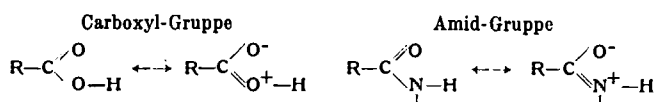


K. WIRTZ, Göttingen: Wasserstoffbindung, Resonanz und Molekelverteilung.

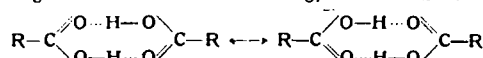
Molekeln mit Carboxyl- und Amid-Gruppen gehen untereinander besonders feste Wasserstoffbindungen ein. Das bekannteste Beispiel sind die Doppelmolekeln der Carbonsäuren. Wie bei allen Wasserstoffbindungen besteht auch hier der Hauptteil der Bindungsenergie aus elektrostatischer Anziehung der gegenüberliegenden Dipole. Außerdem muß man jedoch einen bisher unbekannten, nicht elektrostatischen Anteil annehmen, um die beobachteten Energien dieser Wasserstoffbindungen zu verstehen. Er hängt mit den besonderen Bindungsverhältnissen innerhalb der Carboxyl- und Amid-Gruppe zusammen. Dort besteht echte Resonanz der  $\pi$ -Elektronen der C-, O-, und N-Atome, entsprechend folgenden kanonischen Valenzstrukturen:



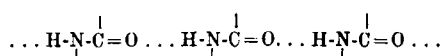
Diese Resonanz wurde nach dem Verfahren von Hund, Mulliken und Hückel untersucht, welches auf den Fall erweitert wurde, daß die  $\pi$ -Eigenfunktionen auch anderen als C-Atomen angehören. Die berechneten Resonanzenergiegewinne stimmen befriedigend mit den empirischen (Pauling) überein.

Die Resonanz ist in der undissoziierten isolierten Gruppe wegen der Ungleichheit der beiden kanonischen Valenzschemata am unvollkommensten. Sie ist günstiger, wenn die Molekel eine Wasserstoffbindung eingeht, da dann die Struktur „symmetrisiert“ wird, denn das saure Proton wird vom zugehörigen O etwas entfernt, dem anderen O dafür ein H genähert. Am vollkommensten ist die Resonanz im Carboxylium; dort ist der Resonanzenergiegewinn am größten, wodurch wenigstens z. T. der saure Charakter erklärt wird.

Die Festigkeit der H-Bindung rührt nach dieser Vorstellung also z. T. davon her, daß die „innere“ Resonanz bei Eingehen der H-Bindung verbessert wird. Die Verfestigung rührt jedoch nicht davon her, daß die  $\pi$ -Elektronen in einer Resonanz „um den Ring der Doppelmolekel herum“ teilnehmen, etwa (in Analogie zur Resonanz im Benzolring) nach dem Schema:



Die Verfestigung infolge „Symmetrisierung“ ist nicht nur bei Ringschlüssen, sondern auch in „Kettensystemen“ von H-Bindungen möglich; z. B. nach dem Schema:



Störungen infolge der offenen Enden sind bei genügender Länge vernachlässigbar. Solche Systeme von H-Bindungen treten wahrscheinlich bei der Faltung der Polypeptide in den Proteinen auf, und würden erklären, daß Faltungen, die zu solchen möglichst langen Systemen führen, besonders günstig sind. Von Protein-Strukturmodellen sollte man danach verlangen, daß sie derartige Systeme enthalten.

Es ist gelegentlich die Frage diskutiert worden, ob auch Energieleitungseffekte, wie sie in den Nucleoproteiden beobachtet werden, mit diesen Systemen von H-Bindungen zusammenhängen, etwa indem  $\pi$ -Elektronen über die Amid-Gruppen und Wasserstoffbindungen wandern, so wie es bei Molekeln mit konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen möglich und bekannt ist. Dies kann nach der Theorie nicht sein. Die  $\pi$ -Elektronen sind nur innerhalb der Gruppe verschiebbar. Zwischen den Gruppen können unter Einwirkung eines elektrischen Feldes jedoch (Huggins) sehr leicht die Protonen der H-Bindung verschoben werden. Man kann zeigen, daß infolgedessen unter Zusammenwirken von innermolekularen  $\pi$ -Elektronen und „zwischenmolekularen“ Protonen eine Ionisation, z. B. infolge eines „Treffers“, über eine ganze Reihe solcher Gruppen fortgeleitet werden kann.

