tier, ebenda 8, 96 [1932].
- Kemper, H., Über die physiologische Wertbestimmung von Pyrethrumpulvern, Z. angew. Entomol. 21, 208 [1934].
- Kirschner, R., Beurteilung der Giftwirkung gasförmiger Insektizide auf Grund der Schlagfrequenz des Dorsalgefäßes, ebenda 19, 544 [1932].
- Klinger, H., Die insektizide Wirkung von Pyrethrum- und Derrisgiften und ihre Abhängigkeit vom Insektenkörper, Arb. physiol. u. angew. Entomol. 3, 49, 115 [1936].
- Krüger, F., Untersuchungen über die Giftwirkung von dalmatinischen Insektenpulvern auf die Larven von Corethra plumicornis, Z. angew. Entomol. 18, 344 [1931].
- Lang, W. u. Welte, E., Zur Prüfung staubförmiger Erdflohmittel, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst 10, 75 [1930].
- Leibbrandt, F., Untersuchungen über die Pflanzenschäden durch arsenhaltige Sädlingsbekämpfungsmittel, Anz. Schädlingeskunde 6, 142 [1930].
- McAllister, L. C., u. Van Leeuwen, E. R., Laboratory Tests of Miscellaneous Chemicals against the Codling Moth, J. econ. Entomol. 23, 907 [1930].
- Märks, H., Über die Wirkung von Nicotin und Pyrethrum auf die Eier des Apfelwicklers und des bekreuzten Traubewicklers, Anz. Schädlingeskunde 11, 13 [1935].
- Markwood, A new water-Soluble Nicotine Insecticide—Nicotin Humat, Ind. Engng. Chem. 28, 648 [1936].
- Nitsche, G., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. 3. Bestimmung des Wachslösungsvermögens von Blutausmitteln, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst 13, 9, 18 [1933].
- Peters, G.: Chemie und Toxikologie der Sädlingsbekämpfung, Verlag Enke, Stuttgart 1936.
- Riehm, E.: Pflanzenschutz-Praktikum. Verlag Parey, Berlin 1931.
- Roark, R. C., Insecticides and Fungicides, Ind. Engng. Chem. 27, 530 [1935].
- Siegler, Munger, Smith, Laboratory tests of phenothiazine against codling moth larvae, J. econ. Entomol. 29, 532—537 [1936].
- Smith, Munger, Siegler, Phenothiazine. A promising new insecticide. J. econ. Entomol. 28, 727 [1935].
- against codling moth larvae, J. econ. Entomol. 29, 532—537 [1936].
- Sprengel, L., Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über Pyrethrum als Insektengift, Anz. Schädlingeskunde 10, 1, 14, 111 [1934].
- Stellwaag, F., Giftigkeit und Giftwert der Insektizide, ebenda 6, 37 [1930].
- , Allgemeine Technik der physiologischen Wertbestimmung, 6, Heft 6 [1930].
- , Ziele und besondere Methodik bei der Bestimmung der Giftigkeit im Individualversuch, Z. angew. Entomol. 18, 113 [1931].
- , Grundlagen und besondere Methodik der Bestimmung des Giftwertes im Serienversuch, ebenda 18, 698 [1931].
- Swingle, M. C., u. Cooper, J. F., Toxicity of Fixed-Nicotine Preparations to certain Lepidopterous Pests of Truck Crops, J. econ. Entomol. 28, 220 [1935].
- Trappmann, W. u. Nitsche, G., Beiträge zur Giftwertbestimmung und zur Kenntnis der Wirkung von Arsenverbindungen, Mitt. Biol. Reichsanstalt, Heft 46, 61 [1933].
- , Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst 14, 51 [1934].
- , Beiträge zur Giftwirkung von Rotenon und Pyrethrinen auf verschiedene Insekten, ebenda 15, 6 [1935].
- Voelkel, H., Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln: Die Bestimmung der Haftfähigkeit von Stäubemitteln, Arb. Biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. XVII [1930].
- Walker, H. G., u. Anderson, L. D., Summary of Results obtained with Arsenical Substitutes for the Control of Vegetable Crop Insects at the Virginia Truck Experiment Station, J. econ. Entomol. 28, 603 [1935].
- Wilcoxon u. Hartzell, Further Experiments on organic thiocyanates as insecticides, Contrib. Boyce Thompson Inst. 7, V, 29—36 [1935]; Ref. in: Neuh. a. d. Geb. d. Pflanzenschutzes 29, 3, 124 [1936].
- Zacher, F., Untersuchungen zur Morphologie und Biologie der Samenkäfer, Arb. Biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. XVIII [1931].
- [A. 53.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

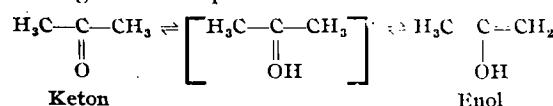
Colloquium am 11. Juni 1937.

