

Über die Ursache der Reaktion läßt sich zurzeit nichts sagen. Bei der Blaufärbung wird nur der Ton angefärbt, nicht die Lösung, während Ferrichlorid mit Benzidin bei starker Verdünnung eine kolloidale Farbstofflösung gibt. Es ist also nur das adsorbierte Benzidin zur Semichinonform oxydiert worden, oder es wird der Semichinonfarbstoff quantitativ adsorbiert. Da Ferrisalze und Kaliumferricyanid Benzidin sofort blau färben, lag es nahe, daran zu denken, daß reaktionsfähig gebundene Ferri-Ionen im Ton die Ursache sein könnten. Dagegen spricht, wie schon *Hendricks* zeigte, daß Ferrihydroxyd und auch Eisenoxyde in Böden, wie sie die Terra rossa in großen Mengen enthält, die Reaktion nicht geben. Jedenfalls verdient die weitere Erforschung der von *Hendricks* gefundenen Reaktion zweifellos Interesse. Als ein geeignetes Mittel zum Nachweis von Montmorillonit kann man sie aber nicht ansehen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch Beschaffung von Röntgenapparaten unterstützt. Herrn *E. Gruner* in Fa. Erbslöh & Co., Geisenheim, sind wir für Beschaffung und vergleichende Untersuchung eines Teils des Materials zu Dank verpflichtet. *Eingeg. 14. Mai 1941. [A. 56.]*

ZUSCHRIFTEN

Zur Frage der Farblackbildung an Bleicherden

In seiner Zuschrift¹⁾ spricht *E. Erdheim* die Vermutung aus, daß „Farblacke auch bei der Anfärbung der hochaktiven Bleicherden entstehen und daß vielleicht auch im Falle der Sudanfarbstoffe von einer Farblackbildung die Rede sein kann“.

Tabelle 1.

Adsorptiv	Adsorbens		
	Tonsil	Floridin	Al ₂ O ₃
Fluorenazo-phenol*)	grauviolett	grauviolett	gelb
-m-kresol	violett	grauviolett	dunkler gelb
-o-kresol	violett	grauviolett	dunkler gelb
-p-kresol	lila	lilarosa	braungelb
-brenzcatechin	graublau	mausgrau	orange gelb
-resorcin	lila	lilarosa	orangerot
-orcin	lila	lilarosa	orangerot
-1,4,2-xylenol	violett	violett	dunkelgelb
-thymol	violett	violett	dunkelgelb
-guajacol	hellblau	graublau	gelb
-pyrogallol	grau Braun	gelbbraun	hellbraun
-phloroglucin	violett	grauviolett	rostbraun
p-Nitranilin-azo-phenol	rotbraun	—	orangerot
-m-kresol	rotbraun	—	orangerot
-o-kresol	rotbraun	—	orangerot
-brenzcatechin	lilarot	—	weinrot
-resorcin	rotbraun	—	braun
m-Nitranilin-azo-brenzcatechin	lilabraun	—	rotorange
4-Nitro-naphthalinazophenol	dunkelviolett	—	braunorange

*) *Bielenberg, Goldhahn u. Pluskal*, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 878 [1940].

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 218 [1941].

Dazu kann, obwohl zur Veröffentlichung noch nicht gedacht, folgendes beigefügt werden: In einem ganz anderen Zusammenhang war ich gezwungen, die Adsorptionsfarben verschiedener Oxybenzolazofarbstoffe an gewissen Bleicherden wie Tonsil und Floridin und an Al₂O₃ (nach *Brockmann*) festzustellen. Nachstehend sind einige Ergebnisse zusammengestellt, die mit benzolischen Lösungen, enthaltend 0,01% Azofarbstoff, erhalten wurden. Dabei ist natürlich zu bedenken, daß nichts schwieriger ist, als Farben und Farbabschattungen zu bezeichnen.

Die Adsorptionsfarben an Floridin zeigten gegenüber Tonsil einen ausgesprochenen Stich ins Graue.

Bei den vorstehend aufgeführten Beispielen kann man sicherlich mit einer gewissen Berechtigung von einer Farblackbildung sprechen. Jedoch zeigen nun interessanterweise auch die den Azofarbstoffen zugrunde liegenden Oxybenzole bei ihrer Adsorption an nicht-wässriger Lösung an Bleicherden in vielen Fällen ebenfalls ganz charakteristische Anfärbungen, die man u. U. sogar zum qualitativen Nachweis einzelner Oxybenzole benutzen kann. Behandelt man z. B. die 1%ige benzolische Lösung nachstehender Oxybenzole entweder mit Tonsil oder Floridin, so treten dabei folgende Adsorptionsfarben auf:

Tabelle 2.

