

auch eine größere Anzahl von Linien, die uns aus Laboratoriumsversuchen nicht bekannt sind, unter letzteren einige extrem scharfe und einige verwaschene Linien. Eine einwandfreie Deutung der extrem scharfen unter diesen unbekannten Linien ist bisher noch nicht gelungen. Es handelt sich nämlich um Linien vom Grundzustand aus. Hieraus läßt sich bereits der Schluß ziehen, daß es sich bei diesen Linien um die „stark verbotenen“ Übergänge zwischen Grundzuständen handelt, denn die Übergänge von den metastabilen Niveaus nach den Grundzuständen sind sämtlich bekannt. Die an sich sehr großen Lebensdauern dieser Zustände sind nämlich gegenüber der großen Zeitspanne, die zwischen zwei Anregungen desselben Atoms im interstellaren Raum vergeht (ein Na-Atom wird etwa alle 100 Jahre von einem Lichtquant getroffen!) doch noch klein. Am wahrscheinlichsten ist wohl heutzutage die Deutung dieser Linien als Absorptionslinien fester Körper (staubförmige Materie), und zwar speziell der seltenen Erden, die bei sehr tiefen Temperaturen extrem scharfe Linien aussenden können<sup>8</sup>). Da die seltenen Erden gern als Verunreinigung in Kristallen auftreten, braucht das Vorhandensein ihrer Linien noch nicht auf eine abnorme Häufigkeit der seltenen Erden im interstellaren Raum hinzudeuten.

Der Vortr. geht dann näher auf das Verfahren ein, nach welchem man aus diesen interstellaren Linien den Ionisationsgrad und die Häufigkeit der Elemente (soweit ihre Linien festgestellt wurden) im interstellaren Raum bestimmen kann. Dieses Verfahren bedient sich der sogenannten Wachstumskurve, einer theoretisch ableitbaren Beziehung zwischen der Absorption und der Zahl der bei der Absorption mitwirkenden Oscillatoren: für schwache Linien ist die Absorption proportional zur Zahl der Oscillatoren, später wächst sie nur noch mit der Wurzel aus der Zahl der Oscillatoren. Da der allgemeine Verlauf dieser Wachstumskurve bekannt ist, kann man sie durch einige Punkte (identifizierbare interstellare Linien) festlegen. Geht man nun mit der Stärke der Linien des einfach und des doppelt ionisierten Calciums in diese Kurve hinein, so erhält man als Abscisse direkt das Verhältnis der Zahl der vorhandenen einfach und doppelt ionisierten Ca-Atome, d. h. den Ionisationsgrad. Mit Hilfe der Saha-Gleichung läßt sich daraus die Dichte der Elektronen zu etwa 10 Elektronen/cm<sup>3</sup> berechnen. Diese verhältnismäßig große Elektronendichte führt zwangsläufig zu dem Schluß, daß die Materie (aus der diese Elektronen durch Ionisation abgespalten wurden) zum größten Teil aus praktisch 100%ig ionisiertem Wasserstoff bestehen muß; bei merklichem Vorhandensein anderer Elemente würde nämlich die Masse der Materie im interstellaren Raum viel zu groß werden (diese Masse, zum mindesten aber eine obere Grenze für diese Masse, ist nämlich aus anderen Überlegungen bekannt). Durch weitere Betrachtung der interstellaren Linien gelangt man mit Hilfe der Wachstumskurve schließlich zu einer Häufigkeitsverteilung der Elemente im interstellaren Raum: die relative Häufigkeit der Elemente H, Na, K, Ca, Ti ist bzw. 15·10<sup>6</sup>, 110, 15,5, 6,4, 0,07.