K. Wirtz, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik: „Das Deuterium als Indicator für den Wasserstoffaustausch.“

1. Der Wasserstoffaustausch kann — wie jede andere chemische Reaktion — durch eine Gleichgewichtskonstante charakterisiert werden. Für die Reaktion $C_6H_6 + DCl \rightleftharpoons C_6H_5D + HCl$ z. B. ergibt sich experimentell der Wert 1,6. Nach einem vereinfachten Verfahren von Ehrenfest kann diese Konstante auch theoretisch berechnet werden, wenn die Reaktionswärme bekannt ist. Diese läßt sich angenähert aus der Isotopieverschiebung der Molekülfrequenzen ermitteln; man muß dann allerdings annehmen, daß die für die Reaktion entscheidenden C—H-Schwingungen noch nicht angeregt sind, d. h., daß in ihnen nur die Summe der Nullpunktsenergien $\Sigma \frac{h\nu}{2}$ aufgespeichert ist. Wegen der hohen Frequenzwerte ν für C—H-Schwingungen trifft diese Annahme bei Zimmer-

temperatur weitgehend zu. Mit den von Kohlrausch aus dem Raman-Spektrum gewonnenen Frequenzdifferenzen kommt man auf den gut übereinstimmenden Wert 1,73. Allgemein zeigt sich, daß die so gefundenen Verteilungsquotienten der Wasserstoffisotope zwischen Wasser und einem beliebigen Molekül weder für dieses Molekül noch (bei mehreren H-Atomen) für die Austauschstufe charakteristisch sind. Für den Wert dieses Quotienten ist anscheinend nur die Art der Wasserstoffbindung (OH, aro. bzw. aliph. CH) maßgebend.

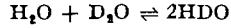
2. Zur Erforschung des Reaktionsmechanismus müssen spezielle Einzelprozesse betrachtet werden, wie zum Beispiel der Acetonaustausch, der durch die Keto-Enol-Tautomerie zusätzliche Beobachtungen ermöglicht. Die Enolisierung ist wahrscheinlich mit der Bildung eines positiven Komplex-Ions als Zwischenglied verknüpft.



Erfahrungsgemäß erfolgt ja der Austausch an OH-Gruppen sehr leicht, an C—H-Bindungen dagegen nicht. Wegen des Unterschiedes der Aktivierungswärmen (kleinere Null-

punktsenergien der Deuteronen) erwartet man, daß Protonen leichter durch Deuteronen ersetzt werden als umgekehrt; das experimentell gefundene Geschwindigkeitsverhältnis 1:7,7 für schweres und leichtes Aceton ist aber dadurch allein nicht verständlich. Da außerdem die Reaktion in schwerem Wasser doppelt so schnell verläuft wie in leichtem, ist wahrscheinlich auch die Konzentration des Komplex-Ions von Bedeutung.

3. Wegen ihrer großen Geschwindigkeit chemisch nicht mehr analysierbar sind z. B. der Alkohol-Wasser-Austausch und die Reaktion



