

Aus dem 200-cm<sup>3</sup>-Kolben werden nun zunächst die zur Titration der Ascorbinsäure benötigten Mengen, meist 10 bis 20 cm<sup>3</sup>, herauspipettiert und in 50-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkölbchen gefüllt. Man titriert am besten in gleichmäßigem, künstlichem Tageslicht, um von allen Schwankungen in der optischen Zusammensetzung des natürlichen Tageslichtes und seiner Intensität unabhängig zu sein. Wir gebrauchen eine Blauglas-Stablampe, welche so abgeschirmt ist, daß sie nur eine unter der Bürette befindliche weiße Porzellanplatte beleuchtet. Das Titriergefäß wird also nur durch Reflektion von dieser weißen Unterlage aus illuminiert. Bürette und Beleuchtungseinrichtung befinden sich in einem schwarz ausgeschlagenen Abschirmkasten. *OH*<sup>9)</sup> hat zwecks besserer Feststellung des Farbumschlages ein *Vitaminometer* ausgearbeitet, das von *Hellige* in Freiburg hergestellt wird. Jedoch kann in den meisten Fällen der Farbumschlag hinreichend genau auch mit bloßem Auge gesehen werden. Die Lösung von 2,6-Dichlorphenol-Indophenol<sup>10)</sup> soll nicht zu alt sein, weil sich mit der Zeit braune Zersetzungsprodukte bilden, die die Titration empfindlich stören. Bei fortlaufenden Massenbestimmungen wird man die Lösung jedoch schon frühzeitig verbrauchen. Wir benutzen eine automatische 25-cm<sup>3</sup>-Bürette mit 1/10-cm<sup>3</sup>-Einteilung. Die Bürette sowie das Vorratsgefäß befinden sich ständig in Stickstoff-Atmosphäre. Aus einem Gasometer wird mit Hilfe eines Gummiballes Stickstoff in das Vorratsgefäß der Titrierlösung gepumpt und diese dadurch in die Bürette gedrückt. Der obere Raum der Bürette steht mit dem Gasometer zum Druckausgleich in Verbindung. In die mit der zu titrierenden Flüssigkeit gefüllten Erlenmeyerkölbchen wird ebenfalls mit Hilfe eines dünnen gebogenen Röhrchens Stickstoff eingeleitet. Hierdurch wird einerseits die Luft verdrängt, andererseits eine ständige Durchmischung beider Lösungen erreicht. Wir halten das Entfernen des in der Titrierlösung gelösten Luft-Sauerstoffes sowie die Titration in N<sub>2</sub>-Atmosphäre — neben der Einstellung des zu titrierenden Extraktes auf  $p_{H^+}$  — für die wichtigsten Punkte zur Erreichung eines exakten Umschlagspunktes bei der Titration.

Zur Bestimmung des Gesamtvitamins C werden jeweils 100 cm<sup>3</sup> der Extraktionsflüssigkeit in 200-cm<sup>3</sup>-Meßkolben pipettiert und nunmehr nach dem Vorschlag von *Emmerie* u. *van Eekelen*<sup>10)</sup> 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 125 g Bleiacetat und 500 g Natriumacetat in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 125 g Quecksilberacetat in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser mit Hilfe von automatischen Pipetten zugefügt.

<sup>9)</sup> *M. OH*, diese Ztschr. 51, 537 [1938]; Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1939, 10.  
<sup>10)</sup> Die Lösung von 2,6-Dichlorphenol-Indophenol wird nach den bekannten Vorschriften bereitet und mit n/100-Lösung von Mohrschem Salz eingestellt.  
<sup>11)</sup> *Biochemic. J.* 28, 1151 [1934]; 30, 25 [1936]; *Z. Vitaminforsch.* 8, 150 [1937]; 7, 254 [1938].

Durch das Quecksilberacetat wird Ascorbinsäure neben der bereits vorhandenen Dehydroform zu Dehydro-ascorbinsäure oxydiert, diese wird durch anschließend eingeleitetes H<sub>2</sub>S<sup>11)</sup> vollständig zu Ascorbinsäure reduziert. Nach den genannten Autoren genügt zur Reduktion der Dehydroascorbinsäure eine etwa 12-stündige Einwirkung von H<sub>2</sub>S bei  $p_{H^+}$  2; nach neueren Feststellungen von *Fujita* u. *Ebihara*<sup>12)</sup> soll die Reduktion in saurer Lösung jedoch unvollständig sein.

