

Verbrauch Blindversuch (Blau-Gelb).....	49,32 cm ³ n-HCl
— Verbrauch Hauptversuch (Blau-Gelb).....	31,05 cm ³ n-HCl
an Essigsäure gebundenes Alkali (Alkali-Verbrauch) ..	18,27 cm ³ n-KOH
Verbrauch Hauptversuch (Gelb-Rot)	68,92 cm ³ n-HCl
— Verbrauch Blindversuch (Gelb-Rot).....	50,82 cm ³ n-HCl
in Freiheit gesetztes Äthanolamin (Alkalitäts-Zuwachs)	18,10 cm ³ n-Lösung
Amid-Zahl = $\frac{18,10 \cdot 56110}{1000 \cdot 2,4656}$	= 411,9 (Theorie 415,4)
18,10 cm ³ n-Anilin = $\frac{18,10 \cdot 93,06}{1000}$	= 1,685 g Anilin
18,10 cm ³ n-Essigsäure = $\frac{18,10 \cdot 60,03}{1000}$	= 1,088 g Essigsäure

IV. Verseifung eines Gemisches aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester mit n-äthylenglykolischer Kalilauge.

1,4440 g Ölsäureäthanolamid
+ 1,1892 g Ölsäurebutylester (V.Z. 166, S.Z. 2,6, J.Z. 68,9, OH.Z. 0)
2,6332 g Gemisch

wurden mit 50 cm³ n-äthylenglykolischer Kalilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 6 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, die Kühler mit je 25 cm³ dest. Wasser nachgespült und beide Ansätze mit n-Salzsäure zunächst gegen Phenolphthalein (reichlich Indikatorzusatz!) titriert. Beim Hauptversuch erkennt man den Endpunkt im Endstadium am besten daran, daß der auf der Titrationsflüssigkeit schwimmende weiße Schaum auf weiteren Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein-Lösung nicht mehr gerötet wird. Nun wurden zu beiden Versuchen 10 Tropfen Bromphenolblau-Lösung hinzugefügt und zuerst der Blindversuch, dann der Hauptversuch — letzterer unter Zusatz von 30 cm³ Äther — auf Gelbgrün titriert. Der Blindversuch dient dabei als Vergleichslösung.

Verbrauch Hauptversuch Bromphenolblau	53,62 cm ³ n-HCl
— Verbrauch Blindversuch Bromphenolblau	49,15 cm ³ n-HCl
Alkalitäts-Zuwachs	4,47 cm ³ n-Lösung
	(Theorie 4,44 cm ³ n-Lösung)
Verbrauch Blindversuch Phenolphthalein	48,13 cm ³ n-HCl
— Verbrauch Hauptversuch Phenolphthalein	44,58 cm ³ n-HCl
Seifenalkali nach der „Ester-Methode“	3,55 cm ³ n-KOH
	(Theorie 3,52 cm ³ n-KOH)

Amid-Zahl = $\frac{4,47 \cdot 56110}{1000 \cdot 2,6332}$ = 95,3 (Theorie 94,6)

4,47 cm³ n-Äthanolamin = $\frac{4,47 \cdot 325,31}{1000}$ = 1,454 g Ölsäureäthanolamid

Aus dem bei der Phenolphthalein-Titration gefundenen Seifenalkali berechnen wir die „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“:

Verseifungszahl = $\frac{3,55 \cdot 56110}{1000 \cdot 2,6332}$ = 75,7 (Theorie 75,0)

Da die Säurezahl des Gemisches 1,2 ist, errechnet sich die Ester-Zahl gemäß: E.Z. = V.Z. — S.Z. = 75,7 — 1,2 = 74,5

Ester-Zahl = 74,5 (Theorie 73,8)

Das zu untersuchende Gemisch enthält außer dem Ölsäureäthanolamid keine durch die Amid-Methode analysierbaren Substanzen. Daher sind in diesem Falle die „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ und die Amid-Zahl zahlenmäßig gleich.

Daraus folgt gemäß der Gleichung: Effektive Verseifungszahl (V.Z._{eff.}) = „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ (V.Z.) + „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ (A.Z.)

V.Z._{eff.} = V.Z. + A.Z. = 75,7 + 95,3 = 171,0 (Theorie 169,8)

Effektive Spaltungszahl (Sp.Z._{eff.}) = Ester-Zahl (E.Z.) + Amid-Zahl (A.Z.)

Sp.Z._{eff.} = E.Z. + A.Z. = 74,5 + 95,3 = 169,8 (Theorie 168,6)

V. Verseifung eines Gemisches aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge.

Zur Untersuchung gelangte ein Gemisch aus 28,2% Ölsäureäthanolamid und 71,8% Ölsäurebutylester (S.Z. 2,6, V.Z. 166, OH.Z. 0, J.Z. 68,9). E I = 5,8803 g, E II = 5,7642 g Substanz wurden mit 50 cm³ $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 1 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, die Kühler mit je 25 cm³ neutralem Alkohol nachgespült und die Versuche mit n-HCl gegen Phenolphthalein titriert:

Verbrauch Blindversuch	24,88 cm ³ n-HCl
— Verbrauch Hauptversuch E I	12,36 cm ³ n-HCl
Verbrauch	12,52 cm ³ n-KOH
Verbrauch Blindversuch	24,88 cm ³ n-HCl
— Verbrauch Hauptversuch E II	12,60 cm ³ n-HCl
Verbrauch	12,28 cm ³ n-KOH
Verseifungszahl Hauptversuch E I = $\frac{12,52 \cdot 56110}{1000 \cdot 5,8803}$	= 119,5
Verseifungszahl Hauptversuch E II = $\frac{12,28 \cdot 56110}{1000 \cdot 5,7642}$	= 119,5 (Theorie 119,2)

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft

Diskussionstagung am 26. u. 27. März 1943 in Frankfurt a. M.

zum Thema

Grundlagen und Methodik physikalisch-chemischer Konstitutionsbestimmungen

Nach einer Begrüßung des Gauamtsleiters für Technik, Dr. Kränzlein, Höchst, eröffnete der Vorsitzende, Prof. Dr. Thießen, Berlin-Dahlem, die von der Arbeitsgemeinschaft „Physikalisch-chemische Konstitutionsbestimmungen“ veranstaltete und von Prof. Dr. E. Müller, Frankfurt a. M., vorbereitete Diskussions-tagung und verkündete u. a. die Verleihung eines Stipendiums von 1500 RM. aus dem Rudolf-Schenk-Fonds der Deutschen Bunsen-Gesellschaft an Doz. Dr. K. Schäfer, Physikal.-chem.Inst. Göttingen.

Anschließend hielt den Einführungsvortrag Prof. Dr. E. Müller, Frankfurt a. M., *Die Entwicklung des Konstitutionsbegriffes*^{1a)}.

Zum Thema „Lichtabsorption und Konstitution“ gab Prof. G. Scheibe, München, eine Zusammenfassung, [der ein eigenes Referat sowie solche von Prof. Dr. M. Pestemer, Kiel, und Doz. Dr. Mayer-Pietsch, Graz, zugrunde lagen^{1b)}]:

^{1a)} Vgl. S. 201. ^{1b)} Vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 361, 368, 372 [1943].

VI. Analyse eines Gemisches aus Laurinsäureäthanolamid und „Laurinsäureamidester“ (N-[β -Lauroyloxy-Äthyl]-laurinsäureamid).

Laurinsäureäthanolamid (Theor. M.G. 243,23)

$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

„Laurinsäureamidester“ (Theor. M.G. 425,41)

$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$

Darstellung des gemischten Produktes: 97 g Laurinsäurechlorid (Kp. 134°) wurden unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 55 g Äthanolamin versetzt, 2 h auf dem Wasserbad erwärmt, 400 cm³ Wasser hinzugefügt und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei schied sich das Produkt als hellgelbes Öl ab, das nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrte. Das Auskochen mit Wasser wurde noch einmal in der gleichen Weise wiederholt und das Erstarrungsprodukt auf Ton getrocknet und mehrmals aus Benzol umkristallisiert. So wurde eine vollkommen farblose Substanz erhalten, die zwischen 80 und 85° schmolz.

S.Z. 0,0; V.Z. 25,2, 25,1; A.Z. 213,2, 211,0; 5,21% N

Berechnung der im Produkt vorliegenden Mengen Laurinsäureäthanolamid und „Laurinsäureamidester“:

a) Aus der gefundenen Verseifungszahl: Verseifungszahl V.Z. = 25,2.