#### Physikalisches Colloquium am 1. Dezember 1939.

J. Juulfs, Berlin: Berechnung von Mehrfachkoinzidenzen.

Vortr. berichtet über eine von ihm benutzte Methode, um die Zahl der zufälligen Koinzidenzen von zwei oder mehr Zählrohren zu berechnen. Die Methode basiert auf der Einführung der Ansprechdauer  $\tau$  des Zählrohres, d. h. derjenigen Zeitdauer, während welcher die Spannung am Zählrohr einen gewissen Betrag unterschreitet.  $\tau$  gibt gleichzeitig an, wie nahe aufeinander bei einem Zählrohr zwei Stöße folgen dürfen, wenn sie noch getrennt voneinander registriert werden sollen,  $\tau$  ist also ein Maß für das Auflösungsvermögen. Um nun die Koinzidenzen von zwei Zählrohren zu berechnen, denkt man sich für das eine Zählrohr auf einer Zeitskala die Stoßdauern  $\tau$  aller n Stöße eines bestimmten Zeitintervalls aneinandergeschoben; die Anzahl von Stößen des zweiten Zählrohrs, die während der Zeitspanne  $2n\tau$  vor sich gehen, ist dann gleich der Zahl der Koinzidenzen. Dieses Verfahren wird sinngemäß auf mehr als zwei Zählrohre erweitert.

E. Weber, Berlin-Dahlem: Experimentelle Bestimmung des Auflösungsvermögens von Zählrohrverstärkeranordnungen.

Vortr. hat das Verhalten von Zählrohrverstärkeranordnungen in Abhängigkeit von den speziellen Eigenschaften des Verstärkers einerseits und des Zählrohrs andererseits untersucht. Verwendet wurden dabei Zählrohre von 90 cm Länge und 5 cm Dmr., wie sie zur Messung der Höhenstrahlung benutzt werden. In der Verstärkerschaltung war ein Thyratron (Hg-Dampf gefülltes, gittergesteuertes Entladungsgefäß) eingebaut, dessen Kippkreis die Auflösung des Verstärkers bestimmt. Da die Eigenschaften des Kippkreises leicht regelbar sind, läßt sich auf diesem Wege auch das Auflösungsvermögen des Verstärkers bequem zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-7}$  einstellen. Bei Steigerung des Auflösungsvermögens des Verstärkers bleibt die Zahl der systematischen Höhenstrahlungskoinzidenzen zunächst konstant, nimmt dann aber von einem Knickpunkt an immer mehr ab, d. h. von diesem kritischen Punkt an zählt die Anordnung nicht mehr quantitativ. Der Grund für das Versagen der Zählordnung an diesem kritischen Punkt muß im Zählrohr selbst oder den unmittelbar mit ihm zusammenhängenden Schaltelementen gesucht werden.

Vgl. G. Joos, diese Ztschr. 52, 476 [1939].

Tatsächlich ist der Knickpunkt in seiner Lage abhängig von der Größe des unmittelbar am Zählrohr liegenden Ableitwiderstandes: je kleiner dieser Widerstand ist, nach um so höherem Auflösungsvermögen rückt der kritische Knickpunkt. Mit Luft als Füllgas muß nun leider aus anderen Gründen der Widerstand eine gewisse Größe behalten, füllt man das Zählrohr aber mit Alkohol- oder Ätherdampf, so kann erfahrungsgemäß dieser Widerstand um 3—4 Zehnerpotenzen kleiner gemacht und damit das Auflösungsvermögen erheblich verbessert werden. Vortr. geht dann noch auf die Bestimmung der Zahl der zufälligen Koinzidenzen ein. Man hatte früher geglaubt, daß eine Entfernung von einigen Metern vollauf genüge, um die systematischen (durch Höhenstrahlung bedingten) Koinzidenzen auszuschalten. Die Tatsache, daß auch bei diesem Abstand der Zählrohre eine viel zu große Zahl von Koinzidenzen beobachtet wurde, führte zur Deutung dieser Koinzidenzen als „Schauer“<sup>7</sup>). Es zeigte sich, daß selbst bei großem Abstand der Zählrohre (50—100 m) die Zahl der systematischen Koinzidenzen die der zufälligen noch weit überwiegt. Eine einwandfreie Messung der Zahl der zufälligen Koinzidenzen ist daher nur möglich, wenn man die Schauer durch Absorptionsschichten fernhält oder durch Verwendung von radioaktiven Präparaten die Zahl der zufälligen Koinzidenzen künstlich steigert.

