

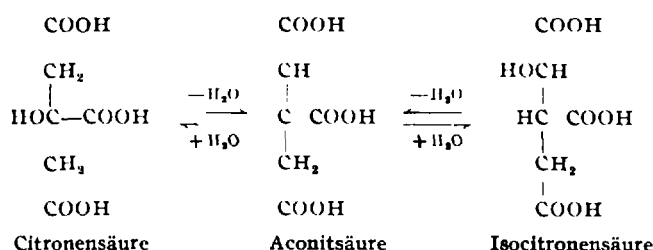
worden, die solchen „Mesotronen“<sup>3)</sup> zuzuordnen sind. Die Mesotronen bilden u. U. die mit geringer Divergenz auftretenden harten Höhenstrahlungsschauer. Hier liegen Probleme, deren Lösung die Aufgabe der nächsten Zeit sein wird.

## 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  $\alpha$ -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 Oxalessigsäure 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 entsteht<sup>4)</sup>. — Die physiologische Bedeutung der Citronensäure liegt auf einem ganz anderen Gebiete, dem der Synthese der Aminosäuren. Ihr Abbauprodukt, die  $\alpha$ -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* Umaminierung<sup>5)</sup> 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.

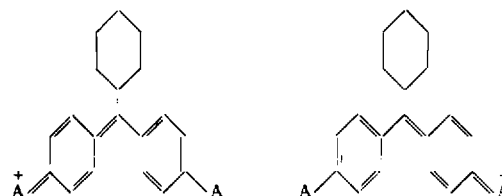
Th. Förster, Leipzig: „Anwendung der Quantentheorie auf das Problem der Farbe organischer Verbindungen.“

Mit Hilfe der quantenmechanischen Theorie ist für eine größere Reihe von Kohlenwasserstoffen die Energiedifferenz  $\Delta E$  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<sup>6,7)</sup>. 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-

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

<sup>4)</sup> Vgl. *Knoop*, diese Ztschr. 51, 736 [1938].

<sup>5)</sup> Vgl. *Knoop u. Martius*, ebenda 51, 838 [1938].

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

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

träger in Frage kommenden (meist N-) Atome durch eine sehr lange Kette konjugierter Doppelbindungen getrennt sind. Die wichtigsten Ultrarotsensibilisatoren sind Beispiele hierfür.

Die Intensität der längstwelligsten Lichtabsorption ist in den Farbstoffen größenordnungsmäßig stärker als etwa bei den neutralen farbigen Kohlenwasserstoffmolekülen. Dies beruht darauf, daß sich in den betreffenden Ionen die Valenzformeln, aus denen Grund- und Anregungszustand hervorgehen, durch den Sitz der elektrischen Ladung unterscheiden. Hierdurch ist im Gegensatz zu den Molekülen der bei der Absorption stattfindende Übergang mit einem großen elektrischen Moment verknüpft und daher auch besonders intensiv.

Den Zusammenhang zwischen Mesomerie und Farbstoffnatur haben Weitz, Bury, Eistert und Schwarzenbach — im wesentlichen wohl unabhängig voneinander — erkannt. Der engere Anschluß an die quantenmechanische Theorie, aus dem sich die Bedeutung der Zahl verschiebbarer Doppelbindungen für die Art der Farbe und die der verschiebbaren Ladung für deren Intensität ergibt, ist ein bisher unveröffentlichtes Ergebnis des Vortragenden.