$25,2 \text{ mg KOH} = \frac{25,2 \cdot 425,41}{56110} = 0,191 \text{ g „Laurinsäureamidester“}$

In 1 g Produkt sind mithin enthalten 0,191 g „Laurinsäureamidester“ und 1 — 0,191 = 0,809 g Laurinsäureäthanolamid. Das Produkt besteht demnach aus: 19,1% „Laurinsäureamidester“ und 80,9% Laurinsäureäthanolamid.

b) Aus der gefundenen Amid- und Verseifungszahl:

Mittlere Amid-Zahl A.Z. 212,1

Zwecks Berechnung der im Laurinsäureäthanolamid gebundenen Äthanolamin-Menge muß man von der gefundenen Amid-Zahl, welche ja das Gesamtäthanolamin — ausgedrückt in mg KOH — darstellt, die im „Laurinsäureamidester“ vorliegende Äthanolamin-Menge abziehen. Da die letztere — ausgedrückt in mg KOH — zahlenmäßig gleich der gefundenen Verseifungszahl ist, braucht man von der Amid-Zahl nur die Verseifungszahl zu subtrahieren, um die mg KOH zu erhalten, die zur Verseifung des in 1 g Produkt enthaltenen Laurinsäureäthanolamids erforderlich sind, also 212,1 — 25,2 = 186,9 mg KOH. Hieraus berechnet man die Menge Laurinsäureäthanolamid, die in 1 g Substanz enthalten ist, gemäß:

$186,9 \text{ mg KOH} = \frac{186,9 \cdot 243,23}{56110} = 0,810 \text{ g Laurinsäureäthanolamid}$

In 1 g Produkt sind mithin enthalten 0,810 g Laurinsäureäthanolamid und 1 — 0,810 = 0,190 g „Laurinsäureamidester“. Hiernach besteht das Produkt aus: 19,0% „Laurinsäureamidester“ und 81,0% Laurinsäureäthanolamid.

c) Aus der gefundenen Amid-Zahl: Da im Gemisch nur zwei Substanzen nebeneinander vorliegen, kann man auch das Prozentverhältnis Laurinsäureäthanolamid — „Laurinsäureamidester“ aus den theoretischen Amid-Zahlen dieser Verbindungen und der gefundenen Amid-Zahl des Gemisches interpolieren:

Theoretische Amid-Zahl Laurinsäureäthanolamid	230,7
— Theoretische Amid-Zahl „Laurinsäureamidester“	131,9
Differenz	98,8
Theoretische Amid-Zahl Laurinsäureäthanolamid	230,7
— Gefundene Amid-Zahl des Gemisches	212,1
Differenz	18,6

$98,8 \text{ mg KOH} = 100\% \text{ „Laurinsäureamidester“}$

$18,6 \text{ mg KOH} = \frac{18,6}{98,8} = 18,8\% \text{ „Laurinsäureamidester“}$

Im Produkt sind demnach enthalten:

18,8% „Laurinsäureamidester“ und 81,2% Laurinsäureäthanolamid.

Einnen. 21. Dezember 1942. (Das Manuskript zu vorstehender Abhandlung wurde am 2. Juli 1942 bei der Redaktion der Chemiker-Ztg. als „Versiegelt Schreiben“ hinterlegt. [A. 4.]

ZUSCHRIFTEN

Dehydrierung mittels Chloranil.

Zu der unter gleichem Titel erschienenen Zuschrift¹⁾ möchte ich bemerken, daß die Methode der Dehydrierung hydroaromatischen Wasserstoffes mittels Chloranil, die von R. T. Arnold u. Mitarb.²⁾ beschrieben wurde, nicht neu ist. Clar u. John³⁾ haben bereits im Jahre 1930 die Dehydrierung des Dihydro-pentacens in siedendem Xylol mit Chloranil zum Pentacen beschrieben. In der Folge habe ich dann diese Methode noch mehrmals angewandt.

Doz. Dr. E. Clar. Privatlaboratorium, Herrnskretsch, Sudetenland.

¹⁾ Diese Ztschr. 56, 151 [1943]. ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 1407 [1930]; 62, 983 [1940]. ³⁾ E. Clar u. Fr. John, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2975 [1930].

und festgestellt, daß der Benzol-Ring eine starke Absorption nur hat, wenn der elektrische Vektor des zu absorbierenden Lichts parallel zur Ringebene schwingt. Schwingt er senkrecht zur Ebene, so ist die Absorption wesentlich schwächer und hat anderen Charakter. Mit der Kenntnis dieser Anisotropie der Lichtabsorption solcher Ringe läßt sich in komplizierteren Molekülen die Lage solcher Ringe festlegen. Es wird das Beispiel des Polystyrols besprochen; ferner das Molekül des Tabakmosaikvirus, in dem von *Butenandt, Friedrich-Freksa, Hartwig u. Scheibe*⁵⁾ die Lage der Indol-Ringe des Tryptophans und der Purin-Ringe der Ribonucleinsäuren mit ihrer Ebene senkrecht zur Längsachse der stäbchenförmigen Moleküle festgelegt wurde.

Schließlich wird noch am Beispiel der reversiblen Polymerisate des Pseudoisocyanins⁶⁾ gezeigt, daß bei Auftreten einer Anisotropie im sichtbaren Gebiet die Anisotropie im UV verschwinden kann.

Eine geometrische Möglichkeit zur Erklärung dieser Tatsache wird besprochen und durch röntgenographische Feinstrukturbestimmung des Polymerisats durch *Walter Hoppe*⁷⁾ erhärtet. Man kann die Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption als neue Möglichkeit zur Konstitutionsbestimmung komplizierterer Moleküle heranziehen.

H. Fromherz, L. Thaler u. G. Wolf, Ludwigshafen: Lichtabsorption und Konstitution einiger polycyclischen Kohlenwasserstoffe. (Vorgetragen von H. Fromherz.)

Bei der Druckhydrierung von Kohle und von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen fällt ein Gemisch von teilweise hydrierten polycyclischen Kohlenwasserstoffen an. Die Isolierung, Reinigung und Konstitutionsermittlung solcher Kohlenwasserstoffe aus Gemischen stößt mit steigendem Molekulargewicht derselben auf zunehmende Schwierigkeiten infolge immer größer werdender Ähnlichkeit vieler, insbes. für die Trennung wichtiger physikalischer und chemischer Eigenschaften. In dem Vortrag wurde dargelegt, inwieweit sich systematische Lichtabsorptionsmessungen als brauchbares Hilfs- und Testmittel bei der Reindarstellung und Konstitutionsbestimmung sowie der Ermittlung von Dehydrierungsgewichten polycyclischer Kohlenwasserstoffe erwiesen haben, wie sie bei der Druckhydrierung anfallen.

An allgemeinen Regeln für die Verwertung von Lichtabsorptionsmessungen kamen insbes. die folgenden zur Anwendung: Während Paraffine und Naphthene zwischen 200 und 800 m μ nicht absorbieren, haben aromatische Kohlenwasserstoffe in diesem Bereich charakteristische, jede aromatische polycyclische Gruppe kennzeichnende Absorptionskurven. Aliphatische Seitenketten und völlig aufhydrierte Ringe (angegliederte naphthenische Ringe oder Brücken beliebiger Art) verändern den allgemeinen Typus der für den betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoff charakteristischen Lichtabsorptionskurven nicht wesentlich. Es tritt im großen und ganzen nur eine mit der Anzahl der Substitutionsstellen fortschreitende Verschiebung der Lichtabsorptionskurve um mehrere Millimikron nach längeren Wellen ein.

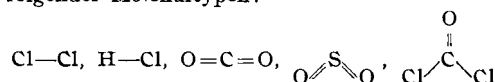
Hierdurch konnte z. B. gezeigt werden, daß das durch Hydrierung von Pyren hergestellte 1,2-Dihydro-pyren noch eine Phenanthren-Gruppierung im Gesamtkohlenstoffgerüst enthält.

Besonders brauchbar haben sich solche Lichtabsorptionsmessungen für die Konstitutionsermittlung der Hydrierungsprodukte von Coronen erwiesen. So konnte festgestellt werden, daß ein Hexahydrocoronen noch eine Triphenylen-Gruppe, ein Oktohydrocoronen eine Pyren-Gruppe, ein 14fach hydriertes Coronen eine Naphthalin-Gruppe und ein 18fach hydriertes Coronen endlich noch eine Benzol-Gruppe im Gesamtkohlenstoffgerüst enthält. Außerdem konnten Hinweise für die Konstitution von annelierten Coronen und deren Hydrierungsprodukten erhalten werden.

Aussprache: Wagner-Jauregg, Frankfurt a. M., gab einige neue Beispiele dafür, daß die Lage der Absorptionsmaxima mehrfach substituierter Azulene nicht immer in einer einfachen Beziehung zu denjenigen der zum Vergleich herangezogenen geringer substituierten Azulene steht, und daß gelegentlich mit unerwarteten Verschiebungen der Banden und einer allgemeinen Veränderung des Spektralcharakters zu rechnen ist⁸⁾.

A. W. Reitz, Graz: Eigenschwingungen mechanischer Molekülmodelle (Unterrichtsfilm aus dem Physikalischen Institut der T. H. Graz).

Der Film zeigt im ersten Teil in systematischer Weise sämtliche in der Modellebene verlaufenden Schwingungen der Kettenmodelle folgender Molekültypen:



Im zweiten Teil werden die symmetrischen ebenen Ketten-schwingungen sowie einige ebene entartete Schwingungen einschließlich deren entartender Teilschwingungen für die hochsymmetrischen Systeme: CO₃-Ion, O₃ (Dreiering?), Benzol-Kette,

gezeigt. In der Einleitung wurde auf die Bedeutung solcher Modellversuche für Verständnis und Erforschung der Schwingungsspektren, auf die Voraussetzungen für die Abtrennbarkeit der Kettenfrequenzen sowie auf die für die Anwendbarkeit des verwendeten Modells maßgebenden Einschränkungen und Fehlerquellen hingewiesen⁹⁾.