Die wie oben beschrieben vorbereiteten Kolben werden nun mit Gummistopfen verschlossen, durch deren Bohrung ein gebogenes, bis auf den Boden reichendes Glasrohr geht. Um die H<sub>2</sub>S-Einleitung zu beschleunigen, wurde eine Schüttelmaschine mit hoher Frequenz und kleinem Hub konstruiert. Jeweils 4 Kolben werden auf diese Maschine aufgespannt, die Glasröhrchen mit Gummischläuchen verbunden, die mit dem H<sub>2</sub>S-Kipp in Verbindung stehen und mit dem Einleiten begonnen. Vor Inbetriebnahme der Schüttelmaschine müssen die Gummistopfen nur lose aufgesetzt werden, um die Luft aus den Gefäßen zu verdrängen. Es wird so lange unter Schütteln H<sub>2</sub>S eingeleitet, bis der schwere Sulfid-Niederschlag sich gut absetzt. Nunmehr wird unterbrochen, die Kolben zur Marke mit Wasser aufgefüllt und mit ihren Glasstopfen verschlossen. Man schüttelt gut um und läßt über Nacht stehen.

Am anderen Morgen wird durch ein Faltenfilter filtriert und das völlig klare und meistens auch ungefärbte Filtrat vom H<sub>2</sub>S befreit. Dieser Vorgang dauert erfahrungsgemäß lange. Um ihn wesentlich abzukürzen, gebrauchen wir Jenaer Gaswaschflaschen mit Glasfrittenplatte. Wir füllen jeweils 60—70 cm<sup>3</sup> in eine Waschflasche, verbinden je 6 Waschflaschen auf der Absaugseite, jeweils unter Zwischenschaltung eines Dreiweghahnes mit einer Wasserstrahlpumpe und auf der Einsaugseite direkt mit dem Reduzierventil einer Stickstoff-Bombe. Nachdem die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt wurde, wird die Stickstoff-Bombe vorsichtig geöffnet, so daß ein nicht zu heftiger Gasstrom nachströmt. Um nach beendeter Einleitung auf H<sub>2</sub>S-Freiheit prüfen zu können, wird zunächst die Stickstoff-Bombe stärker aufgedreht, dann das u. U. noch bestehende geringe Vakuum im System durch Öffnen eines Dreiweghahnes nach dem freien Schenkel hin aufgehoben. Nach Schließen der Wasserstrahlpumpe kann dann an den freien Schenkeln der Dreiweghähne mit einem angefeuchteten Bleiacetat-Papier auf Abwesenheit von H<sub>2</sub>S geprüft werden. Die das nunmehr völlig in der hydrierten Stufe vorliegende Vitamin C enthaltende Flüssigkeit wird titriert, wie oben beschrieben.

Eingeg. 22. Mai 1943. [A. 45.]

<sup>11)</sup> *Borsock, Davenport, Jeffreys* u. *Warner*, *J. biol. Chemistry* 117, 237 [1937].  
<sup>12)</sup> *Biochem. Z.* 300, 136 [1939].

## ZUSCHRIFTEN

### Verschiebung und Aufspaltung der SO<sub>4</sub>-Normalfrequenzen in Alkalisulfat-Kristallen und ihre theoretische Deutung.

Von J. Goubeau, R. Heerdt und Klaus Schäfer, Vierjahresplan-Institut für Molekülspektroskopie und Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

Es wurden nach der Kristallpulver-Methode die Ramanlinien des SO<sub>4</sub>-Ions in den wasserfreien Alkalisulfat-Kristallen — einschließlich des Ammonsulfats — gemessen mit dem Ziele der Auffindung der Verschiebung der Einzellinien und der Aufspaltung der entarteten Schwingungen des regulären Tetraeders durch das innere Kristallfeld<sup>1)</sup>. Wie gewöhnlich heben sich die

Knickschwingungen auf den Aufnahmen nur schwach von dem kontinuierlichen Untergrund ab. Ihre Festlegung geschah deshalb durch zahlreiche Einzelaufnahmen und mehrmalige Wiederholung ihrer Auswertung. Dadurch konnte die zentralsymmetrische Schwingung I mit einer Genauigkeit von  $\pm 3$  cm<sup>-1</sup> vermessen werden, während bei den übrigen Linien die Genauigkeit ungefähr  $\pm 10$  cm<sup>-1</sup> beträgt. Weiter gestützt wird der experimentelle Befund dadurch, daß es nachträglich gelang, die gefundene Linienverschiebung und Aufspaltung absolut zu berechnen. Diese

<sup>1)</sup> Einzelne Linien einiger dieser Kristalle waren schon früher von *H. Nisi*, *Proc. physico-math. Soc. Japan* 14, 214 [1932], 15, 463 [1933]; *P. Krishnamurti*, *Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci.* 5, 1, 183, 633 [1930]; *N. Embrikos*, *Z. Physik* 65, 266 [1930] vermessen worden.

