

mit Kaliumjodid durch Zugabe von Natriumacetat zurückgedrängt, aber das Natriumacetat kann nicht verhindern, daß ein kleiner Teil des im N_2O_5 enthaltenen NO_2 mit KJ unter Jodausscheidung reagiert. Diese Reaktion geht sogar in alkalischer Lösung vor sich¹¹⁾. Darüber hinaus wurde noch beobachtet, daß nicht nur die Gasgeschwindigkeit¹²⁾, sondern auch die Größe der Gasblasen auf die *Reich-Raschig*-Methode von Einfluß ist. Die SO_2 -Werte werden deshalb unsicher. Ganz unmöglich aber wird die SO_2 -Bestimmung im hinteren Teil eines Schwefelsäure-Systems, da dort der NO_2 -Anteil der Gase nicht nur höher, sondern auch Schwankungen unterworfen ist.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formaldehydmethode für die Analyse großer SO_2 -Konzentrationen (Röstgase) wurde in Tab. 3 durch Vergleich mit der *Reich*-Methode erbracht. Für die mittleren SO_2 -Konzentrationen mußte sie infolge Fehlens einer Vergleichsmethode durch Laboratoriumsversuche bewiesen werden. Für die Bestimmung sehr kleiner SO_2 -Mengen in Kamin-gasen wurde früher¹⁾ ein anderes Verfahren angegeben, mit dem die Formaldehydmethode in Parallelversuchen verglichen wurde. Aus

¹¹⁾ *Raschig-Prahl*, ebenda 42, 257 [1929].

einem gemeinsamen Entnahmerohr wurden die Kamingase gleichzeitig durch beide Analysenapparaturen abgesaugt (Tab. 7).

Tabelle 7.

System A	g/m ³ SO ₂ als SO ₂						Mittel
Formaldehyd	0,30	0,36	0,19	0,33	0,25	0,46	0,32 g/m ³ SO ₂
Filter	0,13	0,42	0,23	0,30	0,27	0,45	0,32 g/m ³ SO ₂
System B	g/m ³ SO ₂ als SO ₂						Mittel
Formaldehyd	0,17	0,07	0,11	0,15	0,38	0,30	0,19 g/m ³ SO ₂
Filter	0,07	0,07	0,10	0,15	0,39	0,13	0,16 g/m ³ SO ₂

Unter Berücksichtigung dessen, daß es sich hier um sehr kleine SO_2 -Mengen handelt, muß die Übereinstimmung beider Methoden als gut bezeichnet werden, womit für beide Methoden der Beweis der Zuverlässigkeit erbracht ist. Bei äußerst kleinen SO_2 -Mengen ist es zweckmäßiger, die Filtermethode anzuwenden, weil sie das Absaugen großer und größter Gasmengen erlaubt. [A. 12.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Gemeinsame Sitzung am 14. Dezember 1938 in der T. H. Berlin.

W. Bothe, Heidelberg: „Stand und Probleme der Atomkernforschung“^{*)}.

Einleitend gab Vortr. einen kurzen historischen Rückblick auf die erste künstliche Atomumwandlung des Stickstoffs durch α -Strahlen (*Rutherford* 1919). Dieser Prozeß wurde später von *Blackett* als Austauschreaktion mit positiver Energietönung gedeutet. Die bei Kernprozessen auftretenden Energietönungen haben stets ganz bestimmte diskrete Werte, wie sich zuerst an der α - und γ -Strahlung der radioaktiven Elemente zeigte. (Das Spektrum der β -Strahlung ist komplizierter; es stellt ein Kontinuum dar, zu dessen Erklärung das Neutrino als neues Elementarteilchen herangezogen wird). Auch bei der künstlichen Atomumwandlung ergeben sich feste Energietönungen. Die genauen Untersuchungen dieser Quantengesetze wurden durch die Entwicklung der modernen Meßmethoden auf dem Gebiete der Kernphysik (Spitzenzähler, Zählrohr, *Hoffmannsches* Elektrometer, Ionisationskammer mit Proportionalverstärker) ermöglicht. Der Quantencharakter zeigt sich in dem linienhaften Spektrum der ausgelösten Atomtrümmer und an den Resonanzeffekten bei Umwandlungsprozessen.

Dieser Quantencharakter der Kernprozesse führte zur Aufstellung des *Gamowschen* Atommodells. Die Existenz solcher diskreter Anregungsstufen eines Kerns, die unabhängig davon sind, welchem speziellen Prozeß der Kern unterworfen wird, wurde am Beispiel des Li^7 bei verschiedenen Prozessen und des erst seit kurzem bekannten Be^7 erläutert.