Adsorptiv	Adsorbens	
	Tonsil	Floridin
(Reines Benzol)	hellgelblichgrau	grau
Phenol	dunkelgrau	dunkelgrau Braun
m-Kresol	dunkelgrau	dunkelgrau Braun
o-Kresol	grau	grau
p-Kresol	grau Braun	grau Braun
Brenzcatechin	schwarz	graugrün
Resorcin	rot Braun	braun
Carvacrol	grau Braun	grau Braun
Guajacol	rötlich Braun	rötlich Braun
1,2,4-Xylenol	hellgrau Braun	—
1,4,2-Xylenol	grau Braun	grau Braun

Aus anderen nicht wässrigen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen werden die vorstehenden Oxybenzole wiederum, zum Teil mit anderen Adsorptionsfarben, herausgenommen. In manchen Fällen kann bei gewissen Farbstoffen offenbar eine Aufspaltung dahingehend eintreten, daß die Adsorptionsfarben der zugrunde liegenden Oxybenzole und der entsprechenden Azofarbstoffe vollkommen übereinstimmen.

Ob man jedoch bei der Adsorption der Oxybenzole durch Bleicherden und den dabei auftretenden Farbtönen ebenfalls von einer Farblackbildung sprechen kann, dürfte mehr als zweifelhaft sein. Vielleicht handelt es sich bei allen diesen Erscheinungen um einen Vorgang, der dem als Metachromasie bezeichneten sehr ähnlich oder gar analog ist.

Ausführlichere Ergebnisse über derartige Anfärbungen, die u. U. auch gewisse praktische Bedeutung haben können, sollen zu gegebener Zeit veröffentlicht werden.

Dr. H. Goldhahn, Organisch-chemisches Institut der Bergakademie Freiberg, Sa.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Preußische Akademie der Wissenschaften.

Gesamtsitzung vom 19. Juni 1941.

Prof. Dr. A. Kühn, Berlin-Dahlem, KWI. für Biologie: *Stoffe und chemische Vorgänge als Mittel und Ausdruck der Organodetermination*¹⁾.

Bei manchen niederen Tieren werden die Gliederung des Körpers und die Ausbildung der einzelnen Organe in hohem Maß durch die Außenbedingungen beeinflusst. So wird bei manchen Meereshydroiden durch die relative Lage zur Außenwelt bestimmt, „determiniert“, welche Zellen zur Hautschicht und welche zur Darmanlage werden, und die Determination läßt sich durch Zellverschiebungen willkürlich ändern.

Bei allen höheren Tieren werden die Hauptzüge der Entwicklung aber durch innere Bedingungen vorgezeichnet. Die ersten Sonderungsvorgänge in der Keimesentwicklung werden stets durch die Verteilung determinierender Stoffe bestimmt, die während des Wachstums und der Reifung der Eizelle in bestimmten Bezirken des Eiplasmas abgelagert werden und bei der regelmäßigen Aufteilung der Eizelle jeweils in bestimmte Embryonalzellen gelangen. Durch die in ihnen enthaltenen Stoffe wird das Entwicklungsverhalten der einzelnen Zellen bestimmt. Im äußersten Fall (z. B. bei den Ascidien) wird so die Ausbildung der Organanlagen und Gewebesorten des Körpers der Larve durch ein Stoffmosaik im Ei schon fest vorherbestimmt. Isolierte Zellen liefern nur die Körperteile, welche sie

¹⁾ Vgl. A. Kühn, „Die Auslösung von Entwicklungsvorgängen durch Wirkstoffe“, diese Ztschr. 53, 309 [1939].

auch im Verband gegeben hätten. Verlagert man die Stoffe im Ei durch Zentrifugieren, so werden sie in abnormer Weise auf die Embryonalzellen verteilt. Dann bilden die Zellen je nach ihrem Stoffgehalt Haut-, Darm-, Skelett- und Nervengewebe, aber in ganz abnormer Anordnung.