L. Küchler, Göttingen: „Thermische Zerfallsreaktionen einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe.“

Es wird über Untersuchungen des homogenen thermischen Zerfalls von Cyclohexan, Cyclohexen und Methylcyclopentan berichtet. Der Zerfall dieser Verbindungen geht offenbar nicht über Radikalketten, da weder NO noch Propylen die Zerfallsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Aromatisierung des Sechseringes spielt beim homogenen Zerfall neben der Aufspaltung des Ringes auch bei dem bereits eine Doppelbindung enthaltenden Cyclohexen keine Rolle. Analysen bei verschiedener Reaktionstiefe zeigen, daß sich an die primäre Spaltung zahlreiche Sekundärreaktionen anschließen; wird die Zerfallsgeschwindigkeit durch Beobachtung des Druckanstiegs gemessen, so erscheint aus diesem Grunde die Anfangsgeschwindigkeit im Verhältnis zum weiteren Reaktionsverlauf zu klein. Besonders ausgeprägt ist dieser S-förmige Verlauf des Druckanstiegs („Induktionsperiode“) beim Cyclohexan, hier dürfte er zum Teil auf eine dem Zerfall vorgelagerte Isomerisation zu Methylcyclopentan, das analytisch nachgewiesen wurde, zurückzuführen sein.

## Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie zu Berlin-Dahlem. Colloquium vom 7. Februar 1939.

G. Molière: „Ordnung und Unordnung in Mischkristallen.“

Einleitend wurde der Begriff der sogenannten kooperativen Erscheinungen erläutert: Bei den idealen thermodynamischen Zuständen (z. B. dem idealen Gas oder dem idealen festen Körper) hat man es, sofern man sich auf eine einzelne Phase beschränkt, mit nicht-kooperativen Erscheinungen zu tun; in diesem Falle läßt sich nämlich das betrachtete System in einzelne Teilsysteme zerlegen derart, daß die Energie des Gesamtsystems sich additiv aus den Energien der Teilsysteme (der Moleküle beim Gas, der harmonischen Oscillatoren beim festen Körper) zusammensetzt. Dies hat zur Folge, daß die Zustandssumme des Gesamtsystems in ein Produkt von Zustandssummen der Teilsysteme zerfällt; die nicht-kooperativen Erscheinungen sind daher nach der statistischen Mechanik leicht zu behandeln und weitgehend erforscht. Dies gilt nicht von den sogenannten kooperativen Erscheinungen, bei denen es gerade auf das Zusammenwirken der einzelnen Teilsysteme (Atome usw.) ankommt, und bei denen daher eine Zerlegung des Systems in energetisch unabhängige Teilsysteme nicht möglich ist. Zu den kooperativen Erscheinungen gehören insbesondere alle diskontinuierlichen Phasenänderungen.

Die neuere Entwicklung der Theorie der Ordnungs-Unordnungs-Erscheinungen bei metallischen Mischkristallen ist deswegen von besonderem Interesse, weil hier zum ersten Male exakte statistische Methoden zur Behandlung wesentlich kooperativer Erscheinungen entwickelt wurden. Eingeleitet wurde diese Entwicklung durch die Theorie von Bragg und