Oft ist eine Teilchen-Emission von γ -Strahlung begleitet. Die Energie der γ -Quanten ist dann gleich der Differenz zwischen der Energie des Grundzustandes und der des ausgeschleuderten Teilchens. Als Beispiel wurde die Umwandlung $B^{10} (\alpha, p) C^{13}$ angeführt, bei der eine Protonengruppe von 5 MeV mit einer γ -Strahlung koinzidiert, eine andere von 8 MeV hingegen nicht. Bei der Aufstellung der Energiebilanz dieses Prozesses ergaben sich Unstimmigkeiten, die durch die Auffindung einer weiteren Protonengruppe von 8,8 MeV behoben wurden. Dieser Wert erst stellt den Grundzustand des gebildeten C^{13} -Kerns dar, während bei 8 MeV wahrscheinlich ein metastabiler Zustand liegt. — Auch der β -Zerfall ist teilweise von γ -Strahlung begleitet.

Die Wahrscheinlichkeit für Umwandlungsprozesse zeigt ausgesprochene Resonanzen. Mit großer Genauigkeit sind Anregungskurven bei dem Prozeß $N^{14} (\alpha, n) I^{17}$ gemessen worden. Von besonderem Interesse ist die Umwandlung $B^{11} (\alpha, n) N^{14}$, weil hier der entstehende Kern in der Natur häufig vorkommt, man den Vorgang also auch in um-

gekehrter Richtung untersuchen kann. Die Gruppen des Resonanzaustritts der α -Teilchen bei der Bestrahlung von N^{14} mit einer inhomogenen Neutronenstrahlung fallen genau mit den Resonanzeintrittsgruppen des Prozesses $B^{11} (\alpha, n) N^{14}$ zusammen.

Nach der neuen *Bohrschen* Vorstellung über die Kernprozesse¹⁾ handelt es sich dabei nicht nur um ein Zweikörperproblem zwischen dem stoßenden und dem gestoßenen Teilchen, sondern um ein Mehrkörperproblem, weil der Kern selbst aus verschiedenen Einzelbestandteilen aufgebaut ist. Es bildet sich beim Stoß zunächst ein Zwischenkern, in dem die Energie des eingeschossenen Teilchens auf die einzelnen Kernbestandteile verteilt ist, und erst nach einer gewissen Zeit konzentriert sie sich wieder ganz oder teilweise auf ein Teilchen, das dann herausfliegt und den Endkern im Grundzustand oder einem angeregten Zustand zurückläßt. Der Zwischenkern kann u. U. auf verschiedene Weise zerfallen. Bei der Analyse der ausgesandten Strahlung findet man, daß der Aussendung verschiedener Teilchen im allgemeinen verschiedene Energieniveaus zukommen. Die Niveaus für Neutronenausstrahlung liegen dichter als die für Protonenausstrahlung, der Zerfall unter Aussendung eines Neutrons ist also wahrscheinlicher. Die γ -Niveaus fallen alle mit Neutronenniveaus zusammen. Nach höheren Energien liegen die Niveaus dichter. Mit zunehmender Ordnungszahl wächst die Dichte der Terme ebenfalls.

Der Kernphotoeffekt besteht in der Aussendung von Neutronen bei Bestrahlung mit einer harten γ -Strahlung. Bei der Bestrahlung einer großen Zahl von Elementen mit γ -Strahlen von 17 bzw. 12 MeV, die künstlich durch Beschleunigung von Li bzw. B mit Protonen erzeugt wurden, zeigten sich für ein einzelnes Element jeweils nur geringe Unterschiede der relativen Neutronenausbeuten bei den zwei verschiedenen γ -Strahlenergien. Dies ist nach *Bohr* durch die hohe Anregung der Kerne zu erklären, bei der die Energieniveaus sehr dicht liegen, so daß sich der Eindruck eines kontinuierlichen Verlaufes der γ -Absorption ergibt. In einigen Fällen tritt der Effekt nicht auf; dies wird mit einer Reemission der γ -Quanten erklärt.

Schließlich wurde noch eine Zusammenstellung aller bisher bekannten²⁾ stabilen und instabilen Isotope aller Elemente gegeben. Ein Vergleich der Häufigkeit der verschiedenen Reaktionen zeigt, daß die Aufbaureaktionen wesentlich häufiger sind als die Abbaureaktionen. Auch Kettenreaktionen sind beobachtet worden.

Zu der Aufgabe der genauen Erforschung der Kernkräfte tritt als eines der Hauptprobleme der Kernphysik die Frage nach den Elementarteilchen. So fordert die Theorie noch Teilchen von 10- bis 100facher Elektronenmasse mit sehr kurzer Lebensdauer, die in Elektronen und Neutrinos zerfallen und unter irdischen Bedingungen nicht von selbst entstehen können. In der kosmischen Strahlung sind mit einer in einem Magnetfeld befindlichen *Wilson-Kammer* Bahnen gefunden

¹⁾ N. Bohr, Neutroneneinfang und Bau der Atomkerne, Naturwiss. 24, 241 [1936].