Meist werden aber nur die ersten Schritte der Embryonalentwicklung in der Eizelle vorgezeichnet oder „präterminiert“, und später werden neue innere Bedingungen durch die Wechselbeziehungen zwischen den Keimteilen geschaffen. In gewissen Fällen übt ein präterminierter Keimteil als „Organisator“ eine entscheidende Wirkung auf das Verhalten der benachbarten noch undeterminierten Keimteile aus. Er „induziert“ in seiner Nachbarschaft bestimmte Organbildungen. Am besten bekannt ist die Induktionswirkung des Urdarmdachs der Amphibienkeime (Frosch- und Molchkeime). Überpflanzt man ein Stück dieses Keimteils in einen anderen Keim, so ruft es in seiner Umgebung eine zusätzliche Embryonalanlage hervor. Die einzelnen Abschnitte dieses Organisations üben regional verschiedene Induktionen aus: Ein Stück vorderen Urdarmdachs induziert einen Kopf mit Gehirn, Nase, Augen, Gehörorgan, ein Stück hinteren Urdarmdachs induziert einen Schwanz mit Rückenmark, Muskulatur und Flossensaum. Die Induktion ist stofflicher Natur: Sie wird auch von abgetötetem Gewebe ausgeübt. Aus zerfallenden Zellen sehr verschiedener Organe, auch erwachsener Tiere, werden Stoffe mit spezifischen Induktionsauswirkungen frei, welche denen der hintereinanderliegenden Abschnitte des Urdarmdachs entsprechen. So enthalten Leber von Barsch, Kreuzotter und Meerschweinchen in erster Linie Stoffe, die Vorderkopfforgane (Vorderhirn, Nase, Augen) induzieren; Niere vom Haher liefert vorwiegend hinterkopfinduzierende, alkoholbehandelte Meerschweincheniere rumpfbzw. schwanzinduzierende Stoffe.

Man kann ein Induktorstückchen, anstatt es in einen Wirtkeim zu stecken, auch einfach mit abgeschnittener Haut eines jungen Embryos umhüllen, dann organisiert es diese zu einem Gebilde mit Kopforganen oder zu einem mehr oder weniger vollständigen Schwänchen. Es ist zu hoffen, daß sich durch Extraktion aus induzierenden Geweben einmal die Induktionsstoffe gewinnen lassen.

Aus gewissen Versuchen können wir schließen, daß die Determination eines Embryonalstücks zu einer besonderen Organbildung jeweils mit einem bestimmten Stoffwechselvorgang verknüpft ist. Bei der normalen Embryonalentwicklung sind die Größenverhältnisse der Organe, z. B. der „vegetativen Organe“ (Darm, Drüsen usw.) und der „animalen Organe“ (Haut, Nervensystem, Sinnesorgane usw.), aufeinander richtig abgestimmt. Durch bestimmte chemische Einwirkungen kann man diese Abstimmung stören. Keime von Seeigeln werden durch Stoffe, welche die Gewebeatmung erhöhen, „animalisiert“, d. h. die Darmanlage wird gegenüber der Norm verkleinert, durch atmungshemmende Stoffe „vegetativisiert“, d. h. die Darmanlage wird vergrößert, so daß schließlich der überwiegende Teil des ganzen Keimes zu einem Darm wird, der in der verkleinerten Haut keinen Platz hat und nach außen heraushängt. Versuche mit dem Austausch von Keimeteilen zeigen, daß in der Eizelle als Vorbereitung für die ersten Determinationsschritte Plasmazonen mit der Tendenz zu verschiedenen Stoffwechseltypen hergestellt werden.

Gesamtsitzung am 24. Juli 1941.

Prof. M. v. Laue, Berlin: *Neuere Forschungen über die Absorption der Röntgenstrahlen.*

Die Schwächung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Materie beruht auf zwei verschiedenen Ursachen; die erste ist ihre Streuung, eine auch beim Durchgang des Lichts durch trübe Körper wohlbekannte Erscheinung, die zweite die Absorption. Diese beruht primär immer auf einem lichtelektrischen Vorgang; aus einem der bestrahlten Atome wird ein Elektron ausgeschleudert. Was aus diesem später wird, ob es etwa den Körper durch eine seiner Oberflächen verläßt, oder ob es, in ihm verbleibend, zu seiner elektrischen Leitfähigkeit beiträgt, oder ob es vermöge seiner kinetischen Energie chemische Umsetzungen an Nachbarmolekeln hervorruft, das sind sekundäre, die Stärke der Absorption nicht berührende Fragen. In vielen Fällen wird aus der Energie eines solchen Elektrons schließlich Wärmebewegung.

Durchläuft die Strahlung in einem Körper die Schichtdicke d , so nimmt ihre Intensität nach dem Exponentialgesetz $e^{-\tau d}$ ab. τ ist der Schwächungskoeffizient, welcher sich aus einem Absorptions- und einem Streukoeffizienten additiv zusammensetzt. Der Absorptionskoeffizient μ hängt, wie beim Licht, von der Wellenlänge und der Art des absorbierenden Körpers ab. Aber die dafür geltenden Gesetze sind sehr viel einfacher und allgemeingültiger als beim Licht.