Schwingung	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
2 <sub>g</sub>	518 (s)	517 (2)	455 (sss) (495 (s))	465 484	444 446 (s)	457	435 454 (s)	447	435 434 (s)	446	428 442 (sss)	437
3 <sub>g</sub>	722 (s)	656 690 (2)	625 (s)	625 642 (2)	608 623 (s)	620 (2)	601 614 (s)	611 (2)	601 618 (s)	611 (2)	594 615 (ss)	608
1 <sub>g</sub>	1017 (m)	1020	994 (sst)	995	984 (sst)	981	976 (st)	975	975 (st)	975	972 (st)	970
3 <sub>g</sub>	1110 (sss)	1120 1112 (2)	1108 (s)	1111 1107 (2)	1108 (s)	1107 1104 (2)	1105 1102 (s)	1102 (2)	1105 (m)	1105 1102 (2)	1102 (ss)	1108 1100 (2)

Intensitäten: sss = äußerst schwach, ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, (2) doppelt entartet.

Berechnung erfordert außer der Kenntnis der röntgenographisch bestimmten Kristallstruktur die der geometrischen Form der einzelnen Normalbewegungen des  $\text{SO}_4$ -Tetraeders und der zwischen  $\text{O}^{--}$ - und Alkali-Ion wirkenden Abstoßungskräfte, da sich die Wirkungen der elektrostatischen Anziehungskräfte auf die Normalbewegungen bei kugelförmiger Verteilung der elektrischen Ladungen um das  $\text{SO}_4$ -Ion gegenseitig wegheben.

Die Abstoßungskräfte sind seit der Bestimmung der Gitterenergien von Ionenkristallen bekannt, die genaue Form der Normalbewegungen kann vermittelt einer kürzlich entwickelten Methode gewonnen werden, die über die üblichen gruppentheoretisch zu gewinnenden Teilergebnisse hinausführt<sup>3)</sup>. Je größer die Abstoßungskräfte, je kleiner also der Abstand  $\text{O}^{--}$ -Ion—Alkali-Ion, um so kräftiger werden die aus der Gleichgewichtslage gezogenen  $\text{O}^{--}$ -Ionen in diese zurückgeschleudert, d. h. um so höher ist die Normalfrequenz. Die Ergebnisse sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

## Über den Zustand des Erdinnern.

Mit der Frage nach dem Zustand des Erdinnern beschäftigt sich erneut ein Aufsatz von A. Eucken, Göttingen<sup>4)</sup>. Unmittelbaren Anlaß zu der Veröffentlichung boten zwei Untersuchungen von W. Kuhn u. A. Rittmann<sup>5)</sup>, sowie W. Kuhn<sup>6)</sup>, in welchen der Nachweis versucht wird, der Erdkern bestehe, entgegen der sonst allgemein eingebürgerten Auffassung, nicht aus metallischem Eisen, sondern aus komprimierter Solarmaterie, also vorwiegend Wasserstoff. Die Bedenken der genannten Autoren gegen das Vorhandensein eines Eisen-Kerns sind in erster Linie dadurch veranlaßt worden, daß ihnen die Entstehung desselben unmöglich erscheint, da die Solarmaterie, aus der die Erde wahrscheinlich in ihrem ersten Entwicklungsstadium bestand, niemals Gelegenheit gehabt habe, die in ihr enthaltenen sehr großen Wasserstoff-Mengen abzustößen. Weiterhin wird geltend gemacht, daß eine Ausbildung verschiedener Phasen und ihre gegenseitige Trennung vor allem wegen der abnorm hohen Zähigkeit der Materie unter den sehr hohen im Erdinnern herrschenden Drücken undenkbar sei. Im Anschluß hieran wird der Versuch gemacht, zu zeigen, daß die geophysikalischen Beobachtungsergebnisse mit der Annahme eines aus konzentrierter Solarmaterie bestehenden, gegen den Gesteinsmantel nicht scharf abgetrennten Erdkerns mindestens ebenso gut in Einklang zu bringen sei, wie mit der eines Eisen-Kerns.

Die Aufgabe bestand nun darin, zu zeigen, 1. daß die vorliegenden geophysikalischen Beobachtungsergebnisse mit der Annahme eines aus komprimierter Solarmaterie bestehenden Kerns tatsächlich nicht vereinbar sind; 2. daß ein Entwicklungsgang der Erde aus gasförmiger Solarmaterie angebar ist, der die Entstehung eines Eisen-Kerns widerspruchsfrei verstehen läßt.