Die letztere ist aber physikalisch gut erfassbar, da die Ultrarotfrequenzen der drei beteiligten Molekülarten etwa 1μ voneinander entfernt liegen. Matossi und Bluschke¹⁾ fanden durch Absorptionsmessungen in den Oberschwingungen ($1,7 \mu$), daß spätestens nach 20 s — das ist die Zeit, die nach dem Vermischen bis zur erneuten Meßbereitschaft der Apparatur verstreicht — das Gleichgewicht (48 % HDO) eingestellt, die Reaktion also beendet ist.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Überlegungen von Orr²⁾, der den Austausch nur zwischen Ionen für möglich hält und eine mehrstündige Reaktionsdauer errechnet. Es kann aber als Bestätigung angesehen werden für die Vorstellungen, die Hückel³⁾ und Bernal und Fowler⁴⁾ zur Erklärung der großen Beweglichkeit der H^+ -Ionen entwickelt haben. Danach sind in wäßrigen Lösungen nicht „nackte Protonen“, sondern nur H_3O^+ -Ionen existenzfähig, in denen alle 3 Protonen gleichberechtigt sind, so daß ein beliebiges davon beim Zusammentreffen mit einem Wassermolekül an dieses weitergegeben werden kann. Dieser Prozeß erfolgt auch ohne Feld $\sim 10^{12}$ mal pro s. Nach 10^{-2} bis 10^{-3} s spätestens ist jedes Proton mindestens einmal unterwegs gewesen, wahrscheinlich also auch die Austauschreaktion beendet. Dieser Mechanismus ist mit der Beobachtung in Übereinstimmung, daß im Dampfzustande kein Austausch stattfindet.

In einem Nachtrag wird dann noch der Dissoziationsaustausch in Pikrin- und Essigsäure besprochen, der zu Erörterungen über das Fehlen der C—H-Frequenz und die „Lage“ des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe Anlaß gibt.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Gemeinsame Sitzung am Mittwoch, dem 9. Juni 1937 im Physikalischen Institut der Universität Berlin.

Anlässlich der 25 Jahre zurückliegenden Entdeckung der Röntgeninterferenzen durch v. Laue, Friedrich und Knipping erteilt der Vorsitzende, Prof. Grotrian, zunächst Geheimrat Prof. Dr. M. Planck das Wort. Planck läßt in lebendiger Schilderung vor den Zuhörern jene bedeutungsvolle Sitzung der Berliner Physikalischen Gesellschaft wiedererstehen, in der v. Laue über die Entdeckung der Röntgeninterferenzen berichtete. Er weist darauf hin, daß hier ein Schulbeispiel für die Fruchtbarkeit einer engen Zusammenarbeit zwischen experimenteller und theoretischer Physik vorliegt. Vortr. geht schließlich noch kurz auf die Stellung der modernen theoretischen Physik ein, deren relative Kompliziertheit nicht etwa dem Wunsche nach Betätigung mathematischen Könnens entspringt, sondern notwendigerweise sich aus den Ergebnissen der modernen Physik entwickelt hat. Wenn heutzutage noch jemand die Erscheinungen der modernen Physik unter Ablehnung der modernen Entwicklung der theoretischen Physik allein mit Hilfe klassischer mechanischer Vorstellungen erklären wolle, so beweise das nur, daß er der Entwicklung der heutigen Physik nicht genügendes Verständnis entgegenbringt.

P. Scherrer, Zürich: „Dielektrische Eigenschaften von Seignettesalz und verwandten Stoffen — Analoga zum Ferromagnetismus.“

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, einen Körper elektrisch zu polarisieren: Polarisation durch mechanische Deformation,