C. von WEIZSÄCKER, Göttingen: Zur statistischen Theorie der Turbulenz.

Die ausgebildete turbulente Strömung wird nach statistischen Methoden untersucht. Der Energieverlust der mittleren Strömung wird nach den bekannten Formeln beschrieben, wobei für alle die Konstanten der inneren Reibung der turbulente Austausch eingesetzt wird. Dieser ist bestimmt durch die Anregungsstärke der größten Turbulenzelemente (Turbulenz erster Stufe). Der Energieverlust der Turbulenz erster Stufe an die Turbulenz zweiter Stufe wird genau so berechnet usw. Die Bedingung, daß alle diese Energieverluste gleich groß sind, da es derselbe Energiestrom ist, der die Turbulenz in allen Stufen durchsetzt, führt zu einer Festlegung der Turbulenzstärke. Es ergibt sich, daß der Mittelwert des Betrages der Relativgeschwindigkeit zweier Punkte in einer isotropen Turbulenz proportional ist zur dritten Wurzel aus dem Abstand dieser Punkte. Dasselbe Gesetz läßt sich auch in der Form ausdrücken, daß bei einer Fourier-Analyse der turbulenten Strömung der Energiebetrag, welcher auf Wellenzahlen zwischen  $k$  und  $k+dk$  entfällt, proportional zu  $k^{-5/3}$  ist. Heisenberg hat gezeigt, daß dieses für große Reynolds-Zahl gültige Gesetz für die kleinsten Turbulenzelemente zu ergänzen ist durch eine zu  $k^{-7}$  proportionale Energiedichte. Ein Spektralgesetz, welches zwischen beiden Formeln interpoliert, wurde von Heisenberg angegeben und in befriedigender Übereinstimmung mit den vorliegenden Erfahrungen über isotrope Turbulenz in Windkanälen gefunden. Nach Fertigstellung der Arbeit kam es zur Kenntnis der Verfasser, daß gleichartige Untersuchungen schon 1941 von Kolmogoroff und 1945 von Onsager und von Prandtl gemacht worden sind.

H. STUART, Hannover: Verdampfung, Kondensation Sättigung und krit. Punkt im Modellversuch (Film). — (W) (VB 3)

## Chemisches Kolloquium in Marburg am 24. Juli 1946

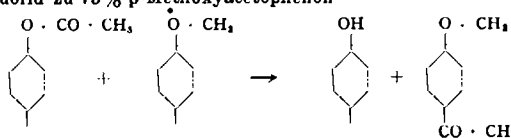
Prof. Dr. H. MEERWEIN, Marburg: Die Fries'sche Verschiebung als Beispiel kationischer Austauschreaktionen

Die Umlagerung der Arylester organischer Säuren in o- und p-Phenolketone die nach ihrem ersten Bearbeiter als Fries'sche Verschiebung bezeichnet wird, wurde ursprünglich mit  $\text{ZnCl}_2$ , später meist mit Hilfe von  $\text{AlCl}_3$  durchgeführt. Vortr. hat für seine mit D. Kästner<sup>1)</sup> ausgeführten Versuche das Borfluorid als Umlagerungsmittel verwandt. Es besitzt gegenüber dem Aluminiumchlorid die folgenden Vorzüge:

1. Die Borfluorid-Verbindungen der Acylphenole und der aus ihnen durch Umlagerung entstehenden Phenolketone sind vorzüglich kristallisierende und daher wohldefinierte Substanzen. Sie lösen sich leicht in einer Reihe organischer Lösungsmittel, so daß die Umlagerungsreaktion im homogenen Medium kinetisch untersucht werden kann.
2. Die Phenolester und Phenoläther die durch das Aluminiumchlorid sofort verseift werden, werden durch Borfluorid, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht angegriffen.
3. Die Phenole setzen sich unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht mit dem Borfluorid unter Fluorwasserstoff-Abspaltung um.
4. Wanderungen oder Abspaltungen von Alkyl-Gruppen im Benzolkern treten, im Gegensatz zu den mit Aluminiumchlorid durchgeführten Umlagerungen, bei der Verwendung von Borfluorid nicht ein.