A. Simon, Dresden: Raman-Effekt und Konstitution anorganischer Verbindungen.

Nach Besprechung der Grundlagen der Raman-Spektroskopie hebt Votr. die Vorzüge dieser Methode gegenüber der Ultrarotspektroskopie hervor. Sie bestehen in einer denkbar einfachen experimentellen Anordnung, einer leichten Zugänglichkeit und einer genauen Vermeßbarkeit der Eigenfrequenzen der Moleküle und der leichteren Lesbarkeit der Raman-Spektren, weil Ober- und Kombinationstöne selten oder kaum auftreten. Die Methode ist ohne Substanzzerstörung in allen Aggregatzuständen und auch bei amorphen Substanzen anwendbar. Durch die individuelle Polarisation der Streulinien kommt neben Zahl, Intensität und Frequenzhöhe der Linien ihr Polarisationsgrad als ein weiteres Hilfsmittel für eine verfeinerte Zuordnung und Konstitutionsbestimmung hinzu. Als Nachteile sind hervorzuheben, daß der Effekt bei intensiv gefärbten und fluoreszierenden Systemen kaum anwendbar ist und für den festen Zustand noch viele Schwierigkeiten bietet. Außerdem sind die Polarisations- und Auswahlregeln für den Gaszustand abgeleitet. Die Beobachtung erfolgt jedoch aus Intensitätsgründen fast ausnahmslos an kondensierten Systemen, was manchmal zu einer Durchbrechung der Auswahlregeln führt.

Während man bei hochsymmetrischen oder (und) niederatomigen Molekülen auf Grund der Auswahlregeln und von Modellrechnungen die Aussagen erweitern und festigen kann, entfällt die Anwendung dieser Hilfsmittel bei unsymmetrischen oder vielatomigen Molekülen. In solchen Fällen ist man auf Analogieschlüsse aus einem allerdings großen Erfahrungsmaterial angewiesen. Es zeigt sich, daß gewisse Atomgruppen charakteristische Frequenzen aufweisen, die von den übrigen Molekülpartnern weitgehend unabhängig sind. So ergeben sich für OH-, SH-, NH-, CH-, NO₂-, CO-, O=O-Doppel- und O-O-Einfachbindungen usw. bei verschiedenstem Einbau in verschiedenartigsten Molekülen bestimmte Frequenzen oder Frequenzbereiche, die deren Gegenwart sofort erkennen lassen und deren Veränderungen weitgehend gesicherte Rückschlüsse auf den Molekülbau zulassen. Am Beispiel einiger Sauerstoff-Säuren wird die Anwendung charakteristischer Frequenzen im einzelnen näher erläutert und der ersten Struktur und geometrische Konfiguration beschrieben.

Je nach dem Symmetriezustand eines Moleküls gelten verschiedene Auswahlregeln. Nun sind die mesomeren Formen eines Moleküls meist durch eine wesentliche Erhöhung der molekularen Symmetrie gegenüber den Grenzstrukturen unterschieden. Je größer dieser Unterschied und je besser das gefundene Spektrum mit der Vorausberechnung für eine dieser Formen übereinstimmt, um so sicherer sind die Aussagen über die Struktur.

So wird gezeigt, daß das NO₃-, das N₃- und das OCN-Ion in der mesomeren Form, freie HCNO dagegen in Form der Grenzstruktur HNCO (Isocyanäure) vorliegen.

Von großer Bedeutung für die Aufklärung der Konstitution und Konfiguration von Molekülen mit Hilfe des Raman-Effektes ist auch der Isotopieeffekt. An den Kraftkonstanten und der Konfiguration eines Moleküls ändert sich bei Ersatz von leichten durch schwere Atome in erster Näherung nichts. Die erhöhte Masse bedingt aber eine Frequenzerniedrigung solcher Schwingungen, an denen die schweren Atome beteiligt sind. Wenn man so bei komplizierten Molekülen ein weiteres Hilfsmittel zur Lokalisierung von Bindungen im Molekül hat, so zeigt Votr. im speziellen beim H₂O₂, daß mit Hilfe des Isotopieeffektes zufällige Entartungen aufgedeckt werden und fragliche Zuordnungen zu entscheiden sind. Erst durch Untersuchung des DHO₂ und D₂O₂ war auch die nicht ebene gewinkelte Struktur des H₂O₂ sicherzustellen und die freie Drehbarkeit zu verneinen.

Von großer Bedeutung ist, daß der Effekt auch zwischenmolekulare Kräfte registriert. Hier dürfte noch ein großes Anwendungsgebiet der Raman-Spektroskopie auch für das Kunststoffproblem liegen, weil, wie am Beispiel von Polymerkieselsäureestern, Glas und Quarz erörtert wird, diese Hochpolymeren verhältnismäßig einfache Spektren liefern und Auskunft darüber geben, ob Hauptvalenzverknüpfungen oder micellare Verkettung oder beide vorliegen.

J. Goubeau, Göttingen: Konstitution und Raman-Effekt organischer Verbindungen¹⁰⁾.

Die Raman-Spektren in Verbindung mit den Ultrarot-Spektren erlauben bei einfachen, hochsymmetrischen Molekülen sehr genaue Aussagen über die Symmetrieeigenschaften der Moleküle und die herrschenden Bindekräfte. Bei Molekülen geringerer Symmetrie

⁵⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 276 [1942].

⁶⁾ Siehe *Scheibe*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 73 [1941], und *Scheibe, Müller u. Schiffmann*, Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 324 [1941]; dort frühere Literatur.

⁷⁾ Kolloid-Z. **101**, 300 (1942).

⁸⁾ Vgl. auch *H. Arnold*, „Die Azulene“, diese Ztschr. **56**, 7 [1943].

⁹⁾ Die Beschreibung der Apparatur findet man bei *F. Trenkler* (Physik. Z. **36**, 162 [1935]), Versuchsergebnisse bei *Trenkler* (ebenda **36**, 162, 423 [1935]; **37**, 338 [1936]; Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 383 [1938]) und *A. W. Reitz* Z. physik. Chem., Abt. B **35**, 363 [1937], die theoretische Einleitung zum Film und eine Übersicht über seinen Inhalt bei *K. W. F. Kohlrausch* (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, im Druck [1943]).

¹⁰⁾ Vgl. *A. Dadiou*, diese Ztschr. **49**, 344 [1936], und *K. W. F. Kohlrausch*: Der Smekal-Raman-Effekt; Haupt- u. Erg.-Bd.; J. Springer, Berlin 1931 u. 1938.

und bei Molekülen mit mehr Atomen scheitern genaue Berechnungen häufig am notwendigen mathematischen Apparat. Mit Hilfe der sog. „charakteristischen Frequenzen“ und durch den Vergleich der Spektren ähnlich gebauter Stoffe können jedoch auch bei solchen Molekülen sichere Rückschlüsse aus dem Raman-Spektrum auf die Konstitution gezogen werden. Charakteristische Frequenzen entsprechen Schwingungen bestimmter Atomordnungen im Molekül, die sich als nur wenig abhängig vom übrigen Bau des Moleküls erweisen. Bei organischen Stoffen treten solche Frequenzen auf, wenn Atome an Kohlenstoff gebunden sind, deren Masse sich stark von der des Kohlenstoffs unterscheidet, wie H, D, Cl, S, Br und J; weiterhin bei Bindekräften, die von der normalen Bindekraft merklich abweichen, also bei Doppelbindungen und Dreifachbindungen. Außerdem besitzen auch Ringsysteme sowie ihre verschiedenen Substitutionsarten charakteristische Frequenzen. Diese empirisch ermittelten Gesetzmäßigkeiten der Raman-Spektren lassen sich mit Erfolg bei der Konstitutionsermittlung unbekannter Stoffe einsetzen.

So konnten die Raman-Spektren mit Erfolg für die Lösung des Problems der freien Drehbarkeit eingesetzt werden. Sie lehrten, daß freie Drehbarkeit nicht im weitesten Sinne des Wortes vorhanden ist, sondern daß meistens Gemische von Rotationsisomeren vorliegen, die in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht miteinander stehen. Einen wichtigen Beitrag lieferte der Raman-Effekt zum Problem der Mesomerie⁹⁾, indem in einzelnen Fällen, wie Benzol, Nitro-Körpern, Salzen von organischen Säuren, aromatischen Ketonen, Rhodaniden und Dimethylnitrosamin, mesomere Strukturen festgestellt werden konnten. Auch zur Feststellung von Wasserstoff-Brücken kann der Raman-Effekt verwendet werden.

