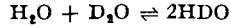


punktsenergien der Deuteronen) erwartet man, daß Protonen leichter durch Deuteronen ersetzt werden als umgekehrt; das experimentell gefundene Geschwindigkeitsverhältnis 1:7,7 für schweres und leichtes Aceton ist aber dadurch allein nicht verständlich. Da außerdem die Reaktion in schwerem Wasser doppelt 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].

beschäftigt sich dann eingehend mit der Frage, warum beim Seignettesalz im Gegensatz zum Magnetismus zwei Curie-Punkte existieren. Er geht dabei nicht auf die komplizierten Ausdrücke der exakten Theorie ein, sondern versucht an Hand einfacher theoretischer Überlegungen (am isotropen Medium) diese Tatsache verständlich zu machen. Setzt man für den Prozentsatz der frei beweglichen Dipole in Abhängigkeit von der Temperatur („Auftauen der Dipole“) eine einfache Funktion in der Weise an, daß die Zahl der frei beweglichen Dipole für sehr kleine Temperaturen gleich Null, für sehr große Temperaturen gleich der Gesamtzahl der überhaupt vorhandenen Dipole ist, so folgt bereits hieraus im Zusammenhang mit geeigneten anderen Eigenschaften des Seignettesalzes die Notwendigkeit des Vorhandenseins zweier Curie-Punkte, was an einer graphischen Darstellung veranschaulicht wird. Daß aber diese beiden Curie-Punkte beim Seignettesalz so nahe zusammen in einem leicht zugänglichen Temperaturbereich ($\pm 25^\circ$) liegen, ist allerdings ein großer Zufall, dem offenbar die Auffindung dieser Eigenschaft des Seignettesalzes in erster Linie zu verdanken ist. Im allgemeinen wird entweder gar kein Curie-Punkt vorhanden sein (Substanzen, die keine abnormale Polarisation zeigen), oder es wird der eine Curie-Punkt bei sehr tiefen Temperaturen liegen, der andere aber bei einer unerreichbar hohen Temperatur, so daß die Substanz lange vor Erreichung des oberen Curie-Punktes geschmolzen ist. Die weitere systematische Untersuchung vieler Substanzen unter den Gesichtspunkten der oben angedeuteten Theorie zeigte große Erfolge: Es wurden noch viele Substanzen gefunden, die bei geeigneten Temperaturen denselben Effekt in z. T. sogar erheblich stärkerem Maße zeigten, z. B. saures Kalium- oder Ammoniumphosphat u. a. Auch die vorliegenden Untersuchungen sind in dieser Hinsicht ein schöner Beweis für die erfolgbringende Zusammenarbeit von Theorie und Experiment.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Colloquium am Dienstag, dem 1. Juni 1937,
Berlin-Dahlem.

Dr. Th. Schoon, Berlin: „Untersuchungen mittels Elektronenbeugung an anorganischen und organischen Oberflächen.“

Der Wert der Elektronenbeugungsmethode für die Physik und Chemie der Oberflächen ist bereits seit langem bekannt. Die Tatsache, daß trotzdem die Ergebnisse auf diesem Gebiet spärlich sind, wird in der Hauptsache den apparativen Schwierigkeiten, die bei Anwendung der Methode auftreten, zugeschrieben. Deshalb wurde zuerst ein handliches Gerät zur Elektronenbeugung für den Gebrauch im physikalisch-chemischen Laboratorium entwickelt, dessen Bedienung nicht mehr Schwierigkeiten bietet, als die eines normalen offenen Röntgenrohres, und das dabei hohe Meßgenauigkeiten erlaubt. Um die Apparatur zu prüfen, wurde eine Präzisionsbestimmung der Oberflächen-Gitterkonstanten und des inneren Potentials für Kaliumchlorid durchgeführt. Es ergab sich dabei, daß eine Verzerrung des Gitters innerhalb der äußersten Netzebene von mehr als 0,3 % des Normalwerts der Gitterkonstanten im Kristallinneren nicht auftritt. Der Brechungsexponent erweist sich als abhängig von der Eindringtiefe des Elektronenstrahls. Dieser Effekt läßt sich zwangsläufig mit der Annahme erklären, daß die oberste Netzebene von der nächst tieferen Atomschicht einen gegen die normale Gitterkonstante des Raumgitters um etwa 7 % geringeren Abstand einhält. Die Ableitungen von Lennard-Jones werden dadurch weitgehend gestützt. Das innere Potential wird zu 9,2 V gefunden, während es für Steinsalz nur 7,2 V beträgt, so daß sich in der Reihe der Alkalichloride ein Anstieg des inneren Potentials mit dem Atomgewicht des Metalls ergibt.