Zu 1. Es seien hier nur die beiden wesentlichsten, gegen die Hypothese der komprimierten Solarmaterie sprechenden Argumente genannt: a) Aus den Registrierungen der Erdbebenwellen ergibt sich mit großer Deutlichkeit das Vorhandensein einer Diskontinuität des Zustandes der Materie im Erdinnern bei einer Tiefe von 2900 km, während bei einem aus komprimierter Solarmaterie bestehenden Erdkern ein kontinuierlicher Übergang vorhanden sein muß. Daß die Behauptung von Kuhn u. Rittmann, die unmittelbaren Beobachtungen an Erdbebenwellen seien auch mit einem solchen Zustand des Erdinnern vereinbar, tatsächlich nicht zutreffend sein kann, wird durch eingehendere Überlegungen dargelegt, deren Einzelheiten sich einer kurzen Wiedergabe entziehen.

b) Mit einiger Sicherheit ergibt sich aus verschiedenen Beobachtungen, daß die Dichte der Materie im Erdkern zwischen 9 und 13 ( $\text{g/cm}^3$ ) liegen muß. Diesen Wert müßte daher auch die Solarmaterie bzw. Wasserstoff unter den dort herrschenden Drücken erreichen. Indessen läßt sich im Anschluß an quantenmechanische Berechnungen H. Jense<sup>7)</sup> zeigen, daß der Wasserstoff unter den fraglichen Bedingungen höchstens etwa die Dichte 1 annimmt, während der empirisch ermittelte Dichtebereich sehr gut mit der gleichfalls von Jense<sup>8)</sup> für hohe Drucke berechneten Dichte des Eisens (etwa 11) vereinbar ist.

Zu 2. Rittmann u. Kuhn gehen bei ihren Betrachtungen über die Entwicklungsgeschichte der Erde von einem Zustand aus, bei welchem diese zwar noch aus Solarmaterie besteht, aber bereits eine sehr hohe Dichte erreicht hat. Wenn man einen solchen Zustand postuliert, sind zwar die oben erwähnten Schlußfolgerungen hinsichtlich des Erdinnern zutreffend; in Wirklichkeit liegt indessen kein Anlaß zu einer derartigen Annahme vor; vielmehr hat man sich vorzustellen, daß die zunächst vorwiegend aus Wasserstoff bestehende Erde einen Gasball von verhältnismäßig geringer Dichte bildete. Während nun der Wasserstoff allmählich nach außen abgegeben wurde, wodurch sich die schweren Elemente anreicherten, nahm der Druck beigleichzeitiger Temperaturabnahme

im Innern zu. Infolgedessen begannen die am schwersten flüchtigen häufigeren Elemente, vor allem Eisen nebst Begleitern, sich zu kondensieren. Zunächst handelte es sich hierbei nur um eine Nebel- und Wolkenbildung in den äußeren Zonen; aber nach und nach setzte sich der Kondensationsprozeß mehr und mehr ins Innere fort, bis sich die flüssige Phase im Mittelpunkt anzureichern begann. Wesentlich ist somit bei dieser Auffassung, daß die Trennung der Phasen nicht erst in einem Zustand sehr hoher Dichte, sondern sehr viel frühzeitiger erfolgte, als die Erde noch ein verhältnismäßig verdünnter Gasball war. Einige etwas mehr ins Einzelne gehende Überlegungen und Berechnungen über die Kondensation des Eisens aus der gasförmigen Erdmaterie sowie über einige sich anschließende physikalisch-chemische Vorgänge werden in einer besonderen Abhandlung des Vf.<sup>9)</sup> mitgeteilt. Bemerkenswert ist u. a. das Verhalten des Siliciums. Dieses wird trotz seiner Schwerflüchtigkeit nicht (oder nur in sehr geringer Menge) in den sich bildenden flüssigen Eisen-Kern aufgenommen, weil es im Hinblick auf den vorhandenen Überschuss an Wasserstoff fast ausschließlich in Form von  $\text{SiH}_4$  anwesend ist. Wenn dann die Erde ihren Wasserstoff bis auf relativ geringe (vorwiegend an Sauerstoff gebundene) Reste verloren hat, bildet sich auch in den tieferen Schichten  $\text{SiO}_2$  (wahrscheinlich unmittelbar im hyperkritischen Zustand); dies geschieht aber erst in einem Zeitpunkt, in welchem die Bildung des Eisen-Kerns bereits ihr Ende gefunden hat.