Aussprache: Fromherz, Ludwigshafen a. Rh., wies darauf hin, daß die Zusammenhänge zwischen Raman-Spektren und Konstitution von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Erfolg für die quantitative Raman-Analyse (nach Goubeau) von komplizierten Aromaten-Gemischen verwendet werden können, wie sie z. B. bei der Druckhydrierung von Kohle oder bei Friedel-Crafts-Reaktionen anfallen. Der Raman-Analyse solcher Gemische ist nämlich im allgemeinen dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Raman-Spektren höhersiedender Aromaten nicht bekannt sind; andererseits wird ihre Mannigfaltigkeit mit steigendem Siedepunkt so groß, daß man diesem Mangel nicht durch Synthese aller in Frage kommenden aromatischen Kohlenwasserstoffe abhelfen kann. Man kann aber aus der durch die Raman-Analyse gewonnenen Verteilung eines unbekannten Kohlenwasserstoffs in den einzelnen Fraktionen eines durch Destillation zerlegten Gemisches den ungefähren Siedepunkt desselben ermitteln. Aus den Beziehungen zwischen Konstitution und Raman-Spektrum kann man dann die Möglichkeiten weiterhin meist soweit einschränken, daß man einen bestimmten Hinweis auf die Natur des Kohlenwasserstoffs erhält, der nunmehr durch Synthese bestätigt werden kann.

An einem komplizierteren Beispiel eines Aromaten-Gemisches mit über 15 Komponenten im Siedebereich von 70–190° wurde dieses Verfahren näher erläutert. Es konnten auf diese Weise in dem Gemisch unter anderem das Vorkommen von m-Äthyl-toluol, m-Propyl-toluol und Hydrinden nachgewiesen werden, deren Spektren bisher noch unbekannt waren. Insgesamt wurden die Raman-Spektren von 14 aromatischen Verbindungen neu gemessen.

F. Rogowski, Berlin-Dahlem: *Interferometrische Molekülvermessungen.*

Die Konstitutionsbestimmung freier Moleküle nach der interferometrischen Methode geht so vor sich, daß ein streng monochromatischer Röntgen- oder Elektronenstrahl am Dampf der zu untersuchenden Substanz gestreut wird. Die sekundäre Strahlung setzt sich multiplikativ und additiv zusammen aus dem kohärenten atomaren Streuanteil, der ebenso wie der inkohärente Anteil nicht strukturabhängig ist, und dem molekularen Anteil, der für die Strukturbestimmung allein wichtig ist. Der molekulare Anteil hat im Gegensatz zu dem atomaren nicht einen monotonen Intensitätsverlauf, sondern besitzt Maxima und Minima, von denen bisher meistens nur die Abszissen, d. h. die Ringradien, und nicht die Ordinaten (die Intensitäten) zur Auswertung herangezogen wurden. Für die Auswertung werden für alle theoretisch möglichen Molekülmodelle nach der Streutheorie die theoretischen Streukurven berechnet und unter dieser Schar anhand der experimentell ermittelten Ringradien das Modell mit der am besten übereinstimmenden Kurve ausgewählt. Die Längen der so auswertbaren Streukurven sind von den verwendeten Wellenlängen abhängig, sie sind für die bequem zugänglichen Röntgenwellenlängen kürzer als für Elektronenstrahlen. Weil sich nun alle feineren Konstitutionsunterschiede erst in den äußeren Teilen der Streukurve bemerkbar machen, hat man in letzter Zeit zunehmend die Elektronenstreuung bevorzugt. Störend wirkt sich hierbei das Auftreten eines Faktors aus, der einen Intensitätsabfall mit der vierten Potenz des Streuwinkels nach sich zieht und nicht strukturabhängig ist. Es ist vorgeschlagen und bereits schon einige Male ausgeführt worden, diesen Faktor durch einen Sektor, der wegen der multiplikativen Verknüpfung mit dem molekularen Streu-

ausdruck während der Aufnahme vor der Platte rotieren muß, zu kompensieren. Da man dann in die Lage kommt, auch die relativen Intensitätsunterschiede der einzelnen Maxima und auch anderer dazwischengeschalteter Punkte mit zur Auswertung heranzuziehen, andererseits aber die theoretischen Streukurven mit ihren Ordinaten oft sehr empfindlich auf kleinere Veränderungen der Modelle reagieren, ist mit der allgemeinen Einführung des Sektorverfahrens eine Steigerung der Genauigkeit zu erwarten. Sie betrug bei Anwendung des alten Verfahrens bei nicht zu großen Molekülen zwischen 0,02 und 0,05 Å¹⁰⁾. Mit dem Sektorverfahren¹¹⁾ dürfte nicht nur diese Genauigkeit größer werden, sondern auch der Kreis der zu vermessenden Moleküle, weil auch eine bisher notwendige Einschränkung auf Moleküle mit Atomen von nicht allzusehr voneinander abweichenden Ordnungszahlen gemildert wird.

D. Beischer, Straßburg: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Strukturermittlung kolloider Systeme.*

Es wird ein ausführlicher Überblick des heutigen Standes der Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie gegeben. Einige der neueren Ergebnisse des Vortrags seien hier herausgegriffen. Die Methode ist vor allem für das Studium kolloider Strukturen geeignet. Im Übergangsgebiet der Molekülkolloide können direkte Vergleiche mit den Methoden der Strukturforschung vorgenommen werden. Das Auflösungsvermögen der besten elektrostatisch arbeitenden Instrumente liegt bei 80 Å, während mit magnetisch arbeitenden Linsen derzeit Objektteile getrennt beobachtet werden können, die 22 Å von einander entfernt sind. Bezüglich der zulässigen Dicke läßt sich als grobe Handregel angeben, daß ein Präparat nicht dicker sein soll als der Abstand der feinsten Einzelheiten, die noch aufgelöst werden sollen. Natürlich kann man um so größere Dicken durchdringen, je höher die Beschleunigung ist. Man verwendet daher in letzter Zeit Spannungen bis 220 kV. Mit der größeren Durchdringungsfähigkeit ist allerdings ein Verlust von Feinheiten bei sehr dünnen Objekten verbunden. Wenn die Gefahr einer Schädigung durch die Bestrahlung besteht, so ist das Abschattungsverfahren zu empfehlen.

Zum Vergleich mit anderen Methoden der Teilchengrößenbestimmung ist grundsätzlich zu sagen: Mit dem Ultramikroskop konnte bei Goldsolen gute Übereinstimmung erzielt werden. Die Messung der Breite von Röntgenlinien kann jedoch zu kleineren Werten führen, weil sie auf Primärteilchen anspricht, während das Elektronenmikroskop zwischen diesen und zusammengesetzten Teilchen nicht immer zu unterscheiden vermag. Von einem heizbaren Objektträger für die Erhitzung bis 2000° unter gleichzeitiger Beobachtung wird berichtet, ferner über eine Objektreaktionskammer, um chemische Reaktionen von Einzelteilchen mit Gasen unmittelbar im Mikroskop zu beobachten. Während die Größenbestimmung von kugelförmigen und stäbchenförmigen Teilchen im Prinzip glatt geht, macht die Dickenbestimmung plättchenförmiger Teilchen erhebliche Schwierigkeiten. Die stereophotogrammetrische Ausmessung liefert namentlich bei dicken Teilchen gute Ergebnisse. Die übermikroskopische Sichtbarmachung von Oberflächenstrukturen erfolgt durch das Abdruckverfahren. Es besteht darin, daß die Oberfläche mit einem dünnen Film überzogen wird, der nach Ablösung untersucht wird und als Negativ Aufschluß über die Beschaffenheit der Oberfläche gibt. Es werden die Grundlage und Methoden zur Untersuchung kolloider Aggregate (zum Unterschied von den oben behandelten Einzelteilchen) besprochen: Die Aufteilungsverfahren, die verschiedenen Möglichkeiten in der Zusammenlagerung von kugel-, stäbchen- und plättchenförmigen Teilchen, wie sie an realen Objekten bisher beobachtet wurden.

Für jene Fälle, wo neben der äußeren Form auch der Gitterbau der Präparate interessiert, bietet das Elektronenmikroskop die Möglichkeit, durch geringe apparative Änderungen auch Elektronenbeugungsdiagramme aufzunehmen.

Aussprache: Schramm: Die Schwierigkeit bei der Untersuchung biologischer Objekte besteht wohl weniger in der Veränderung durch den Elektronendurchgang als vielmehr in der Anwendung des Vakuums, welchem die Objekte notwendig ausgesetzt werden müssen. Hat man ein Objekt, welchem Vakuum nicht schadet, z. B. Bakteriensporen, so bleibt, wie Freksa zeigte, die Keimfähigkeit trotz vorhergehender Abbildung im Elektronenmikroskop erhalten. — Thießen: Verschiedene Fehlerquellen müssen milder beurteilt werden im Hinblick auf den Umstand, daß auch in der gewöhnlichen Mikroskopie die Zuordnung von Objekt und Wirklichkeit nicht immer eindeutig ist, nur haben wir uns in diesem Falle schon an die Tatsache der verschiedenen Abbildungsfehler gewöhnt. Eine Erhöhung der Spannung wirkt schonend, einfach weil die Elektronen dann zu einem viel kleineren Anteil absorbiert werden. Vor den anderen Methoden zeichnet sich das Elektronenmikroskop qualitativ dadurch aus, daß es uns ermöglicht, die Topochemie submikroskopischer Bereiche zu studieren, z. B. können auf einem Kaolin- oder Glimmerkristall aktive und inaktive Stellen unterschieden werden. — Scheibe: Die verschiedene Absorbierbarkeit verschieden rascher Elektronen dürfte mit Energiestufen zusammenhängen, ein Umstand, dem

⁹⁾ K. W. F. Kohlrusch, Österr. Chemiker-Ztg. 45, 169 [1942].