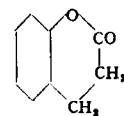
Bei der Verwendung von Borfluorid als Umlagerungskatalysator ließ sich zeigen, daß die Wanderung des Acylrestes in den Phenolestern nicht nur intramolekular, sondern auch intermolekular erfolgen kann.

Ein Gemisch von Phenylacetat und Anisol lieferte bei der Behandlung mit Borfluorid zu 75% p-Methoxyacetophenon



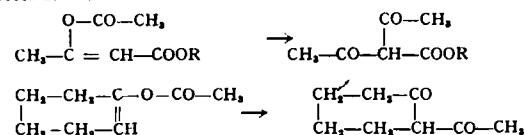
Ebenso leicht reagiert Veratrol unter Bildung von 3,4-Dimethoxyacetophenon. Dagegen ließ sich Dihydrocumarin,

<sup>1)</sup> Diss. Marburg 1937.



das man als intramolekularen Acylester betrachten kann und welches vor den übrigen Acylestern den Vorzug besitzt, daß bei ihm keine störende Umesterung eintreten kann, mit Phenylacetat-Borfluorid nicht im Kern acetylieren. Daraus wird geschlossen, daß entgegen der Ansicht von K. Rosenmund und W. Schnurr<sup>2)</sup> und in Übereinstimmung mit der Ansicht von v. Auwers und Mauß<sup>3)</sup> die Fries'sche Verschiebung eine wahre intramolekulare und nicht eine intermolekulare Umlagerungsreaktion darstellt.

Diese Auffassung wird gestützt durch die Tatsache, daß auch die Enolester bei der Behandlung mit Borfluorid eine gleichartige Umlagerung erfahren wie die Phenolester z. B.:



Der erste Schritt der Fries'schen Verschiebung besteht in der Bildung von Komplexverbindungen der Phenolester mit zur Umlagerung verwandtem Metall- oder Nichtmetall-Haloid. Alle Faktoren die diese Komplexbildung stören, beeinträchtigen auch die Umlagerung. Die von Rosenmund und Schnurr<sup>4)</sup> aufgestellte Reihenfolge der Wanderungsichtigkeit der Acyl-Gruppen:

$\text{CO} \cdot \text{CH}_3 > \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} > \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$  entspricht der Reihenfolge der Beständigkeit der  $\text{BF}_3$ -Verbindungen der zugrunde liegenden Säuren<sup>5)</sup>.

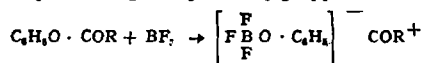
<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 460, 76 [1928].

<sup>2)</sup> Ebenda 464, 295 [1928].

<sup>3)</sup> Ebenda 460, 61 [1928].

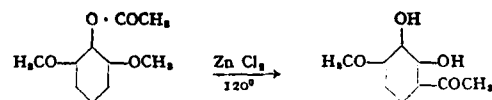
<sup>4)</sup> H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. (2) 141, 123 [1934].

Durch die Komplexbildung erlangt die Acetylgruppe kationischen Charakter:



Sie tauscht sodann ihren Platz mit einem kationischen Wasserstoffatom. Alle Faktoren die den kationischen Charakter des Wasserstoffatoms verstärken, (Alkyl- oder Methoxyl-Gruppen in m-Stellung zur Phenolester-Gruppe) erleichtern die Umlagerung, Faktoren die ihn herabsetzen (Substitution durch CO- oder NO<sub>2</sub>-Gruppen) erschweren oder verhindern die Umlagerung. Bei geeigneter Substitution kann auch ein Austausch der Acetyl-Gruppe mit einem m-ständigen, kationischen Wasserstoffatom erfolgen<sup>\*)</sup>.

\*) F. Mauthner, J. prakt. Chem. (2) 118, 314 [1928].



Der Austausch der Acetyl-Gruppen gegen Wasserstoff kann nicht nur intramolekular, sondern auch intermolekular vor sich gehen, wenn die zweite Molekel, die die Alkyl-Gruppe aufnehmen soll, ein hinreichend kationisches Wasserstoffatom besitzt.