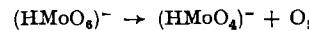
In der Diskussion wird die Frage angeschnitten, warum Zählrohre mit Alkohol- bzw. Ätherfüllung günstiger sind. W. Kolhörster führt diese Erscheinung auf verstärkte Raumladungsbildung infolge der geringeren Beweglichkeit der Alkohol- bzw. Äther-Ionen gegenüber den Stickstoff- oder Sauerstoff-Ionen der Luft zurück.

#### Anorganisch-chemisches Institut der T. H. Berlin. Colloquium am 23. November 1939.

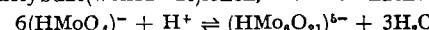
Dozent Dr. K. Fr. Jahr: Über Peroxywolframsäuren und Peroxymolybdänsäuren.

Vortr. berichtet über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Alkaliwolframat- und Alkalimolybdatlösungen verschiedener  $[H^+]$ . Dabei entstehen in wasserstoffperoxydreichen Lösungen im schwach alkalischen Gebiet die Ionen  $WO_4^{2-}$  (gelb) bzw.  $MoO_4^{2-}$  (rotbraun), im sauren Bereich die Ionen  $HWO_4^-$  (farblos) bzw.  $HMoO_4^-$  (schwachgelb). Diese Anionen bilden gut kristallisierende Alkalosalze definierter Zusammensetzung.

Durch den Eintritt von Perhydroxygruppen in die Mono-wolframsäure verlieren deren Anionen die Fähigkeit, sich in saurer Lösung zu Isopolyanionen zu kondensieren. Erst nach dem spontanen Zerfall der Hydrogen-diperoxy-monowolframat- bzw. -molybdate, z. B. nach:



erfolgt die Kondensation der in saurer Lösung unbeständigen Hydrogenmolybdat(wolframat)ionen, z. B. nach:



Die so entstehenden Hexamolybdat- bzw. Hexawolframatonen vermögen in wasserstoffperoxydarmen Lösungen gelbe, vergleichsweise beständige Peroxy-hexamolybdat- bzw. Peroxy-hexawolframatonen zu bilden. Ganz besonders fest gebunden ist das Wasserstoffperoxyd in einer Natriummetamolybdatlösung: Diffusionsversuche an Lösungen, die pro 1 Mol  $Na_3H_2Mo_6O_{21}$  aq 1 Mol  $H_2O_2$  enthielten, ergaben für die Molybdänsäure und das Wasserstoffperoxyd den gleichen, für das Hexamolybdation charakteristischen Diffusionskoeffizienten  $D_{10} \cdot z = 0,27$ ; dies beweist die feste Bindung des Wasserstoffperoxyds an die Isopolysäure.

Die Anionen  $HM_6O_4^-$  und  $HWO_4^-$  beschleunigen als „aktive Zwischenstoffe“ verschiedene chemische Vorgänge, an denen Wasserstoffperoxyd beteiligt ist.

<sup>7</sup>) Vgl. Kolhörster, Matthes u. Weber, Naturwiss. 26, 576 [1938].

#### RUNDSCHEIN

##### Zur 125. Wiederkehr des Geburtstages von Julius Robert Mayer.

Am 25. November d. J. jährt sich zum 125. Mal der Tag, an dem Julius Robert Mayer als dritter Sohn des Heilbronner Apothekers „Zur Rose“ geboren wurde. Mit ihm erstand eine der für die Entwicklung der Naturwissenschaften entscheidenden Persönlichkeiten, dessen Lebensleistung in der Formulierung des heutzutage als I. Hauptsatz der Thermodynamik bekannten Gesetzes von der Erhaltung der Energie gipfelt.

Im Juni 1841 bereits hatte er an Poggendorf zwecks Aufnahme in dessen „Annalen der Physik“ die erste Fassung seiner Erkenntnis unter dem Titel „Über die quantitative und qualitative Bestimmung der Kräfte“ gesandt, aber er erhielt keine Antwort. (Ebensowenig von Christian Gottlob Gmelin in Tübingen, an den er sich gleichfalls mit der Bitte um Stellungnahme gewendet hatte.) Das Manuskript wurde erst 1881 von den Nachkommen des Redakteurs der „Annalen“ an Zöllner ausgehändigt und von diesem dann veröffentlicht.