¹⁰⁾ Über einige Ergebnisse vgl. diese Ztschr. 53, 510 [1940] und 54, 450 [1941].

¹¹⁾ Physik. Z. 40, 66, 404 [1939].

in diesem Zusammenhang noch kaum Beachtung geschenkt wurde. — Von E. Müller wird die Möglichkeit erwogen, Kunststoff-folien zur Schonung der Eiweißstoffe zu verwenden und Aufladungen durch radioaktive Strahlung zu beseitigen. — Nach Beischer genügt für letzteren Zweck schon das Einblasen von etwas Luft. — Kern weist auf eine Notiz hin, nach der Moleküle von 10 Å Dicke von amerikanischen Forschern abgebildet worden sein sollen. — Beischer hält das grundsätzlich für nicht ganz ausgeschlossen, wenn die Seitenketten entsprechend belastet sind. — Kiessig weist auf Fälle hin, in denen sich die Aussagen der Röntgenographie mit denen des Elektronenmikroskops über-lappen. So bei der Bestimmung der Dicke von Viruspartikeln durch die *Bernal*-Schule, der Feststellung, daß Myosin-Fasern parallel zur Faserachse verlaufende Netzebenenabstände auf-weisen, die der Größenordnung der elektronenmikroskopisch fest-gestellten Dicke der Einzelfäden entsprechen (*Kratky, Sekora und Weber*), dem Befund des Diskussionsredners mit *K. Hess* bei Poly-amiden, die temperaturabhängige Netzebenenabstände in der Größenordnung von 100 Å aufweisen und die als Kristallitgrößen zu deuten sind, in Übereinstimmung mit den elektronenmikro-skopischen Befunden von *Ardenne* und *Schiebold*¹³⁾.

G. Briegleb, Würzburg: Zur Theorie der Wasserstoff-Bindung.

Eine endgültige und detaillierte Vorstellung über die Natur der Wasserstoff-Bindung (W.-B.) kann heute noch nicht gegeben werden, dazu muß das experimentelle Erfahrungsmaterial noch wesentlich erweitert werden.

Man faßt die Bindung $X-H$ als aus X^- und H^+ zusammen-gesetzt auf. Das Proton dringt in die Elektronenhülle von X^- ein. Der Abstand $X \dots X$ in einer W.-B. $X-H \dots X$ ist dann etwas kleiner als der doppelte Ionen-Radius von X^- , was tatsächlich recht gut zutrifft.

In einer inner- bzw. zwischenmolekularen W.-B. $X-H \dots X-H$ (z. B. $F-H \dots F$) oder $X-H \dots Y$ (z. B. $Cl-H \dots O <$) oder $X-H \dots X-Z$ (z. B. $OH \dots O = C <$) wird das Proton vom linken X etwas zum rechten Partner hinübergezogen. Die Bindungs-Energie der linken Bindung $X-H$ wird verkleinert, der Gleichgewichts-Abstand $X-H$ vergrößert, was spektroskopisch in einer Abnahme der charakteristischen Valenz-Schwingungs-Frequenz zum Ausdruck kommt. Der Grad der Bindungs-Auf-weitung und die zur Aufweitung der Bindung erforderliche Energie sind aus spektroskopischen Daten abzuschätzen. Damit es zu einer stabilen Bindung kommt, muß die Energie zur Bindungs-Auf-weitung genügend überkompensiert werden durch die Anziehungs-energie beim Zusammentritt der hinsichtlich ihres Bindungs-zustandes veränderten Bindung zu einer W.-B.

Die Anziehungs-Energie setzt sich zusammen aus einem mit einfachen klassischen Vorstellungen vorläufig nicht beschreibbaren nichtklassischen Energie-Effekt, dem zu geringeren Anteil die klassische Dipol-Dipol-Anziehung überlagert ist. Die Dipol-Dipol-Energie muß genügend hohe Beträge haben, um die zum Zustande-kommen eines nichtklassischen Wechselwirkungs-Effektes not-wendige geometrische Anordnung der Temperatur-Energie gegen-über zu stabilisieren. Deshalb wird ausnahmslos immer nur dann eine stabile Wechselwirkung beobachtet, wenn die Dipol-Dipol-Energie (einschl. Polarisations-Effekt) genügend hohe Beträge hat, was an einem ausführlichen Erfahrungsmaterial gezeigt werden kann.

Wenn auch über die Natur des nichtklassischen Anteils der Wechselwirkungs-Energie in einer W.-B. noch nichts Näheres gesagt werden kann, so scheint aber in einer Bindung $X-H \dots X$ keinesfalls das Proton eine symmetrische Mittelstellung zu haben, so daß man nicht, wie bisher üblich, von einer Resonanz zwischen energiegleichen Formen bei symmetrischer Mittelstellung des H sprechen kann. Sonderfälle sind Wasserstoff-Bindungen der Art $X-H \dots X^-$ (z. B. FHF^-), in denen das Proton eine weit-gehend symmetrische Stellung haben dürfte.

Weiterhin ist ein Zusammenhang zu erwarten zwischen dem Grad der spektroskopisch beobachtbaren Bindungs-Aufweitung der Bindung $X-H$ in einer W.-B. $X-H \dots X$ und der Protonen-affinität von X^- und X .

Dieser Gesichtspunkt spielt bei allen organischen und an-organischen Protonen-Austausch-Reaktionen eine Rolle, was vor allem auch im Zusammenhang mit der Säure- und Basenfunktion gezeigt werden kann.

R. Brill, Darmstadt: Experimenteller Nachweis von Wasserstoff-Bindungen.

Außer einer ganzen Reihe von Indicien, die auf das Vor-handensein von Wasserstoff-Bindungen hinweisen, eignen sich für den experimentellen Nachweis die Ultrarot-Absorption bzw. das Raman-Spektrum und die Bestimmung der Gitterstruktur. Im Ultrarot-Spektrum bemerkt man beim Vorhandensein von Wasserstoff-Bindung eine Verschiebung der $X-H$ -Bande (wobei X N, C oder F bedeutet) zu längeren Wellen hin, die i. allg. mit einer starken Verbreiterung der Bande verknüpft ist. Eine schwache Verschiebung wird bereits durch *van der Waals*-Kräfte ver-ursacht, eine stärkere Verschiebung ist als Wasserstoff-Bindung

anzusprechen. In manchen Fällen findet man auch für die Dimeren und die Polymeren verschiedene Absorptionsmaxima, so z. B. beim Benzylalkohol¹⁴⁾. Der Grad der Bandenverschiebung scheint der Bindungsfestigkeit parallel zu gehen.

Röntgenographisch läßt sich die Wasserstoff-Bindung durch genaue Vermessung der Atomabstände nachweisen. Das vor-handene Erfahrungsmaterial liefert die Kenntnis der Wirkungs-bereiche der Atome in Abhängigkeit vom Bindungszustand, so daß man aus dem Atomabstand schließen kann, ob Atome chemisch miteinander verbunden sind oder nicht. Auch über die Stärke der Bindung lassen sich Aussagen machen. Beim Vorliegen von Wasser-stoff-Bindung findet man eine geringe Herabsetzung der Atom-abstände gegenüber dem bindungsfreien Zustand. Zwei Sauer-stoff-Atome, die durch eine Wasserstoff-Brücke verbunden sind, nähern sich bis auf etwa 2,5 Å, während der normale Abstand un-verbundener Sauerstoff-Atome etwa 3 Å beträgt. Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium verursacht eine geringe Vergrößerung dieses Abstandes wegen der geringeren Nullpunktsenergie des Deuteriums. Eine Reihe von Beispielen wird angegeben¹⁵⁾ und auf den Einfluß der H-Bindung auf die Elektronenverteilung hin-gewiesen¹⁵⁾.

H. A. Stuart, Dresden: Modellversuche an Fadenmolekülen.

Um zu einem Verständnis des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und makrophysikalischen Eigenschaften von Stoffen mit Fadenmolekülen zu kommen, werden Modellversuche durchgeführt, indem in einer Schüttelapparatur Glasketten für sich allein (als „freie“ Fadenmoleküle), umgeben von Gasperlen (in einem „indifferenten“ Lösungsmittel) und bei Anwendung von Klebkräften zwischen Kette und umgebenden Kugeln („Sol-vatation“) hinsichtlich ihrer Gestalt, zeitlicher Änderung der-selben und Zusammenlagerung untersucht worden, u. zw. bei verschiedenen Packungsdichten. Die Vorgänge werden in einem Film festgehalten.

In den beiden ersten Fällen (freie Moleküle und indifferentes Lösungsmittel) beobachtet man im Film mehr oder weniger statistisch verknäuelte Gestalten, entsprechend dem Verhalten, wie es in diesen Fällen tatsächlich angenommen werden muß. Natürlich kann die freie Drehbarkeit in Wahrheit durch kräfte-mäßige Wechselwirkung zwischen den Atomen ein und desselben Moleküls stark eingeschränkt sein, indem verschiedene durch Rotation um die Valenzen ineinander überführbare Lagen durch eine größere Energiemulde voneinander getrennt sind, so daß die Lebensdauer der einzelnen Formen beträchtlich ist. Wenn so auch eine Kette „kurzzeitig“ starr wird, so bleibt die Form, wenn man lange Zeiten in Betracht zieht, statistisch wechselnd.