Erstens nämlich ist die Absorption der Röntgenstrahlen Eigenschaft der Atome, unabhängig von ihrer chemischen Bindung; das gilt wenigstens in guter Näherung. Zweitens konnte E. Jönsson 1928 die Absorptionskoeffizienten aller chemischen Elemente durch eine einheitliche Kurve darstellen, für deren Auswertung freilich ein paar besondere Regeln zu beachten sind. Im allgemeinen nimmt danach die Absorption mit wachsender Wellenlänge und wachsender Ordnungszahl des Elementes (Kernladungszahl) stark zu. Darauf, daß in den Knochen das Element Calcium mit der Ordnungszahl 20 auftritt, in den anderen Körperteilen nur Elemente von den Ordnungszahlen 1, 6, 7 oder 8 (nämlich Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff), beruht das Photographieren der Knochen durch die anderen Teile des Körpers hindurch.

Diese Regel aber erleidet ganz bedeutende Ausnahmen an den jedes Atom kennzeichnenden Absorptionskanten. Geht man von längeren zu kürzeren Wellen, so nimmt der Absorptionskoeffizient gemäß der Jönssonschen Kurve ab, bis er an einer solchen Kante plötzlich und ganz erheblich, manchmal um den Faktor 10, in die Höhe geht, um dann wieder gemäß jener Kurve allmählich abzufallen. Die kurzwelligere Strahlung mit ihrem energiereicheren Lichtquant vermag nämlich Elektronen aus dem Atom herauszuschleudern, welche die langwelligere und energieärmere Strahlung nicht daraus zu entfernen vermag. Dazu ist jede kurzwelligere Strahlung befähigt, die Energie ihres Lichtquants wird bis auf die Ablösearbeit zur kinetischen Energie des davonfliegenden Elektrons.

Für einatomige Gase, deren Atome sich auch in ihrer Absorption gar nicht beeinflussen, ist dies vollkommen richtig. Für die Atome im Kristallverband hingegen steigt der Absorptionskoeffizient an einer Kante nicht nur plötzlich und erheblich an, sondern in dem darauf nach den kürzeren Wellen zu folgenden Abfall des Absorptionskoeffizienten finden sich Maxima und Minima. In jahrelangen Bemühungen ist es den Groninger Physikern Coster, de Kronig und Veldkamp gelungen, die Ursache dieser Feinstruktur aufzuklären. Nach der Elektronentheorie der Kristalle kann ein Elektron, welches im lichtelektrischen Effekt sein Atom verläßt, nicht jede beliebige kinetische Energie annehmen. Infolge der Interferenzwirkungen des Raumgitters gibt es dafür „verbotene“ Energiebereiche. Eine Röntgenstrahlung, deren Lichtquant bei der Absorption das Elektron in einen solchen Bereich hineinwerfen müßte, kann infolgedessen nicht absorbiert werden. Jene Minima des Absorptionskoeffizienten geben ein Abbild der „verbotenen“ Energiezonen.

Während es sich dabei um die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge handelt, zeigen andere Versuche die Abhängigkeit der Schwächung von der Strahlungsrichtung im Kristall. Durchsetzt ein monochromatischer Röntgenstrahl einen Kristall in einer Interferenzrichtung, so tritt zu seiner wahren, lichtelektrischen Absorption noch die Abspaltung eines Beugungsstrahles als Schwächungsursache hin, während sie bei den Nachbarstrahlen fortfällt. Durchstrahlt man den Kristall also gleichzeitig von einer punktförmigen Strahlungsquelle aus nach verschiedenen Richtungen, so werden sich auf einer dahinter stehenden photographischen Platte die Interferenzrichtungen als Kurven geringerer Schwärzung aus einem stärker geschwärtzten Untergrund abheben. Diesen Versuch haben schon 1914 Rutherford und Andrade mit dem erwarteten Ergebnis angestellt.

Aber sie hatten keinen idealen, einheitlichen Kristall, sondern einen sogenannten Mosaikkristall. G. Borrmann im Max-Planck-Institut (Berlin-Dahlem) wiederholte jetzt ihren Versuch mit Quarzkristallen verschiedener Güte. Bei mäßig guten Stücken fand sich das alte Ergebnis, bei wirklich guten hingegen traten jene Linien vielfach dunkel aus hellerem Untergrund hervor. Die Strahlung ist also trotz des Abspaltens eines Interferenzstrahls weniger geschwächt als in der Nachbarschaft. Das ist nur möglich, wenn sie erheblich weniger absorbiert wird. Die Ursache für diese Verminderung des lichtelektrischen Effekts im Interferenzfalle vermag die dynamische Theorie der Röntgeninterferenzen anzugeben. Genauere Berechnungen darüber müssen später folgen.