Den Kerngedanken, der dann im Mai 1842 in der Erstveröffentlichung in „Liebigs Annalen“ in der klassischen Fassung

unter dem Titel „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“ erschien, enthält aber bereits die Fassung von 1841.

„Der Grundsatz also, daß einmal gegebene Kräfte, gleich den Stoffen, quantitativ unveränderlich sind, sichert uns begrifflich den Fortbestand der Differenzen (als solche sind bei *Mayer* die „Kräfte“ zu verstehen) und damit den der materiellen Welt.... Bewegung, Wärme und... Elektrizität sind Erscheinungen, welche auf eine Kraft zurückgeführt werden können, einander messen und nach bestimmten Gesetzen ineinander übergehen.“

Schon bei seinen ersten Konzeptionen hatte *J. R. Mayer* die Allgemeingültigkeit seines Prinzips erahnt und ihr erstmalig, abgesehen von vielen brieflichen vorangehenden Äußerungen in seiner großangelegten Arbeit im Jahre 1845 „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel“ Ausdruck gegeben, in der er eine umfassende Übersicht über sämtliche Teile der Physik bringt, die in diesem Zusammenhang in Frage kommen können; dazu erweitert er die Fragestellung auf das Gebiet der Chemie. 1846 bereits folgt dann seine Arbeit über die „Erzeugung von Licht und Wärme der Sonne“, die die großartige Übertragung auf astrophysikalische Fragen bringt.

Heutigenfalls ist uns seine Leistung eine schulmäßig anerkannte Selbstverständlichkeit geworden. Das von ihm zuerst, und zwar fünf Jahre vor der Formulierung durch *Helmholtz* herausgestellte Prinzip bildet als I. thermodynamischer Hauptsatz einen Grundpfeiler unserer Erkenntnis. Es hat sich als überaus fruchtbar in den verschiedensten Disziplinen erwiesen, worüber wohl in größerem Rahmen anlässlich der 100. Wiederkehr des Jahres seiner Entdeckung, im Jahre 1942, Gelegenheit zu eingehender Betrachtung sein dürfte!“ (25)

<sup>1)</sup> Eine Arbeit „Über J. R. Mayers Stellung zur Chemie“ wird dannächst aus der Feder von *A. Mittasch* in dieser Zeitschrift erscheinen.

## NEUE BUCHER

**Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie.** Von Wilh. Schlenk. II. Band. 896 Seiten. F. Deuticke, Wien 1939. Preis geh. RM. 30,—, geb. RM. 33,—.

Mit einem Abstand von 7 Jahren ist dem Band I<sup>1)</sup>, nach erfolgter Trennung des Autors von dem früheren Mitherausgeber, nunmehr Band II gefolgt, der die aromatischen Verbindungen behandelt. Eine lehrbuchmäßige Darstellung der aromatischen Chemie in ausführlicher Form fehlt im deutschen Schrifttum sehr, denn der 1902 zum Abschluß gebrachte Teil des *Meyer-Jacobson* ist schon lange veraltet. *W. Schlenk* ist es gelungen, den heutigen geistigen Inhalt, unter Beschränkung der Stoffbeschreibung, in den Vordergrund zu stellen. Jeder, der die Chemie des Benzols und seiner Derivate in systematischer Hinsicht bereits kennt — sei es, daß er selbst auf diesem Gebiet präparativ arbeitet, sei es, daß er den aromatischen Verbindungen nur im Zusammenhang mit physikalisch-chemischen, technologischen, pharmakologischen oder biochemischen Aufgaben begegnet — wird viele neue Anregungen erhalten.