Die „Solvatation“ bewirkt im Modellversuch eine beträcht-liche Verringerung der Verknäuelung, in Übereinstimmung mit den bei wirklichen Molekülen zu erwartenden Verhältnissen. Der Grenzfall eines völlig gestreckten Moleküls ist in der Natur bisher nicht aufgefunden worden. Er wäre daran zu erkennen, daß eine quadratische Abhängigkeit der spezifischen Viskosität vom Poly-merisationsgrad vorliegt. In Wahrheit bewährt sich aber die *Staudingersche* Viskositätsgleichung als ein immer wieder be-stätigtes Näherungsgesetz. Bezüglich der Beweglichkeit sind viel-mehr alle Übergänge zwischen der bindfadenweichen und der mehr oder weniger beweglichen, kurzzeitig starren Form möglich. Eine Stütze dieser Auffassung liefert eine hydrodynamische Theorie von *Huggins*, der für eine starre, unregelmäßige Molekül-form die *Staudingersche* Beziehung erhält.

Das Studium des Einflusses wachsender Konzentration im Modellversuch zeigt eine immer stärkere Ausbildung von paralleli-sierten Bereichen, derart, daß schließlich ein Zustand erreicht wird, in welchem ein Konglomerat von Bündeln genau paralleler Molekülteile mit dazwischenliegenden ungeordneten Gebieten vorliegt.

In der Flüssigkeit ist das Molekül als Ganzes fast bewegungs-los geworden, es findet also keine makro-Brownsche Bewegung statt.

Die *Aussprache* wurde mit der zum Vortrag von *G. V. Schulz* gehörigen zusammengelegt; die dort gemachten Bemerkungen beziehen sich z. T. auch auf diesen Vortrag. — *Smekal* schlägt vor, einmal von einem sehr stark verknäuelten Molekül auszu-gehen, um nachzusehen, bis zu welchem Grad es sich entknäuel-t. Die Solvatationseinflüsse hält er in der beschriebenen Weise für schlecht erfaßbar; man sollte besser in zäher Flüssigkeit arbeiten.

G. V. Schulz, Rostock: Viskosität und Konstitution.

In der Einleitung werden die Begriffe chemische und physi-kalische Gestalt eines Moleküls definiert; erstere ist durch die Strukturformel festgelegt, letztere bezeichnet die geometrische Gestalt (Raumerfüllung) unter Berücksichtigung aller durch die freien Drehbarkeiten bedingten Beweglichkeiten.

Die Viskosität der Gase wird durch Wiedergabe bekannter Zusammenhänge (*Maxwell, Sutherland*) behandelt. Hervor-gehoben sei, daß die Viskosität, im Gegensatz zu den gewohnten Verhältnissen bei Flüssigkeiten, mit steigender Temperatur zu-nimmt. Interessant ist der Hinweis auf eine Untersuchung von

¹³⁾ *Fox u. Martin*, Trans. Faraday Soc. **36**, 897 [1940].

¹⁴⁾ Vgl. dazu a. *H. Kunz*, diese Ztschr. **52**, 436 [1939], sowie *Hoyer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 [1943].

¹⁵⁾ Vgl. *Brill, Hermann, Peters*, Naturwiss. **27**, 677 [1939]; Ann. Physik **42**, 357 [1943].

Melaven und Mack, die versuchen, die physikalische Gestalt kettenförmiger Moleküle (Oktan, Nonan) im Dampfzustand festzustellen, und zur Vorstellung einer lockeren Schneckenlinie kommen.

Die wichtigsten Ansätze für die Behandlung der Viskosität reiner Flüssigkeiten werden gebracht. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Zusammenhänge mit Größe und Form des Moleküls bisher viel zu unübersichtlich sind, als daß diese Merkmale durch Viskositätsmessungen annähernd bestimmt werden könnten.

Viel größere praktische Bedeutung hat die Viskosität von Lösungen erlangt. Es wird ein Überblick der bekannten Ergebnisse hinsichtlich der Abhängigkeit der Viskosität vom Lösungsmittel, der Temperatur, der Konzentration und dem Geschwindigkeitsgefälle gebracht. Wenn diese Einflüsse erfaßt und abgetrennt werden, kann versucht werden, zu dem im vorliegenden eigentlich interessanten Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekülbau (physikalischer Gestalt) vorzudringen. Die theoretische Grundlage bilden hydrodynamische Berechnungen, die für Kugeln (*Einstein*), Ellipsoide (*Eisenschütz*, *Peterlin*), Kreiszylinder (*Burgers*), Stäbe aus linear angeordneten Kugeln (*W. Kuhn*), flache Scheibchen (*Peterlin*) den Zusammenhang zwischen Teilchenform und zu erwartenden Viskositätsseigenschaften liefern. Es wird dabei das Lösungsmittel als Kontinuum betrachtet, in welches die gelösten Moleküle in solcher Weise eingebettet sind, daß bei der Strömung keine Gleitung an der Teilchenoberfläche stattfindet. Die experimentelle Prüfung der *Einstein*schen Beziehung (kugelförmige Teilchen) erfolgte durch Modellversuche an Gummigutt-Tröpfchen, Pilzsporen u. a., sowie an Lösungen von globular gebauten Molekülen bekannter Konstitution. Sie führte zu befriedigenden Ergebnissen und konnte die Anwendbarkeit der hydrodynamischen Rechnungen selbst für den Fall dartun, daß die Dimension der Teilchen nur ein kleines Vielfaches der Dimension der Lösungsmittelmoleküle ist.

Eingehend wird die Anwendung der Ansätze auf Protein-Lösungen erörtert. In vielen Fällen ist die Viskosität hier höher, als bei kugelförmigen Molekülen zu erwarten wäre. *Polson* schließt daraus auf eine langgestreckte Gestalt. Er kontrolliert das gefundene Achsenverhältnis durch den Vergleich der experimentell gemessenen Sedimentationskonstanten mit der aus dem bekannten Molekulargewicht unter der Annahme einer kugelförmigen Gestalt berechneten. Zwischen beiden Berechnungsweisen ist Übereinstimmung zu erzielen, wenn man ein Eigenvolumen der Teilchen annimmt, welches um den Faktor 1,6 größer ist, als sich aus dem partiellen spezifischen Volumen ergibt. *Polson* erklärt diese Unstimmigkeit mit dem Auftreten einer starken Solvation. *Burgers* erhebt Bedenken gegen diese Überlegungen. Er berechnet aus dem mittels Ultrazentrifuge bestimmten Molekulargewicht und der Viskosität eine Sedimentationskonstante, die er mit der gemessenen vergleicht. Die Diskussion der Ergebnisse führt zur Ablehnung der *Polson*schen Betrachtungsweise. Er gelangt vielmehr zur Auffassung, daß bestimmte, anders geartete Körper die richtigen Reibungsdaten liefern, so z. B. 8 miteinander verbundene Kugeln, die an den Ecken eines Würfels sitzen. Vortr. kommt schließlich zum Ergebnis, daß offenbar die Viskositätsdaten allein nicht ausreichen, die Gestalt der Eiweißmoleküle zu bestimmen, vielmehr eine intensive Zusammenarbeit mit anderen Methoden erforderlich ist (Ultrazentrifuge, Strömungsdoppelbrechung, Übermikroskopie).

Dann werden die vor allem aus den Arbeiten der *Staudinger*-schen Schule bekannten Zusammenhänge zwischen Viskosität und Molekulargewicht bei Kettenmolekülen zusammenfassend dargestellt. Die Mitverwertung des Übergangsgebiets zwischen Nieder- und Hochpolymeren läßt erkennen, daß die *Staudinger*sche Beziehung ein Grenzesetz für genügend lange Moleküle darstellt. Neben Stoffen, welche die Beziehung bis zu den höchsten gemessenen Molekulargewichten erfüllen, gibt es solche, wo offensichtlich große Abweichungen im Sinne eines zu schwachen Anstieges der Viskosität mit dem Molekulargewicht vorliegen. In jenen Fällen, in denen die Beziehung stimmt, hat man im Sinne der hydrodynamischen Betrachtung eine gewisse Beweglichkeit und Abweichung von der gestreckten Gestalt der Kette anzunehmen: Übergang der verschiedenen mehr oder weniger verknäuelten Formen ineinander, wobei eine bestimmte Form verhältnismäßig lange Zeit bestehen kann. Das Problem ist heute, wie stark die Moleküle in Lösungen deformiert und deformierbar sind. Die Viskosität allein kann diese Frage nicht klären.

Die Polymolekularität und ihre Bestimmung durch Kombination von osmotischen und viscosimetrischen Messungen wird besprochen. Ihre Verfolgung bei Abbauprozessen bietet die Möglichkeit, zwischen regellosem Zerschlagen der Kette und dem Vorhandensein bevorzugt aufspaltbarer, periodisch in der Kette verteilter Bindungen zu unterscheiden.