durch Anlegung eines äußeren elektrischen Feldes, durch die bei Anlegung eines äußeren elektrischen Feldes entstehende Raumladung, durch Orientierung der elektrischen Dipole. Welche Art von Polarisation vorhanden ist, läßt sich häufig gar nicht leicht entscheiden, wie am Beispiel des Eises ausführlich gezeigt wird. Die Röntgeninterferenzen ließen schließlich eine klare Entscheidung zu: ein Umklappen einer merklichen Anzahl von Dipolen (Orientierungspolarisation) muß Intensitätsänderungen bei der Reflexion eines Röntgenstrahls nach sich ziehen. Die experimentelle Prüfung ergab tatsächlich 3% Intensitätsänderung, was nach theoretischen Überlegungen ein Umklappen etwa jedes 10. Dipols bedeutet. Vortr. wendet sich dann in seinen weiteren Ausführungen speziell dem Seignettesalz zu, einer Substanz, die beim Anlegen äußerer elektrischer Felder elektrisch wird, deren Verhalten in elektrischer Beziehung also dem Verhalten des Eisens in magnetischer Beziehung analog ist; die Dielektrizitäts-, „Konstante“ (DK) ist beim Seignettesalz keine Konstante, sondern zeigt eine starke Abhängigkeit von dem äußeren elektrischen Feld; hierbei treten Sättigungs- und Hysterese-Erscheinungen auf, ganz analog also dem magnetischen Verhalten des Eisens. Das Seignettesalz ist ein Na-K-Salz der Rechtsweinsäure; es gehört der rhombisch-hemiedrischen Kristallklasse V an, der Kristall besitzt kein Symmetriezentrum. Die Elementarzelle enthält $16 \text{H}_2\text{O}$ und ist 10^{-21} cm^3 groß. Das Seignettesalz besitzt analog zum Eisen einen Curie-Punkt bei 25° , oberhalb dessen seine außergewöhnlichen elektrischen Eigenschaften verschwinden, im Gegensatz zum Eisen zeigt es aber auch einen „unteren Curie-Punkt“ bei etwa -20° , unterhalb dessen sein dielektrisches Verhalten ebenfalls normal wird. Es unterscheidet sich ferner vom Eisen dadurch, daß seine außergewöhnlichen Eigenschaften nur in einer Kristallrichtung auftreten. Die Gründe hierfür werden an Hand einer Zeichnung des Kristallmodells auseinandergesetzt. Hand in Hand mit der großen Polarisation des Seignettesalzes geht ein außerordentlich starker piezoelektrischer Effekt, der 10^3 bis 10^4 mal größer ist als beim Quarz; auch diese Eigenschaft verschwindet in den beiden Curie-Punkten. Eine Grundregel für reproduzierbare Messungen der DK am Seignettesalz ist die, daß bei der Messung kein Druck auf den Kristall ausgeübt werden darf. Der Druckeinfluß wird an mehreren mit und ohne Druck gemessenen Hysteresekurven gezeigt; ein gleichmäßig von allen Seiten wirkender Druck hat keinen Einfluß. Es wird dann an Hand einer kurzen Rechnung auseinandergesetzt, warum sich Quarz und Seignettesalz bei Anlegung äußerer Felder quantitativ so verschieden verhalten. Vortr. geht dann näher auf die Gründe für das außergewöhnliche elektrische Verhalten des Seignettesalzes ein. Die primäre Folge eines von außen angelegten elektrischen Feldes ist ein Umklappen der einzelnen Dipole im Innern in eine gemeinsame Richtung; hierdurch entsteht ein starkes inneres Feld, das auch nach Abschaltung des äußeren die Dipole in ihrer Lage festzuhalten vermag: remanentes elektrisches Feld im Innern in Analogie zur Entstehung des remanenten Magnetismus beim Eisen. Beweise für das Vorhandensein dieses starken elektrischen Feldes im Kristallinnern werden angegeben (magneto-calorisches Effekt; spezifische Wärme im Curiepunkt anomal; Kerr-Effekt: Doppelbrechung oberhalb des Curiepunktes normal, bei Unterschreitung des Curiepunktes plötzlich ganz starke Doppelbrechung). Einen besonders eindrucksvollen Beweis für das Vorhandensein eines inneren Feldes liefert der Kerr-Effekt bei Hinzufügung eines äußeren Feldes: Der Kerr-Effekt wächst gewöhnlich mit zunehmendem äußeren Feld immer steiler an (Lichtsteuerung aus diesem Grunde nur innerhalb kleiner Abscissenbereiche). Denkt man sich beim Seignettesalz aber das innere Feld als Vorspannung zum äußeren, dann wird der Kerr-Effekt linear; diese Beziehung bleibt auch bei Umkehrung des äußeren Feldes bestehen. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein des inneren Feldes ist durch die Temperaturabhängigkeit der Röntgenstrahlenreflexion gegeben; mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Röntgenreflexion linear ab, und zwar ist die Abnahme für festere Bindung relativ schwächer als für lose Bindung. Beim Seignettesalz findet man mit wachsender Temperatur beim unteren Curie-Punkt einen plötzlichen Anstieg und beim oberen einen plötzlichen Abfall, also im Temperaturbereich zwischen den Curie-Punkten festere Bindung. Vortr.

¹⁾ Z. Physik **104**, 613 [1937].

²⁾ Trans. Faraday Soc. **32**, 1033 [1936].

³⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 546 [1928].

⁴⁾ J. chem. Physics **1**, 515 [1933].