Die Elektronentheorie hat bei der Erklärung der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften eingehende Berücksichtigung gefunden und erscheint auch als Grundlage für das Verständnis der Substitutionsregelmäßigkeiten am Benzolkern. Besondere Abschnitte sind röntgenographischen Befunden, den flüssigen Kristallen, der neueren Betrachtungsweise der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe, den Redox-Systemen u. a. gewidmet. Die Haftfestigkeitsbestimmungen und molekularen Umlagerungen, die Chinhydrone und Molekülverbindungen werden eingehend behandelt. In stereochemischer Hinsicht verdienen hervorgehoben zu werden die Abschnitte über Oxime, die Behinderungsisomerie bei Derivaten des Diphenyls und die Raumisomerie der hydrierten Naphthaline. Daß die Kapitel über freie Radikale und metallorganische Verbindungen zu den schönsten gehören, braucht bei den großen Verdiensten des Autors um diese Gebiete kaum hervorgehoben zu werden.

Der Verlag hat das Buch in Papier und Druck ebenso vorzüglich wie Band I ausgestattet. Unnötig groß (Kantenlänge 9 mm) sind an manchen Stellen die Benzolkerne gesetzt worden. Wenn keine besonderen Verhältnisse (Bezifferung, Brückenbindungen usw.) vorliegen, könnte man sich darauf einigen, auch im Normaldruck die Kantenlänge der Sechsecke auf 5 mm zu beschränken. Das würde Papier sparen und die Übersichtlichkeit nur fördern.

Sehr erfreulich ist die Ankündigung, daß Band III, der das Werk zum Abschluß bringen wird, bald herauskommen soll.

*R. Kuhn.* [BB. 184.]

**Lehrbuch der organischen Chemie.** Von P. Karrer. 6. umgearb. u. vermehrte Aufl. Georg Thieme, Leipzig 1939. Pr. geh. RM. 34,—, geb. RM. 36,—.

Wenn ein verhältnismäßig umfangreiches und daher auch nicht gerade billiges Lehrbuch der organischen Chemie wie der „Karrer“ im Laufe von elf Jahren sechs Auflagen erlebt und nun auch in englischer Übersetzung vorliegt, so beweist das, daß es

<sup>1)</sup> Besprechung diese Ztschr. 45, 710 [1932].

besondere Vorteile vor den vielen anderen Lehrbüchern der organischen Chemie besitzt. Auf diese Vorteile ist schon öfters hingewiesen worden. Sie bestehen in der leichten Lesbarkeit des Buches, die durch klaren Druck und große und übersichtliche Formelbilder unterstützt wird; dann in dem Umfang des gebotenen Stoffs, der die Auswahl aus der Fülle der organisch-chemischen Tatsachen in glücklicher Weise so trifft, daß den Bedürfnissen des fortgeschrittenen Studierenden entsprechend jedes der vielen Sonderkapitel, wie z. B. das über Proteine, Polysaccharide, Farbstoffe, Alkaloide, Terpene, Sterine usw., eine ausgezeichnete Übersicht über die jeweils wesentlichen Tatsachen gibt. Die sich rasch folgenden Auflagen ermöglichen es, auch neueste Ergebnisse zu berücksichtigen. So enthält die sechste Auflage neue Kapitel über Mutterkornalkaloide, die Phthalocyanine und organische Verbindungen mit schwerem Wasserstoff. Auch bei weiteren Auflagen wird es möglich sein, noch vieles ohne wesentliche Vergrößerung des Umfangs einzuarbeiten, wenn dafür bei den, sei es unter biologischen, sei es unter rein chemischen Gesichtspunkten weniger wichtigen Naturstoffen, wie den Terpenen, oder auch bei der Elementaranalyse gekürzt wird.

Schließlich ist ein besonderer Vorzug des Lehrbuches die Beschränkung auf den präparativen und durch Strukturformeln und Stereochemie fassbaren Teil der organischen Chemie und die besondere ausführliche Behandlung der Naturstoffe.