²⁾ Int. Tabelle der stabilen Isotope 1938, s. diese Ztschr. 51, 574 [1938].

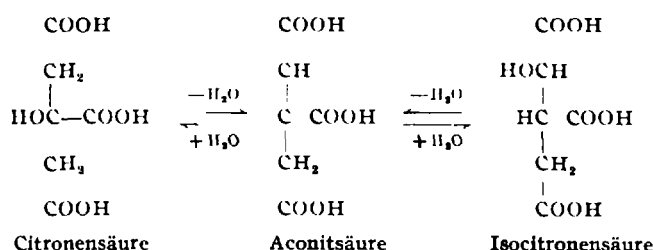
worden, die solchen „Mesotronen“³⁾ zuzuordnen sind. Die Mesotronen bilden u. U. die mit geringer Divergenz auftretenden harten Höhenstrahlungsschauer. Hier liegen Probleme, deren Lösung die Aufgabe der nächsten Zeit sein wird.

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung. Heidelberg, den 6. Februar 1939.

Vorsitz: Ch. Grundmann.

C. Martius, Tübingen: „Synthese und Abbau der Citronensäure in ihrer Bedeutung zu wichtigen Problemen des intermediären Stoffwechsels.“

Vor etwa drei Jahren wurde die Frage, ob die im Tierkörper in geringer Menge vorkommende Citronensäure rein exogenen oder auch endogenen Ursprungs sei, durch Bilanzversuche endgültig im letzteren Sinne entschieden: Sie ist als normales Stoffwechselprodukt anzusehen. — Nach den heutigen Erkenntnissen können nur solche Wasserstoffatome bei enzymatischen Dehydrierungen losgelöst werden, die durch zwei Atome voneinander getrennt sind ($\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$). Da solche Wasserstoffatompaare im Molekül der Citronensäure nicht vorhanden sind, muß die Citronensäure vor ihrer Dehydrierung umgelagert werden. Es lag nahe, dabei an die Entstehung einer Isocitronensäure zu denken, die über Aconitsäure aus Citronensäure formal gebildet werden könnte.



Isocitronensäure war in der Natur bisher nur im Brombeersaft aufgefunden worden. Sie wird von Citricodehydrase leicht angegriffen, als erstes Abbauprodukt ist dabei α -Ketoglutar-säure zu erwarten. Diese Säure wurde auch beim Abbau der Citronensäure isoliert. Synthetische Isocitronensäure wird durch geeignete Enzympräparate in Citronensäure umgelagert; der Ansatz zeigt nach Ablauf der Reaktion auf Zusatz von Molybdat starke Drehung, ein Zeichen, daß nur eine optisch aktive Form reagiert. Das Gleichgewicht liegt bei etwa 10% Isocitronensäure und 90% Citronensäure. Aconitsäure ist im Gleichgewicht nicht in meßbaren Mengen vorhanden. Die gewöhnliche trans-Aconitsäure wird von Enzympräparaten nicht angegriffen, die labile cis-Form dagegen wird hydratisiert. Dabei bilden sich anfangs gleichgroße Mengen Citronensäure und Isocitronensäure, wie sich aus Messungen der Drehung ergibt, die ein Maximum durchläuft. Auf diesem Wege läßt sich die natürliche optisch aktive Citronensäure leicht in größeren Mengen gewinnen. Das umlagernde Enzym, die Aconitase, ist in der Natur weit verbreitet und nicht identisch mit Fumarase.

Citronensäure kann aus einem Kondensationsprodukt von Oxallessigsäure mit Brenztraubensäure erhalten werden, das sich in schwach alkalischer Lösung schon bei Zimmertemperatur bildet. Die vermehrte Citronensäureausscheidung nach Injektion von Äpfelsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure deutet auf einen gleichartigen Verlauf der Synthese in vivo hin. Das Krebsche Schema, wonach der gesamte Kohlenhydratabbau die Stufe der Citronensäure passiert, wird vom Vortr. abgelehnt, insbesondere weil nach *Orten* und *Smith* Citronensäure nur in der Niere entsteht⁴⁾. — Die physiologische Bedeutung der Citronensäure liegt auf einem ganz anderen Gebiete, dem der Synthese der Aminosäuren. Ihr Abbauprodukt, die α -Ketoglutar-säure, kann leicht — jetzt auch enzymatisch — in Glutaminsäure übergeführt werden durch das gleiche Enzym, das auch die Dehydrierung der Glutaminsäure besorgt. Dieser mengenmäßig wichtigste Eiweißbaustein dient ferner bei der *Braunstein-Kritzmanschen* Umaminierung⁵⁾ als Donator der