Aussprache: *Staudinger* empfiehlt, zunächst die Fadenmoleküle zu erforschen, die gegenüber den Eiweißstoffen den Vorteil haben, daß sie chemisch wohl definiert sind. — *Kratky* wendet ein, daß der physikalische Gesichtspunkt mehr zur Untersuchung der Eiweißstoffe drängt, die 1. homodisperse Lösung besitzen und 2. aller Wahrscheinlichkeit nach eine zeitlich unveränderliche Gestalt haben; woran *Staudinger* die Bemerkung schließt, daß er in erster Linie an die in übersichtlicher Synthese

hergestellten Fadenmoleküle denkt, bei welchen auch die Bedingung der Homodispersität erfüllt ist. — *Kratky* weist weiter darauf hin, daß aus Untersuchungen der *Bernal*schen Schule über die Kristallstruktur von Eiweißstoffen in bestimmten Fällen die ungefähre Molekülform angegeben werden kann; z. B. ergibt sich beim Insulin ein von der Kugel nicht sehr abweichender abgeplatteter Körper. Im Zusammenhang mit solcher Feststellung kann man aus der besprochenen Gegenüberstellung gemessener und aus dem bekannten Molekulargewicht unter der Annahme kugelförmiger Gestalt berechneter Sedimentationskonstanten die Effekte der Solvation und der Teilchenform trennen und gewinnt einen Überblick, in welchem Ausmaß Solvationseffekte eine Rolle spielen können. — Es ist noch zu erwähnen, daß auch das Studium der Kleinwinkelstreuung an Eiweißlösungen zu Aussagen über die Form des Moleküls führt. — *Freudenberg* erwähnt eine neue Arbeit *Svedbergs* über Cellulose-Lösungen, in der mit der Ultrazentrifuge Kettenlängen gefunden wurden, die ein Vielfaches der nach *Staudinger* berechneten darstellen, wohingegen das Achsenverhältnis viel kleiner herauskommt, als sich bei gestreckten Molekülen ergibt. — *Staudinger* möchte diesen, nur aus einem Vortragsbericht stammenden Angaben noch keine Bedeutung beimessen, da inzwischen die ausführliche Arbeit von *Mosimann*, einem Mitarbeiter von *Svedberg*, erschienen ist, in welcher diese großen Diskrepanzen nicht mehr vorkommen. — *Philippoff* nimmt ausführlich zur hydrodynamischen Theorie starrer Ellipsoide Stellung. Man kann zusammenfassend sagen, daß von den Voraussagen der Theorie hinsichtlich der Strömungsdoppelbrechung, Strukturviskosität und Abhängigkeit der Viskosität vom Teilchengewicht ein Teil zutrifft und ein Teil nicht. Ein abschließendes Urteil über die Anwendbarkeit der theoretischen Ansätze ist also noch nicht zu geben. — Nach *Thießen* ist die Viskositätsmessung sicher eine bestechende und leistungsfähige Methode, wenn man auf unabhängigem Wege die Gestalt des Moleküls sichern kann. Ansätze zu solchen Arbeiten sind vorhanden.

K. E. Stumpf, Greifswald: *Die Methoden der Diffusion und Dialyse als Mittel zur Untersuchung des Zustandes gelöster Stoffe.*

Zur Untersuchung des molekularen Zustandes gelöster Stoffe ist in zahlreichen Arbeiten die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit herangezogen worden. Diese ist eine Funktion der Größe der in Lösung befindlichen Teilchen, aus ihrer Messung lassen sich also Rückschlüsse auf das Molekulargewicht bzw. die Bildung aggregierter, solvatisierter oder komplexer Moleküle ziehen, wenn folgende drei Voraussetzungen gegeben sind:

1. Der allgemeine Verlauf der Diffusion in Abhängigkeit von der für den jeweils untersuchten Stoff in einem Lösungsmittel charakteristischen Diffusionsgeschwindigkeit muß bekannt sein.
2. Es müssen Methoden zur Verfügung stehen, die aus dem Verlauf der Diffusion diese Stoffkonstante, die Diffusionskonstante, zu bestimmen gestatten.
3. Die Beziehung zwischen der Diffusionskonstanten und der Teilchengröße muß bekannt sein.

Die erste dieser Bedingungen ist praktisch erfüllt, da man stets in so verdünnten Lösungen arbeiten kann, daß das *Ficks*sche Diffusionsgesetz, das nur als Grenzesetz für verdünnte Lösungen gültig ist, anwendbar ist. Ein allgemeines, auch auf die Diffusion konzentrierter Lösungen anwendbares Diffusionsgesetz fehlt bisher.

Von den Methoden zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit ist die von *Ohlm* eingeführte noch immer die allgemeinst anwendbare und zuverlässigste. Zur Abkürzung der Versuchsdauer sind zahlreiche, für spezielle Fälle geeignete Mikromethoden mit kleinerem Diffusionsweg entwickelt worden. Einen prinzipiell neuen Weg schlagen die Verfahren ein, bei denen die freie Diffusion durch die Diffusion innerhalb der Poren einer Membran, also durch Dialyse, ersetzt wird. Die Methode von *Northrop* u. *Anson*, die mit einer Glasfilterfritte als Membran arbeitet, liefert aber, wie auch von verschiedenen Seiten im Laufe der Diskussion zum Ausdruck gebracht wurde, keine zuverlässigen Ergebnisse. Der Grund ist in den nicht einwandfrei definierten und daher nicht streng reproduzierbaren Versuchsbedingungen zu suchen. Die Dialysemethode nach *Brintzinger*¹⁶⁾, die feinporeige Cellophan-Membranen verwendet, liefert dagegen unter gleichen Versuchsbedingungen streng reproduzierbare Dialysenkoeffizienten. Im Gegensatz zu *Brintzinger*, der auf die gute Übereinstimmung der so bestimmten Größe und Zusammensetzung vor allem komplexer Ionen mit auf anderem Wege erhaltenen Ergebnissen hinwies, wurde betont, daß nicht diese Übereinstimmung, sondern allein die völlige Proportionalität zwischen direkt bestimmten Diffusionskonstanten und Dialysenkoeffizienten über die Auswertbarkeit der letzteren entscheidet. Diese Proportionalität ist aber nach den Untersuchungen von *Jander* u. *Spandau*¹⁷⁾ bei den von *Brintzinger* benutzten feinporeigen Cellophan- und Cuprophane-Membranen nicht vorhanden. Der Quotient aus Dialysenkoeffizient und Diffusionskonstante nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab, die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membranporen wird also mit steigender Teilchengröße immer mehr behindert. Aber auch die Diffusion der Elementarionen durch die Membran

¹⁶⁾ H. u. W. *Brintzinger*, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 83 [1931].

¹⁷⁾ Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 325 [1939]; **187**, 18 [1940].

wird bereits behindert, wahrscheinlich durch vorübergehende Adsorption an den Porenwandungen. Hierfür spricht, wie Remy mitteilte, auch die Beobachtung, daß zur Bestimmung der Hydratation der Ionen aus dem Wassertransport bei der elektrolytischen Überführung die von Brintzinger benutzten Membranen unbrauchbar sind, da durch sie kein Wasser transportiert wird, die Ionen also ohne Hydrat-Hülle durch sie hindurchwandern. Infolge der Wechselwirkung mit der Membran verlieren sie offenbar vorübergehend ihre Hydrat-Hülle. Diese Störungen treten bei der von Jander u. Spandau vorgeschlagenen Verwendung weitporiger Cellafilter zu Dialysmessungen nicht auf, hier ist auch bei Molekülen bis zu einem Molekulargewicht von mindestens 5000 weitgehende Proportionalität zwischen Dialyskoeffizienten und Diffusionskonstanten vorhanden. Dies ist unbedingt erforderlich, wenn Dialysmessungen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten oder einer ihr proportionalen Größe herangezogen werden. Die von Brintzinger hiergegen angeführten Untersuchungsergebnisse von v. Küss¹⁸⁾, nach denen bei Verwendung von Cellafiltern sich für eine Reihe von Ionen Dialyskoeffizienten ergeben, die nicht den entsprechenden Diffusionskonstanten proportional sind, beruhen nach Untersuchungen von Spandau¹⁹⁾ wahrscheinlich auf Versuchsfehlern.

Eine allgemein gültige quantitative Beziehung zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der Teilchengröße wurde bisher nicht gefunden. Von gaskinetischen Betrachtungen ausgehend — also allein unter Berücksichtigung der Masse der diffundierenden Teilchen — gelangt man zu einer Veranschaulichung der bekannten empirischen Beziehung, nach der das Produkt aus der Diffusionskonstanten und der Wurzel aus dem Molekulargewicht annähernd konstant ist. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Teilchen hauptsächlich von den zwischen den Molekülen der Lösung wirksamen Kräften abhängt, in erster Näherung also der inneren Reibung des Lösungsmittels proportional ist. Die verschieden starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes einerseits und den Lösungsmittelmolekülen andererseits kommt dann in dem jeweils verschiedenen Wert der Konstanten für verschiedene Stoffklassen, insbes. bei den Elementarionen, zum Ausdruck. Im Gegensatz zu der von Brintzinger vertretenen, die strenge Gültigkeit der D/\sqrt{M} -Beziehung voraussetzenden Auswertung der Dialysergebnisse wird man also diese Beziehung zur genauen Bestimmung der Ionenradien, etwa der Hydratation der Ionen, nur mit äußerster Vorsicht in Fällen, in denen eine gleiche Wechselwirkung zwischen den miteinander verglichenen Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels vorausgesetzt werden kann, anwenden dürfen.