A. E.

**Monde mit Atmosphären.** Unser Erdmond besitzt bekanntlich keine Atmosphäre. Man erkennt dies außer durch direkte Beobachtung der Oberfläche auch daran, daß ein vom Mond längs seiner Bahn überstrichener Stern instantan und ohne Ortsveränderung erlischt und nach der Bedeckung ebenso plötzlich wieder erscheint. Man erklärt diesen Sachverhalt üblicherweise durch das geringe Gravitationspotential des Mondes, das nur etwa  $\frac{1}{83}$  von dem der Erde beträgt und das nicht ausreicht, um die sich entsprechend ihrer Temperatur bewegenden Moleküle einer Gasatmosphäre an seiner Oberfläche festzuhalten. Demgemäß hat man i. allg. angenommen, daß auch die Monde der übrigen Planeten, deren Masse meist einen Bruchteil (im Höchstfall das Zweifache) derjenigen des Erdmondes beträgt, keine Atmosphären besitzen. Allerdings geht schon aus der zusammenfassenden Diskussion von Jeans in seiner „Dynamischen Theorie der Gase“ hervor, daß für die hellsten Monde von Jupiter und Saturn die Theorie keine Entscheidung gestattet, ferner hat bereits früher Guthnick darauf hingewiesen, daß bei den großen Jupitermonden die Veränderlichkeit des durch die gebundene Rotation bedingten Lichtwechsels sowie seine Farbabhängigkeit sehr stark für das Vorhandensein einer Atmosphäre sprechen. Endlich beträgt die mittlere Dichte dieser Satelliten nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  von derjenigen der Erde, und sie reflektieren einen großen Teil der auftreffenden Sonnenstrahlung (bis zu  $\frac{3}{4}$ ), während der Erdmond nur  $\frac{1}{14}$  reflektiert. Trotzdem ist die Frage, ob diese Monde Atmosphären besitzen, i. allg. als offen angesehen worden. — Hier haben nun neue Beobachtungen an der Sternwarte Berlin-Babelsberg eine Entscheidung ermöglicht. Guthnick hat auf zwei 1943–1944 erhaltenen Spektren des dritten Jupitermondes, über die er in einem Vortrage vor der Berliner Akademie berichtete, eine Molekelbande aufgefunden, die dem Methan angehört und die auch im Spektrum des Jupiter vorkommt. Da der Anteil reflektierten Jupiterlichtes im Spektrum des Satelliten bestimmt vernachlässigt werden kann, ist damit die Existenz einer Atmosphäre auf diesem Mond zweifelsfrei dargetan. — Damit ist zugleich wahrscheinlich gemacht, daß in unserem Planetensystem der gegenwärtige physikalische Zustand der Monde nicht allein vom Schwerfeld auf ihrer Oberfläche und von ihrem Abstand von der Sonne, der ihre Oberflächentemperatur im wesentlichen bestimmt, abhängt, sondern daß wohl auch die Entstehungsbedingungen noch eine wichtige Rolle spielen. Denn der Temperaturunterschied zwischen dem Erdmond und den Monden des Jupiter ist trotz seines Betrages von über 100° nicht ausreichend, um die völlige Abwesenheit einer Atmosphäre im einen Fall, die deutliche Nachweisbarkeit einer solchen im anderen Fall zu erklären. — Inzwischen ist übrigens im Spektrum des hellsten Saturnmondes Titan durch Kuiper am Macdonald-Observatorium in Amerika dieselbe Methan-Bande aufgefunden worden. Da Titan in seiner Masse, seiner Dichte und seinem Reflexionsvermögen dem dritten Jupitermond ähnlich ist, kann dieses Ergebnis nicht mehr überraschen. — Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die schon vor Jahrzehnten aus den photometrischen Daten in bezug auf die Existenz von Atmosphären auf Planetenmonden gezogenen Schlüsse sich vollauf bestätigt haben. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß der dritte Jupitermond und Titan nicht die einzigen sind, die Atmosphären besitzen.

L. Biermann (Babelsberg)

<sup>3)</sup> K. Schäfer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., Fachgr. Chemie 1944, 121.  
<sup>4)</sup> Naturwiss. 33, 112 [1944].

<sup>5)</sup> Geolog. Rundschau 33, 215 [1941].

<sup>6)</sup> Naturwiss. 30, 689 [1942]; vgl. auch diese Ztschr. 55, 280 [1942].

<sup>9)</sup> Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., Fachgr. I 1 [1944].