Aminogruppe, er ist also auch bei der Synthese anderer Aminosäuren beteiligt. — Die engen Beziehungen zwischen Citronensäure und Glutaminsäure zeigen sich z. B. darin, daß glutaminreiche Pflanzenkeimlinge auch reichlich Citricodehydrase enthalten. Eine weitere Bestätigung der dargelegten Theorie bietet die Beobachtung, daß der bekannte Citronensäurebildner *Aspergillus niger* ziemlich viel Stickstoff benötigt und stark wachsen muß, wenn er Citronensäure bilden soll. Auch hier liegt also die Beziehung der Citronensäure zum Aminosäureaufbau nahe. — Da die Citronensäure beim Kohlenhydratabbau entsteht, stellt sie ein Bindeglied zwischen dieser Klasse und den Eiweißstoffen dar.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

225. Sitzung am 28. Januar 1939.

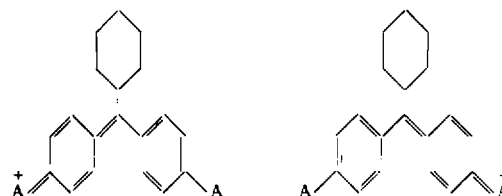
Th. Förster, Leipzig: „Anwendung der Quantentheorie auf das Problem der Farbe organischer Verbindungen.“

Mit Hilfe der quantenmechanischen Theorie ist für eine größere Reihe von Kohlenwasserstoffen die Energiedifferenz ΔE zwischen Grund- und erstem Anregungszustand der Moleküle berechnet worden, woraus sich nach der *Bohrschen* Frequenzgleichung die spektrale Lage des längstwelligen der im UV oder im Sichtbaren gelegenen Absorptionsgebiete in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung ergab^{6,7)}. Besonders übersichtliche Verhältnisse liegen bei Ringmolekülen mit durchlaufend konjugierten Doppelbindungen vor, da dort Grund- und Anregungszustand durch quantenmechanische Resonanz oder Mesomerie zweier Valenzformeln beschrieben werden können. Z. B. sind dies im Benzol die beiden *Kekulé*-Formeln



Die Anwendung der Theorie ergibt die Regel, daß die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand von der gegenseitigen Kopplung der beiden Valenzformeln abhängt, und diese um so geringer ist, je größer die Zahl der konjugierten Doppelbindungen ist, durch deren Lokalisierung sich die beiden Formeln unterscheiden. Bei um so längeren Wellen liegt aber auch das Absorptionsgebiet. Der Vergleich des farblosen Benzols mit dem gelben Cyclooctatetraen bestätigt diese Gesetzmäßigkeit.

Die gleiche Betrachtungsweise läßt sich auch auf die komplizierteren Systeme der organischen Farbstoffe übertragen. In dem Kation eines basischen Triphenylmethanfarbstoffs mit zwei auxochromen Gruppen A_1 und A_2 (z. B. Malachitgrün) sind Grund- und Anregungszustand im wesentlichen Überlagerungen der folgenden beiden Formeln:



in welchen je ein Auxochrom Träger der Ladung ist. Die geringe Kopplung der Formeln, die sich in der großen Zahl der in beiden verschiedenen lokalisierten Doppelbindungen äußert, ist auch hier für die Absorption bei langen Wellen maßgebend. Substitution eines dritten Auxochroms in p-Stellung ergibt für das neue Ion eine dritte Valenzformel, da aber die Kopplung der einzelnen Formeln untereinander die gleiche ist, findet keine wesentliche Änderung des Absorptionsgebietes statt. Hingegen bewirkt die Anwesenheit eines dritten Auxochroms in größerer Nähe der beiden anderen stärkere Kopplung und damit kürzerwellige Absorption (Auramin, Acridinorange).

Äußerst langwellige Absorptionsgebiete finden sich nach dieser Theorie bei solchen Ionen, in denen die als Ladungs-

³⁾ Vgl. hierzu *Heisenberg*, Das schwere Elektron und seine Rolle in der Höhenstrahlung, diese Ztschr. 52, 41 [1939].

⁴⁾ Vgl. *Knoop*, diese Ztschr. 51, 736 [1938].

⁵⁾ Vgl. *Knoop u. Martius*, ebenda 51, 838 [1938].

⁶⁾ *A. L. Sklar*, J. Chem. Physics. 5, 669 [1937].

⁷⁾ *Th. Förster*, Z. physik. Chem. Abt. B 41, 287 [1938].