

Deutsche Patentanmeldung Nr. 69995 IVC/39 b Einreichungsdatum: 4. Juli 1941 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Fasern und Filmen aus Lösungen in Laktonen.	Deutsche Patentanmeldung Nr. 74965 IVC/39 b Einreichungsdatum: 7. Mai 1943 <i>H. Rein; I.G. Farben</i>	Herstellung von beständigen Lösungen aus Hochpolymeren.
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72024 IVC/39 b Einreichungsdatum: 13. April 1942 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Fasern und Filmen aus Lösungen in formylierten prim. und sek. Aminen.	Deutsche Patentanmeldung Nr. 75353 IVC/39 b Einreichungsdatum: 25. Juni 1943 <i>W. Zerweck, H. Rein, W. Kunze; I.G. Farben.</i>	Lösen und Weichmachen von Polyacrylnitril mittels Dinitrilen.
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72524 IVC/39 b Einreichungsdatum: 17. Juni 1942 <i>W. Zerweck, H. Rein, C. Schultis; I.G. Farben.</i>	Dialkyl-cyanamide als Lösungs- und Weichmachungsmittel für Polyacrylnitril.	Deutsche Patentanmeldung Nr. 75388 IVC/39 b Einreichungsdatum: 29. Juni 1943 <i>W. Zerweck, H. Rein, W. Kunze, C. Schultis; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Fasern oder Filmen aus Lösungen in N-Nitro-oder Nitroso-Alkylaminen.
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72617 IVC/39 b Einreichungsdatum: 1. Juli 1942 <i>H. Rein, W. Zerweck, C. Schultis; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Polyacrylnitril-Lösungen mittels cycl. Carbonate mehrwertiger Alkohole.	Diese Patentliste dürfte die Prioritätsfrage eindeutig klarstellen, da nach <i>Sherman</i> das grundlegende US-Patent 2404714 von du Pont erst am 4. November 1944 angemeldet wurde. Leider sind die betreffenden amerikanischen Patentschriften bis jetzt in Deutschland nicht im Originaltext erhältlich, jedoch geht bereits aus den bekannt gewordenen Auszügen hervor, daß hier überraschende Übereinstimmungen zu bestehen scheinen, auf die vielleicht zu gegebener Zeit zurückzukommen sein wird. Jedenfalls waren Ende 1943, also ein Jahr vor Einreichung der du Pont-Patente, die Vorarbeiten hier abgeschlossen und es stand zu diesem Zeitpunkt fest, daß mit der Polyacrylnitril-Faser eine weitere synthetische Faser geschaffen war, die genau wie Nylon auf allen Gebieten des Textilsektors Verwendung finden kann, in manchen Eigenschaften diesem sogar überlegen ist und die aller Wahrscheinlichkeit nach einmal die billigste synthetische Faser werden dürfte, die überhaupt hergestellt werden kann. Wenn es im Laufe des Jahres 1944 nicht mehr zur Aufnahme der geplanten Versuchspproduktion in Deutschland gekommen ist und somit die USA in technischer Hinsicht einen Vorsprung gewinnen konnten, so hängt dies lediglich mit der Entwicklung der Dinge bei uns in den letzten vier Jahren zusammen. Eine ausführliche Veröffentlichung befindet sich in Vorbereitung und wird, sobald die Verhältnisse die Fertigstellung erlauben, an dieser Stelle erscheinen.	
Deutsche Patentanmeldung Nr. 72798 IVC/39 b Einreichungsdatum: 22. Juli 1942 <i>H. Rein, W. Zerweck, E. Schwaamberger; I.G. Farben.</i>	Herstellung von Hochpolymeren-Lösungen mittels Oxsäurenitriole.	Eingeg. am 22. März 1948. [A 114].	
Deutsche Patentanmeldung Nr. 73203 IVC/39 b Einreichungsdatum: 21. Sept. 1942 <i>P. Schlack; I.G. Farben.</i>	Lösen und Verformen von Polyacrylnitril mit Sulfonen		
Deutsche Patentanmeldung Nr. 73398 IVC/39 b Einreichungsdatum: 21. Okt. 1942 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Nachbehandlung von Polyacrylnitril-Formkörpern mit Aldehyden.		
Deutsche Patentanmeldung Nr. 73397 IVC/39 b Einreichungsdatum: 21. Okt. 1942 <i>H. Rein; I.G. Farben.</i>	Nachbehandlung von Polyacrylnitril-Formkörpern mit Säuren oder Alkalien.		

Versammlungsberichte

Deutsche Physikalische Gesellschaft (Gauverein Niedersachsen) Göttingen

12./13. April 1947

Über 100 auswärtige Teilnehmer, darunter auch Kollegen aus Berlin, waren erschienen, so daß die Veranstaltung wesentlich über den Rahmen einer „Gautagung“ hinausging. Mit besonderer Freude wurden Gäste aus England begrüßt, die durch ihr Erscheinen das Interesse an der Deutschen Physik bekundeten und zu dem für uns so nötigen Brückenschlag zu den Kollegen anderer Länder beitrugen.