Geht man von dem Stokes'schen Reibungswiderstand, den kugelförmige Teilchen in einem homogenen Medium erfahren, aus — berücksichtigt man also nur das Volumen der Teilchen —, so gelangt man zu einer Beziehung, nach der das Produkt aus der Diffusionskonstanten und dem Teilchenradius konstant ist. Voraussetzung ist, daß es sich um kugelförmige, hochmolekulare Teilchen, z. B. Eiweißmoleküle, handelt. Hier haben sich aus der gemessenen Diffusionsgeschwindigkeit Molekulargewichte ergeben, die mit auf anderem Wege gewonnenen Ergebnissen übereinstimmen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der Einfluß, den die verschiedenen Faktoren, wie Teilchengewicht, -größe und -gestalt sowie die verschiedene Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, auf die Diffusionsgeschwindigkeit sich noch nicht so weit quantitativ erfassen läßt, daß allein aus der Messung der letzteren sich genaue Angaben über den Aufbau der diffundierenden Teilchen machen lassen. Man wird daher die Messung der Diffusions- und gegebenenfalls auch der Dialysengeschwindigkeit vor allem verwenden, um Vorgänge, die sich in Lösungen abspielen und mit einer Änderung der Teilchengröße verbunden sind, festzustellen und zu untersuchen. Zur einwandfreien Identifizierung der entstehenden Moleküle bzw. Komplexe müssen dann noch andere Methoden herangezogen werden. In dieser Weise angewendet hat sich vor allem die Methode der freien Diffusion als äußerst fruchtbar erwiesen, wie die zahlreichen Untersuchungen von Jander u. Mitarb.²⁰⁾ an anorganischen Polysäuren und Polybasen gezeigt haben.

Klemm, Danzig: *Magnetismus und Konstitution anorganischer Verbindungen.*

Über diese Frage ist in dieser Zeitschrift schon des öfteren berichtet worden²¹⁾. Die zurzeit im Vordergrund stehenden Probleme sind die folgenden:

1. Für Ionen, Moleküle usw. ohne magnetisches Moment gibt eine Untersuchung des Diamagnetismus Aufschlüsse über die Veränderung der Größe der Ionenwolke in der Verbindung gegenüber dem gasförmigen Zustand. Derartige Messungen dürften insbesondere in Vereinigung mit Refraktionsmessungen und Volumenbetrachtungen wertvolle Aufschlüsse allgemeiner Art liefern.
2. Für Ionen usw. mit magnetischem Moment ist der Magnetismus ein wertvolles Hilfsmittel zur Wertigkeitsbestimmung, das besonders dann mit Vorteil anzuwenden ist, wenn die Träger des

magnetischen Momentes in ihrem magnetischen Verhalten durch die Nachbarn nicht wesentlich gestört werden, was in vielen Fällen der Fall ist.

3. Vielfach treten jedoch Wechselwirkungen auf, die das magnetische Verhalten verändern. Hier kann man wiederum aus dem magnetischen Verhalten auf die Art und Größe solcher Wechselwirkungen schließen. Dies spielt insbesondere eine Rolle:
 - a) bei Komplexverbindungen der Übergangselemente (Unterscheidung von normalen und Durchdringungskomplexen). Besonders interessant sind die Übergänge zwischen diesen beiden Grenztypen.
 - b) Bei Koordinationsgittern der Übergangselemente sind Atombindungen zwischen den positiven Ionen, die sich über das ganze Gitter erstrecken, von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis dieser Verbindungen überhaupt.
4. Besonders stark werden derartige Wechselwirkungen in den Metallen und intermetallischen Verbindungen, deren magnetische Untersuchung bisher noch in den Anfängen steckt und intensiv gefördert werden sollte, da hier wertvolle Ergebnisse für den feineren Aufbau der metallischen Stoffe und intermetallischen Verbindungen zu erwarten sind.

In der *Aussprache* wies Weitz, Gießen, darauf hin, daß sich Durchdringungskomplexe im allgemeinen durch geringe Bildungsgeschwindigkeit auszeichnen. — Knappwost, Karlsruhe, betonte, daß man durch geeignete Form der Polschuhe die Elimination ferromagnetischer Verunreinigungen besser durchführen kann als früher. Er wies ferner auf ein von ihm entwickeltes Verfahren zur Messung der magnetischen Anisotropie hin. — v. Auwers, Berlin, schlug vor, den Ausdruck „Meta“-Magnetismus zu vermeiden, da diese Bezeichnung für die verschiedensten Erscheinungen gebraucht würde und daher nicht eindeutig sei. Ferner wies er darauf hin, daß für die Wechselwirkung der d-Elektronen der Übergangselemente nach den Untersuchungen der französischen Schule ein ähnliches Schalenprinzip zu gelten schiene, wie es für den Atombau als Pauli-Prinzip bekannt ist. Schließlich sei für das Auftreten des Ferromagnetismus nicht nur die Größe des Abstandes von Bedeutung; Mangan-Stickstoff z. B. ist nicht nur deshalb ferromagnetisch, weil die Mn-Mn-Abstände größer sind als im Mangan selbst; vielmehr spielt auch der Stickstoff eine Rolle; der Ferromagnetismus verliert sich nämlich, wenn der Stickstoff unter Bedingungen entfernt wird, bei denen sich die Abstandsverhältnisse nicht ändern.

Eugen Müller, Frankfurt a. M.²²⁾: *Magnetismus und Konstitution organischer Verbindungen.*

I. Diamagnetische Verbindungen.

Einige interessante Anwendungen des diamagnetischen Verhaltens organischer Stoffe sind in den letzten Jahren bekannt geworden: an geeigneten Verbindungen läßt sich der Nachweis von inter- und intramolekularen Wasserstoff-Brücken erbringen, am cis- und trans-Dekalin ist wohl erstmalig ein Unterschied der Suszeptibilitäten, von der cis-trans-Isomerie der betreffenden Stoffe herstammend, festgestellt worden, und schließlich ist auf magnetischem Wege die Polymerisation z. B. von Rhodan oder von Styrol näher untersucht worden. Die magnetische Untersuchung der Polymerisation des Styrols zeigt auffallende Unterschiede der End-Diasuszeptibilität, je nachdem thermisch unter Sauerstoff-Abschluß oder in Sauerstoff-Atmosphäre polymerisiert wurde. Keine magnetischen Unterschiede zeigen phototrope Verbindungen in ihren verschiedenen Farbnuancen.

II. Paramagnetische Verbindungen.

Auf dem Gebiet der Monoradikale ist eine größere Zahl von Trityl-Derivaten zur Bestimmung des Einflusses der Substitution auf den Spaltungsgrad, vor allem von amerikanischen Forschern, untersucht worden. Es erhebt sich hier die Frage, ob die Theorie von E. Hückel über die Radikalbildung mit diesen Versuchen in Übereinstimmung zu bringen ist. Zur weiteren Prüfung dieser Theorie sind vom Votr. und E. Hertel Verbindungen vom Trityl-Typ hergestellt worden, in denen die einzelnen Aryl-Kerne durch nicht oder nur wenig mesomeriefähige Atome miteinander verbunden sind und somit von Anfang an innerhalb einer Ebene mit der erforderlichen Mesomeriemöglichkeit für das „radikalische“ Elektron liegen. Über die magnetischen Ergebnisse wird später näher berichtet. Erwähnenswert ist auf diesem Arbeitsgebiet eine neue magnetometrische Differentialmethode von L. Michaelis, mit deren Hilfe der Paramagnetismus und damit die Radikalstruktur einer Reihe von Merichinonen sichergestellt werden konnte.

Auf dem Gebiet der Biradikale ist die Entwicklung noch in vollem Fluß. Zunächst werden eine allgemeine Theorie des Magnetismus der Biradikale sowie eine Theorie über das Polymerisationsgleichgewicht von Biradikalen erstmalig entwickelt und eine neue Nomenklatur vorgeschlagen. Anschließend werden die bisherigen Versuchsergebnisse kurz besprochen und auf neu dargestellte Verbindungen hingewiesen, deren magnetische Messungen demnächst eingehend veröffentlicht werden. Das zuletzt erörterte Arbeitsgebiet zeigt eindeutig den erfolgreichen Einsatz einer physikalischen Methode zur Aufklärung der Konstitution organischer, durch ihr Verhalten besonders interessanter Verbindungen.

¹⁸⁾ A. v. Küss u. V. Acs, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 190 [1941].

¹⁹⁾ Z. physik. Chem. [1943], im Druck.

²⁰⁾ G. Jander u. E. Dreuss, ebenda Abt. A **190**, 217 [1942]; K. F. Jahr, Naturwiss. **29**, 505, 528 [1941].

²¹⁾ Diese Ztschr. **52**, 493 [1939]; **48**, 617 [1935]; **44**, 250 [1931].

²²⁾ Letzter zusammenfassender Bericht, diese Ztschr. **51**, 657 [1938].