Die ausgeführten reaktionskinetischen Untersuchungen sprechen für einen intramolekularen Verlauf der Friesschen Verschiebung, verliefen jedoch nicht ganz eindeutig. (M.) (VB 5)

## Rundschau

**Die Stärke dünner Druckerschwärze- und Lackschichten** bestimmten R. Buchdahl u. Margaret F. Polglase durch Zugabe von Farbstoffen oder radioaktiven Isotopen. Eine bestimmte Farbstoffmenge wurde der Druckerschwärze zugesetzt, nach dem Druck quantitativ extrahiert und colorimetrisch bestimmt. Die Genauigkeit beträgt zumindest  $\pm 7\%$ . Im anderen Falle wurde der Druckerschwärze ein radioaktives Phosphorisotop mit einer Halbwertszeit von 15 Tagen zugesetzt und die Stärke der Radioaktivität mit einem gewöhnlichen Geiger-Zählrohr gemessen. Der Fehler beträgt etwa  $\pm 3\%$ . Die Methoden sind genauer und universeller anwendbar als die bisher bekannten gravimetrischen Methoden. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 115/117 [1946].) —Bo. (42)

**Neue Elemente.** — In den letzten Jahren wurden 6 neue Elemente hergestellt und dadurch das Periodische System verbessert und ergänzt. Die früheren Entdeckungen von Nr. 43 Masurium und Nr. 61 Illinium werden als Irrtum bezeichnet; an ihre Stelle treten Elemente, die unter den Spaltprodukten des Urans aufgefunden wurden. Ihre Reindarstellung gelang C. Coryell. Nr. 43 existiert in mehreren Isotopen, deren stabilstes ein  $\beta$ -Strahler von  $3 \cdot 10^9$  Jahren Halbwertszeit ist; Nr. 61 hat eine Halbwertszeit von  $\sim 4,5$  Jahren. Für diese Elemente sind noch keine neuen Namen eingeführt worden, doch werden die Bezeichnungen Masurium und Illinium vermutlich nicht bestehen bleiben. 4 Transurane sind mit Sicherheit erkannt und dargestellt worden. Ihre Chemie ist bereits weitgehend erforscht und es sind mehrere Salze mit verschiedener Löslichkeit bekannt. Alle vier sind 3—6 wertig, doch sind die niederen Wertigkeitsstufen die stabilsten. Über andere Einzelheiten gibt Tabelle 1 Aufschluß.

(Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 38, 1205 und 1324 [1946]; Z. Naturforsch. 1, 543/544 [1946]; Neue Physik. Blätter 1, 23 [1946]). — (W.). (74)

**Künstlich radioaktive Isotope.** — Innerhalb eines Jahres nach Kriegsende sind im Manhattendistrikt von Oak Ridge 50 radioaktive Isotope untersucht worden. Vom 1. Juli bis 30. September 1946 wurden über 150 Anwendungen erprobt, davon 48 für <sup>14</sup>C. Dieses Isotop ist für die organische Chemie von großer Bedeutung und soll 1947 in ausreichendem Maß zur Verfügung stehen. Zum Studium des Hämoglobins und der Eisen- und Alkalireserven des Körpers wurden Fe-, Na- und K-Isotope angewendet. F. C. Henriques, G. B. Kistiakowsky, C. Margnelli und W. G. Schneider haben <sup>35</sup>S, <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H und ein As-Isotop vom Atomgewicht 72 oder 73 untersucht und fanden folgende Halbwertszeiten: 87 Tage für <sup>35</sup>S,  $\sim 1000$  Jahre für <sup>14</sup>C,  $\sim 30$  Jahre für <sup>3</sup>H und 90 Tage für das As-Isotop. Für diese vier wurden analytische Meßmethoden mit dem Lauritzen-Quarzfaden-Elektroskop und dem Geiger-Zählrohr angegeben. Tritium, <sup>3</sup>H, (chem. Symbol T) entsteht im

wesentlichen in einer Nebenreaktion beim Beschuß von <sup>9</sup>Be mit Deuteronen im Cyclotron. — Chem. (Engng. 53, 12; 254 [1946]; Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 349/353 und 415/422 [1946]). (W.). (62)