Die Tagung wurde durch den Vorsitzenden der Gesellschaft *M. v. Laue* eröffnet. Er konnte die freudige Mitteilung machen, daß die 1946 verstorbenen Gattin des langjährigen Förderers der Deutschen Physikalischen Gesellschaft *Karl Scheel*, der Nachfolge-Gesellschaft den Betrag von RM. 100000.— vermacht und damit die Verbundenheit der Familie Scheel mit der Gesellschaft noch über den Tod hinaus bezeugt habe. Der Vormittag zeigte ebenso wie der Nachmittag ein reichhaltiges Vortragsprogramm, während am Abend Dr. *Fraser* vom British Research Branch einen Teil der Tagungsteilnehmer zu einem Bierabend zusammenführte. Am Sonntagmorgen fand in einer Geschäftssitzung des Gauvereins die Vorstandswahl statt, in der Prof. *Mannkopff*-Göttingen zum Gauvereinsvorsitzenden gewählt wurde; der Nachmittag brachte den Rest des Vortragsprogramms. Am Sonnagnachmittag und Montag nahmen vor allem die ausländischen Gäste Gelegenheit zu Institutsbesuchen, denen sich viele fruchtbare Unterhaltungen anschlossen, so daß die Tagung allseits als voller Erfolg empfunden wurde.

Aus dem Vortragsprogramm:

W. DÖRING, Göttingen: *Die Permeabilität von Nickel unter Zug in Abhängigkeit von der Temperatur.*

Die Anfangspermeabilität von Nickel unter Zug steigt bei konstanter Zugspannung mit wachsender Temperatur bis zum Curie-Punkt an. Diese Tatsache läßt sich aus der Quantenmechanik des Ferromagnetismus in ähnlicher Weise ableiten wie das *Blochsche* $T^{1/4}$ -Gesetz für die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung. Da bei tiefen Temperaturen benachbarte Spins nahezu parallel stehen, kann man näherungsweise Mittelwerte über viele benachbarte Spins betrachten. Für solche Mittelwerte gilt die klassische Mechanik, so daß man auf einfache Weise zu einer Formel kommt, die im Grenzfall $H \rightarrow 0$ für Sättigungsmagnetisierung die *Blochsche* Beziehung ergibt und durch Hinzufügung der Zugspannung das Ergebnis liefert, daß die Anfangspermeabilität am absoluten Nullpunkt proportional mit J_{Co}/J_s ansteigt, in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment.

E. JUSTI, Braunschweig: *Galvanomagnetische Messungen an Alkali-Metallen.*

Galvanomagnetische Experimente an Metallen sind deshalb besonders ausschließlich für den metallischen Leitungsmechanismus, weil zu ihrer Klärung

die Elektronentheorie sehr spezielle Angaben, z. B. über die *Brillouin-Zonen*, machen muß. Die elementare Form der *Sommerfeldschen* Theorie liefert beispielsweise für den *Hall-Effekt* einen temperatur- und feldstärkeunabhängigen Koeffizienten und für die durch ein magnetisches Querfeld bewirkte Widerstandserhöhung einen Betrag, der einem Sättigungswert von höchstens einigen 0,1% des feldfreien Widerstandes zustrebt; ein zum Strom longitudinalen Magnetfeld soll überhaupt keine Widerstandsänderung bewirken. Demgegenüber konnte *Kapitza* in seinen bekannten Experimenten von 1929 durch Magnetfelder bis zu 300000 Gauß und Temperaturen bis zu 78° abschneiden Widerstände im Magnetfeld teilweise nahezu verdoppeln, ohne daß Sättigung auftrat; auch magnetische Längsfelder lieferten Widerstandsänderungen vergleichbarer Größenordnung.

In ihren 1935 begonnenen Untersuchungen verwendeten *Justi*, *Scheffers* und Mitarb. sehr viel niedrigere Temperaturen — bis zu 1° abs herab — und erreichten so mit geringeren Magnetfeldern (bis zu 40000 Gauß) noch größere Widerstandsänderungen; z. B. konnte der Widerstand von reinstem Wolfram um den Faktor 100000 erhöht werden, und hierbei zeigte sich auch die Ursache für das Versagen der elementaren Theorie: die jeweilige Widerstandszunahme hängt von dem Winkel ab, den das magnetische Querfeld mit den Krystallachsen der einkristallinen Metallproben bildet. Diese Versuchsserien lieferten zusammen mit den in der Literatur bekannten Messungen eine unabsehbare Fülle von relativen Widerstandsänderungen, die zwischen etwa 10^{-8} bis 10^{+7} % der unmagnetisierten Proben liegen, je nach Art des Metalls, Reinheit (Restwiderstand), Temperatur, Feldstärke, Krystallorientierung usw. Als ordnendes Prinzip bewährt sich die von *Justi* und *Scheffers* eingeführte *Kohlersche* Regel, der entsprechend für ein einziges Metall sämtliche gemessenen Widerstandsvermehrungen unabhängig von den expliziten Werten für Temperatur, Restwiderstand, Magnetfeld, spezifischen Widerstand usw. auf einer einzigen Kurve liegen. Falls man die relativen Widerstandsänderungen als Funktion des Koeffizienten Feldstärke/Widerstandsverhältnis $\Delta \rho_{H,T}/\rho_{H,T} = f(H/r_T)$, wobei $r_T = R_T/R_{0,0}$, bei $H = 0$ aufträgt. Bezieht man die Widerstandsverhältnisse r_T nicht auf die Eispunkt-Temperatur, sondern auf die jeweilige *Debyesche* charakteristische Temperatur Θ_D , so eliminiert man die verschiedenen Störschwingungs-Amplituden verschiedener Metalle und gelangt so zum reduzierten *Kohlerschen* Diagramm, in dem die relativen Widerstandsänderungen als Funktion von Feldstärke/reduziertes Widerstandsverhältnis $= H/r_T (r_T = R_T/R_0)$ dargestellt sind. Die Sichtung aller Beobachtungsergebnisse, die bei einkristallinen Proben über alle Azimute ermittelt wurden, zeigt, daß die Kurven für die Metalle der 2., 4. und 6. Spalte des Periodischen Systems dicht beieinander liegen und annähernd mit H^2 anwachsen.