Zeigt der Erfolg des Lehrbuches und erscheint es auch unter didaktischen Gesichtspunkten dem Referenten gerechtfertigt, daß im „Karrer“ Strukturformeln und das Ergebnis von Auf- und Abbaureaktionen im Vordergrund stehen, so muß doch bei einem so verbreiteten Lehrbuch auch das, was an theoretischen Dingen gebracht wird, schärfster Kritik standhalten. Hier bleiben noch einige Wünsche offen. Wenn heute im Schrifttum häufig statt der Strichformeln die Elektronenformeln organischer Verbindungen gewählt werden, so wäre es zweckmäßig, wenn das Zustandekommen solcher Formeln etwas ausführlicher wiedergegeben würde, als das bisher auf S. 422 der Fall ist. Der Ausdruck „semipolare Doppelbindung“ (S. 125) ist verbesserungsbedürftig, und der Begriff der Mesomerie ist S. 384 nicht genügend scharf definiert. S. 273 kann die zweifellos unrichtige *Claisensche* Auffassung über den Mechanismus der Acetessigester-synthese wegleiben.

Diese wenigen Schönheitsfehler, die, wie das mit anderen bisher schon geschah, bei der sicher zu erwartenden siebten Auflage leicht beseitigt werden können, tun aber dem hohen Wert des ausgezeichneten Lehrbuches in keiner Weise Abbruch. Es ist aus der Lehrbuchliteratur nicht mehr fortzudenken. *C. Schöpf*. [BB. 176.]

**Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe.** Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. Unter Mitwirkung von A. Butenandt, W. N. Haworth, F. Kögl, E. Späth. Herausgegeben von L. Zechmeister. 2. Band, bearbeitet von Y. Asahina, Ch. Dhéré, K. Freudenberg, C. R. Harington, E. L. Hirst, K. Kuffner, H. Rudy, E. Späth, G. Tóth, L. Zechmeister, G. Zemplén. Mit 24 Abb. im Text. Verlag J. Springer, Wien 1939. Preis br. RM. 28,—.

Der zweite Band dieser Reihe enthält Aufsätze, die besonders dadurch wertvoll sind, daß in ihnen Fachleute zusammenfassende Berichte über Gebiete geben, auf denen eine Darstellung der neueren Forschungsergebnisse z. T. seit einiger Zeit fehlt. So ist es dem nicht an der Forschung auf den betreffenden Gebieten Beteiligten unschwer möglich, sich einen genauen Überblick über die Fortschritte auf diesen zu machen.

Das Lignin wird (S. 1—26) von *K. Freudenberg* behandelt. Der Vf. hat absichtlich die eigenen Ergebnisse vielfach in den Vordergrund gestellt und auf diese Weise eine weitgehend geschlossene Darstellung des gegenwärtigen Standes der Ligninchemie erreicht, sowohl hinsichtlich der Wiedergabe der experimentellen Befunde als auch der theoretischen Vorstellungen über den Bau des Ligninmoleküls. — *Asahina* gibt eine umfassende Übersicht (S. 27—60) über die Chemie der Flechtenstoffe, zu der er, wie kaum ein anderer, auf Grund seiner eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete berufen ist. — Eine ausführliche Behandlung (S. 61—102) erfahren die Flavine durch *H. Rudy* hinsichtlich ihrer Verbreitung, ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, ihrer Synthesen und ihres pharmakologischen und physiologischen Verhaltens. — Die jodhaltigen Inhaltstoffe der Schilddrüse (Thyroglobulin, Thyroxin und Verwandte) finden sich auf S. 103—131 (*C. R. Harington*). Besprochen werden im wesentlichen die Isolierung, Konstitution und Synthese (Thyroxin, Dijodtyrosin), physiologisches Verhalten und Bindungsart in der Schilddrüse. — Die Chemie des Vitamins C (L-Ascorbinsäure) wird von *E. L. Hirst* eingehend (S. 132—159) behandelt. Neben Konstitutionsermittlung, Umsetzungen und Synthesen der L-Ascorbinsäure findet man auch deren synthetische Analoga und das biologische Verhalten der gesamten Stoffgruppe. — *Zemplén* gibt (S. 160—211) eine durch viele Formelbilder anschaulich gestaltete Übersicht über das Gesamtgebiet der verschiedenen Oligo-saccharid- (vor allem Di-saccharid-) Synthesen. In einer Reihe von Fällen werden ausführliche Arbeitsvorschriften aus dem Laboratorium des Vf. gegeben. (Im allg. erwartet man jedoch nicht, in einem Fortschrittsbericht