**Der „lineare Beschleuniger“ soll Kerngeschossen Energien von 280 MeV verteilen,** berichten J. Halpern und L. W. Alvarez (Berkeley), die verschiedene Bauarten dieses neuen Gerätes entwickelt haben. Kräftige Impulse von Zentimeterwellen beschleunigen das Kerngeschos in verschiedenen Abschnitten beim Durchfliegen eines geraden Kupferrohres. Große Magnete wie beim Zyklotron sind nicht notwendig. Weitere Erhöhung der Energie läßt sich durch zusätzliche Beschleunigungsabschnitte erreichen. Halpern hat errechnet, daß er bei einer Rohrlänge von 90 Metern Elektronen mit einer Energie von 1 Milliarde eV erhalten kann. (Time 22. 6. 1946.) —Bo. (34)

**Etwa 48 kg Plutonium (Element 94)** soll jede der ungefähr 7,5 m langen und 4 Tonnen schweren, torpedoförmigen, amerikanischen Atombomben enthalten; die monatliche Produktion beträgt 6 Stück. (Nach einer Veröffentlichung von Ch. Pincher im „Daily Express“.) (New York Herald Tribune 4. 11. 1946.) —Bo. (32)

**Zur Messung der Tellohengröße** benutzt E. D. Baley die spezifische Extinktion im sichtbaren und infraroten Teil des Spektrums. Zwischen ihr und dem Ausdruck  $\left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right] \cdot \frac{n_0}{\lambda} \cdot r$  besteht eine empirisch festgestellte Ab-

hängigkeit. Hierin bedeutet  $\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1}$  den Lorentz-Bruch, m den relativen

Brechungsindex, n<sub>0</sub> den Brechungsindex der Suspension,  $\lambda$  die Wellenlänge und r den Radius der Teilchen. Die erhaltene Kurve wird graphisch ausgewertet. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen der Svedbergschen Ultrazentrifuge überein. — Diese und andere Methoden wurden auf einer Tagung der American Chemical Society über Messung und Größe kleiner Teilchen im Dez. 1945 in Brooklyn vorgetragen; vgl. Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 360/373 [1946]. —W. (59)

**Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmungen von Ergosterin, Cholesterin und 7-Dehydrocholesterin** in Acetylchlorid mit 18- oder 30%igen Antimontrichlorid-Lösungen führten F. W. Lamb, A. Mueller und G. W. Baech durch. Gegenüber dem Spektrum der Sterine ergab sich in der Aufnahme der eingetretenen Rot- bis Gelbfärbung die Möglichkeit, nun auch Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Das UV-Spektrum zeigt besonders gut ausgeprägte Absorptionsmaxima (7-Dehydro-

Tabelle 1:

Nr.	Name	Symbol	Isotope	Darstellung	Zerfall	Halbwertszeit	Entdecker
93	Neptunium	Np	237	$^{238}_{92}\text{U} (n; 2n) \xrightarrow{\beta} ^{237}_{92}\text{U} \xrightarrow{7\text{ d}} ^{237}_{93}\text{Np}$	$\alpha$ -Strahler	$2,25 \cdot 10^6 \text{ a}$	Hahn, Strassmann u. Meitner 1939 Wahl u. Seaborg 1942 McMillan u. Abelson
			238	$^{238}_{92}\text{U} (d; 2n) \xrightarrow{\beta} ^{238}_{93}\text{Np}$	$\beta$ -Strahler	2 d	
			239	$^{238}_{92}\text{U} (n; \gamma) \xrightarrow{\beta} ^{239}_{92}\text{U} \xrightarrow{23\text{ m}} ^{239}_{93}\text{Np}$	$\beta$ -Strahler	23 d	
94	Plutonium	Pu	238	$^{238}_{93}\text{Np} \xrightarrow{\beta} ^{238}_{94}\text{Pu}$	$\alpha$ -Strahler	50 a	Seaborg, McMillan, Kennedy u. Lawrence
			239	$^{239}_{93}\text{Np} \xrightarrow{\beta} ^{239}_{94}\text{Pu}$	$\alpha$ -Strahler	$2,4 \cdot 10^4 \text{ a}$	
			241	—	—	—	
95	Americium	Am		$^{238}_{92}\text{U}$ werden im Cyclotron mit $\alpha$ -Teilchen von	—	—	Seaborg, James, Morgan u. Ghiorso
96	Curium	Cm		$^{239}_{94}\text{Pu}$ 40 MeV beschossen	—	—	