Sodann wurde die Anwendungsmöglichkeit der Methode auf Oberflächenprobleme organischer Stoffe untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Methode auch auf organische Kristalloberflächen ohne größere Schwierigkeiten übertragbar ist, und daß durch ihre Anwendung die Kristallstrukturbestimmung an organischem Material wesentlich erleichtert werden kann. Die Elementarabmessungen für die Kristalle der Paraffine $C_{30}H_{62}$ und $C_{31}H_{62}$, der α -Form der Stearinäure, des Cetylpalmitats und des Dicetyläthers konnten mit recht

guter Genauigkeit erstmalig bestimmt werden. Auf Grund eines Vergleichs der Befunde mit Röntgen- und mit Elektronenstrahlen wird geschlossen, daß bei der instabilen Form der Stearinäure die Oberflächenschicht bereits in der stabilen Modifikation vorliegt. Weiterhin wird am Beispiel der Stearinäure versucht, die Elektronenbeugungsexperimente zur Feststellung der in der Oberfläche liegenden Radikale, die das Verhalten der Substanz weitgehend bestimmen, heranzuziehen. Beim Stearinäurekristall kann in der Oberfläche der Blättchen-Ebene die CH_3 -Gruppe oder die COOH-Gruppe der Moleküle liegen. Der Verlauf des Intensitätsabfalls der in verschiedenen Tiefen des Kristalls gebeugten Elektronenstrahlen sowie der Charakter des Beugungsbildes weisen darauf hin, daß die Oberfläche von COOH-Gruppen gebildet wird. Ein weiterer Ausbau der Untersuchungsmethode verspricht für alle Oberflächenprobleme, besonders auch bei organischen Stoffen, wesentliche neue Erkenntnisse.

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg.

Heidelberg, 24. Mai 1937.

Vorsitz: R. Kuhn.

E. Wöhlsch, Würzburg: „Neuere Untersuchungen zur physikalischen Chemie der Blutgerinnung.“

Nach einleitender Besprechung der von Alex. Schmidt stammenden klassischen Theorie der Blutgerinnung werden die Eigenschaften des Fibrinogens erörtert. Dieses zu etwa 0,4 % im Blut vorhandene Globulin ist durch seine leichte Denaturierbarkeit und seine fadenziehenden Eigenschaften besonders charakterisiert. Da eine Klärung der Frage, ob die Fibrinogen-Micelle vielleicht einen gestreckten Bau aufweist, mit Hilfe des Ultramikroskops nicht möglich ist, wurde die Strömungsdoppelbrechung gemessen. Sie ergab, daß sich Fibrin ebenso verhält wie andere Kolloide mit sicher festgestelltem gestreckten Bau des Einzelteilchens (V_2O_5) und wie andere fadenziehende Eiweißkörper (Ovoglobin, Myosin). Während aber die Strömungsdoppelbrechung frischer Fibrinogenlösungen bei Beschleunigung der Bewegung sich einem Endwert nähert, zeigen gealterte Lösungen ein abweichendes Verhalten, indem hier die Doppelbrechung mit Zunahme der Bewegung dauernd wächst. Bei Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit werden wieder andere Kurven erhalten: es werden bei solchen gealterten Präparaten die gleichen Relaxationserscheinungen beobachtet wie bei anderen Kolloiden. Diese Befunde sprechen dafür, daß die Fibrinogen-Micelle einen gestreckten Bau aufweist und daß in gealterten Lösungen sich noch größere Teilchen bilden.

Ein Versuch, durch Messung des Depolarisationsgrades des von Fibrinogenlösungen ausgestrahlten Tyndall-Lichtes eine Bestätigung dieses Befundes zu erhalten, führte jedoch nicht zu dem erwarteten Ergebnis. Es zeigte sich, daß Fibrinogen — ebenso wie andere Eiweißkörper mit Strömungsdoppelbrechung — sich in seinem Verhalten nicht sicher von Solen mit kugelförmigen Teilchen unterscheidet. Der Widerspruch zwischen den Ergebnissen der angewandten Meßmethoden erklärt sich, wenn man in Betracht zieht, daß im ersten Falle ein strömendes Sol, bei der zweiten Methode aber ein ruhendes Sol vorhanden ist. Die Teilchen sind nicht von vornherein fadenförmig, sondern werden erst durch die Bewegung vielleicht unter Dehnung gerade gestreckt.

Die zur weiteren Stütze dieser Erklärung herangezogene Prüfung der Viscosität ergab, daß Fibrinogenlösungen sich wie Flüssigkeiten mit abnormaler Viscosität verhalten und daß auch auf Grund dieses Befundes die Anwesenheit nicht kugeliger Teilchen in der strömenden Lösung anzunehmen ist. Bemerkenswert ist, daß bei $36,5^\circ$ schon bei niedrigen Drucken relativ bald Konstanz der Viscositätskonstante eintritt. Hydrotrope Substanzen, wie Harnstoff, bewirken ein erhebliches Zurückgehen dieses abnormalen Verhaltens, wobei zugleich die fadenziehenden Eigenschaften der Substanz (Spinnbarkeit) verschwinden. Auch durch Extraktion mit Äther bereitetes Fibrinogen zeigt in Lösung nicht das normale Verhalten bei der Viscositätsprüfung, verliert durch diese Behandlung zugleich seine leichte Denaturierbarkeit und wird ungerinnbar. Es werden Versuche über die Messung der