KWI. für Medizinische Forschung, Heidelberg

Colloquium am 19. Mai 1941.

Vorsitzender: W. Bothe.

P. Harteck, Hamburg: Atomreaktionen.

Atomreaktionen sind chemische Reaktionen einzelner Atome. Es muß angenommen werden, daß bei sehr vielen Reaktionen, besonders solchen mit großer Reaktionsgeschwindigkeit, als Zwischenprodukte Atome auftreten. Prinzipiell lassen sich Reaktionen mit Atomen sämtlicher Elemente mit Ausnahme der Edelgase durchführen. Gesicherte Versuchsergebnisse liegen aber erst bei Reaktionen mit H-, O-, N-, Na-, K- und den Halogenatomen vor.

Zur Erzeugung von Atomen hat man folgende Möglichkeiten:

1. Thermische Dissoziation im Gleichgewicht. Alle Elemente sind in atomarem Zustand zu erhalten, wenn man sie hinreichend hohen Temperaturen aussetzt. Hg und Alkalimetalle sind schon sehr weitgehend dissoziiert, wenn man sie nur in den Gaszustand überführt. Der Zerfall geht bei um so niedrigeren Temperaturen vor sich, je geringer die Dissoziationswärme ist.
2. Außer im Gleichgewicht können auch bei chemischen Reaktionen (meist thermischem Zerfall) Atome gebildet werden (Zerfall von Ozon, N_2O , Alkyljodiden).
3. Bei niedrigen Temperaturen kann man Atome durch Glimmentladung erzeugen. Der Prozeß, bei dem die Atome entstehen, ist der unelastische Zusammenstoß eines schnell bewegten Elektrons oder Ions mit einem neutralen oder ionisierten Molekül. Zur Erzielung hoher Atomkonzentrationen arbeitet man bei vermindertem Druck (etwa 1 mm Hg). Hohe Konzentrationen erhält man, wenn man die Rekombination an der Gefäßwand durch sorgfältige Reinigung und Vorbehandlung möglichst hintanhält. Für O- und H-Erzeugung benötigt man einen Gleich- oder Wechselstrom von 3000—5000 V bei 100 mA. Das zerlegte Gas muß schnell abgepumpt werden.
4. Kann man Moleküle durch Bestrahlung in Atome zerlegen. Vortr. stellt die erforderliche Lichtenergie der Dissoziationswärme gegenüber. Als Lichtquellen dienen verschiedene möglichst kurzwellig emittierende Lampen, von denen die vom Vortr. konstruierte Xenonlampe mit Flußspatoptik besonders wirksam ist. Schließlich kann 5. die zur Molekülzerlegung notwendige Energie durch angeregte Fremdatome beim Dreierstoß übertragen werden. Z. B. kann ein photochemisch angeregtes Hg-Atom bei einem Zusammenstoß mit einem Wasserstoffmolekül seine Energie auf dieses übertragen, vielleicht über ein vorübergehend gebildetes HgH , das seinerseits in Hg und H zerfällt. — Der Nachweis von Atomen geschieht meist durch spektroskopische Untersuchung.

Vortr. schildert dann eingehend die einzelnen Reaktionen von Wasserstoffatomen mit O_2 , Halogenen, Alkylhalogeniden, Stickoxyden, die photochemische Wasserstoffsuperoxydbildung, ferner die Reaktionen von O- und Halogenatomen. Auch die Rekombinationsvorgänge werden eingehend untersucht. Rekombination findet leicht an Gefäßwänden oder großen Oberflächen statt. Hierbei wird Energie frei. Dies läßt sich schön zeigen, wenn man O-Atome über einen Auerstrumpf leitet. Die Atome rekombinieren am Strumpf und bringen diesen zum Glühen. — Auch zur Isotopentrennung ließen sich Atomreaktionen heranziehen: Moleküle eines Isotops mit geringerer Nullpunktsenergie (größerer Masse) sind schwerer zu spalten, da mehr Energie zur Dissoziation zugeführt werden muß. Eine interessante Anwendung der Atomreaktionen ist die in neuerer Zeit gefundene Trennung radioaktiver Atome von inaktiven (Seilard-Chalmers). Die bei Bestrahlung mit Neutronen entstehenden radioaktiven Atomkerne senden ein γ -Quant aus. Hierdurch erfahren sie einen Rückstoß, der sie aus dem Molekülverband austreten läßt. Die radioaktiven Einzelatome bzw. -ionen lassen sich dann abtrennen.