Williams sowie äquivalente Theorien anderer Autoren und weitergeführt durch die Theorien von Bethe, Peierls und vor allem Kirkwood<sup>8)</sup>. — Betrachten wir eine binäre Mischphase aus Atomen A und B. Den verschiedenen Theorien gemeinsam ist die Einteilung der verfügbaren Gitterplätze in zwei Klassen: a-Plätze und b-Plätze (z. B. die Würfecken und Würfelmitten in einem kubisch-raumzentrierten Gitter). Es wird ein „Parameter der Fernordnung“  $s$  definiert, welcher angibt, wie sich die beiden Atomsorten auf die beiden Sorten von Gitterplätzen verteilen. Daneben wird ein „Parameter der Nachbarnordnung“ eingeführt, als welcher z. B. die Anzahl  $n$  von Paaren ungleicher nächster Nachbarn benutzt werden kann. Von  $s$  hängt im wesentlichen der Ordnungsanteil der Entropie, von  $n$  der Ordnungsanteil der Energie ab. Bei gegebenem  $s$  ergibt sich eine Verteilung über  $n$ , welche ein sehr scharfes Maximum besitzt. Wird diese Verteilung in erster Näherung bestimmt (d. h.  $n$  einfach durch seinen wahrscheinlichsten Wert bei dem jeweiligen Wert von  $s$  ersetzt), so ergibt sich die Theorie von Bragg und Williams; bei Fortschreiten zur zweiten und höheren Näherungen kommt man zur Theorie von Kirkwood. Die Ergebnisse der verschiedenen Theorien wurden vom Vortr. nach einem halb-graphischen Verfahren diskutiert, und zwar folgendermaßen<sup>9)</sup>: Durch Anwendung der thermodynamischen Gleichgewichtskriterien lassen sich die beiden Ordnungsparameter  $s$  und  $n$  eliminieren, und man gewinnt so eine Funktion  $U(s)$  (d. h. den Ordnungsanteil der Energie als Funktion des Ordnungsanteils der Entropie), aus deren graphischer Darstellung sich die thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems ablesen lassen; insbesondere sind durch die Neigung und Krümmung der Kurve  $U(s)$  die jedem Ordnungszustand zugehörige absolute Temperatur sowie der Ordnungsanteil der spezifischen Wärme gegeben. Die verschiedenen Theorien haben das gemeinsame Ergebnis, daß bereits bei einer endlichen Temperatur  $T_0$  die Fernordnung vollständig aufgehoben wird. Bei dieser Temperatur ergibt sich damit eine diskontinuierliche Phasenänderung, und es läßt sich aus dem Verlauf der Kurve  $U(s)$  in den verschiedenen Fällen ablesen, ob es sich dabei um eine Phasenänderung erster oder zweiter Ordnung handelt. (Beides kommt praktisch vor.)

<sup>8)</sup> Vgl. W. Schottky, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 33 [1939], dort auch Literaturangaben. Referat diese Ztschr. **51**, 924 [1938].

<sup>9)</sup> Über die ausführliche Durchführung der hier benutzten Darstellungsweise vgl. G. Molière, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **17**, 650 [1938].

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### XIII. Internationaler Acetylen-Kongreß München 1939.

Es wurde beschlossen, den Kongreß, der vom 25. Juni bis 1. Juli 1939 stattfinden sollte, auf 2.—6. Oktober zu verschieben.

Schirmherrschaft: Ministerpräsident Generalfeldmarschall Göring. Präsidium des Kongresses: Geh. Kommerzienrat Dr. Schmitz, Vorsitzender des Vorstandes der I. G. Farbenindustrie A.-G. Deutsche Vizepräsidenten: Dr. W. Rimarski, Präsident der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin. Prof. Dr. A. Keßner, Technische Hochschule Karlsruhe, Kommerzialrat Krükl, Wien. Generalsekretariat: Dr. Holler, Leiter des Werkes Autogen der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., und Gewerberat a. D. Dipl.-Ing. E. Sauerbrei, Direktor des Deutschen Acetylenvereins e. V. und des Verbandes für autogene Metallbearbeitung e. V.

#### Sektionen des Kongresses:

- |  |  |
|--|--|
| 1. Carbidherstellung   | 8. Technik und Anwendung des autogenen Schweißens und Schneidens |
| 2. Kalkstickstoff  | 9. Technik und Anwendung des autogenen Härteens                  |
| 3. Acetylen als Ausgang für organische Verbindungen                      | 10. a) Mechanische Prüfung<br>b) Zerstörungsfreie Prüfung        |
| 4. Acetylenbeleuchtung (Leuchtfeder, Seitenbeleuchtung, Blinkfeuer usw.) | 11. Schweiß- und Schneidvorschriften                             |
| 5. Gase  | 12. Ausbildung   |
| 6. Geräte, Apparate und Maschinen  | 13. Arbeiter- und Unfallschutz                                   |
| 7. Metallurgie der Schweiß-, Schneid- und Härtetechnik                   | 14. Filme  |
|  | 15. Ausstellung  |

Berichte bis spätestens 15. Mai an das Kongreßbüro: Berlin-Friedenau, Bennisgenstraße 25, erbeten. Alle näheren Auskünfte dortselbst.