so daß solche Metalle durch genügende Abkühlung und Magnetsierung voraussichtlich zu Isolatoren gemacht werden können. Die Metalle der 7. Spalte ordnen sich einem dieser beiden Leitungstypen ein, je nachdem, ob die Gesamtzahl der Leitungs-Elektronen geradzahlig oder ungeradzahlig ist.

Diese krystallographische Anisotropie der Widerstandsänderungen sowie deren große Beträge werden auf die Bindungsanisotropie der Elektronen zurückgeführt, die von links nach rechts im Periodischen System anwächst. Sehr schwer ist es, für die Alkalien einwandfreie Messungen durchzuführen; hier wurde erwartet, daß diese Metalle wegen ihres großen Atomvolumens praktisch freie Leitungselektronen besitzen und entsprechend dieser Voraussetzung der elementaren Theorie minimale Widerstandsänderungen mit Sättigungscharakter im magnetischen Querfeld zeigen. Indessen konnten Justi und Kramer bei extrem reinem Natrium durch Querfelder von 40000 Gauß im Wasserstoff-Siedegebiet Widerstandsänderungen von rd. 100% nachweisen und bei dieser Gelegenheit entdeckten sie ebenfalls eine krystallographische Anisotropie der Widerstandszunahme. Diese ist hier nicht auf die Bindungsanisotropie, sondern auf die Stoßzeit-Anisotropie der Elektronen zurückzuführen, denn bekanntlich besitzen die Alkalimetalle sehr viel größere elastische Anisotropien als die anderen Metalle, oder roh ausgedrückt: hier sind die Leitungselektronen zwar frei, aber nicht isotrop. Vortr. berichtet über die seitdem vorgenommenen Messungen an extrem reinen Präparaten von Natrium, Kalium, zum Teil auch Rubidium und Caesium bis hinab zu Helium-Temperaturen. Im Vergleich mit den Kurven anderer Metalle im reduzierten Kohlerschen Diagramm fällt auf, daß sowohl die Meßwerte für Na wie K über ein Band mit einer Breite von ungefähr einer Größenordnung streuen, verursacht durch sehr starke Anisotropie.

Die Werte für Na liegen in einem Band, das durchweg tiefer liegt, als dasjenige für K, obwohl K ein größeres Atomvolumen bzw. Elektronenvolumen als Na aufweist. Ferner ist bemerkenswert, daß die untersuchten Alkalimetalle sehr starke longitudinale Effekte zeigen, bei manchen Proben sogar die Transversal-Effekte übertreffen, was von der zufälligen Krystallorientierung abhängt mag. Schließlich wurden auch die Hall-Effekte der Alkalimetalle im Temperaturgebiet unter 300° bis 14° abs und bei verschiedenen Feldstärken bis zu 40000 Gauß neu gemessen. Diese Beobachtungen sprachen dafür, daß die theoretisch für möglich gehaltene Abnahme des Hall-Koeffizienten für sehr starke Magnetfelder bei tiefen Temperaturen tatsächlich eintrifft.

Der elektrische Leitungsmechanismus der Alkalimetalle kann also entgegen der bisherigen Erwartung trotz großen Atomvolumens auch nicht unter der Annahme eines freien isotropen Elektronengases begriffen werden, sondern man muß anscheinend hierzu den kristallinen Zustand und speziell die Stoßzeit-Anisotropie berücksichtigen.

W. BUCKEL und **R. HILSCH**, Erlangen: *Supraleitung von Kupfersulfid*.

Bekanntlich haben sich Fehlordnungen und Fremdatome als entscheidend wichtig für die Erscheinungen der Ionen- und Elektronenleitung, Phosphoreszenz und photochemischer Elementarprozesse in festen Körpern erwiesen. Solche Einflüsse sind bisher bei supraleitenden Stoffen nicht bekannt geworden. Es wurde die Supraleitung von Kupfersulfid unter diesem Gesichtspunkt untersucht. Der von Meißner 1929 gefundene Sprungpunkt bei 1,6° abs wurde bestätigt. Bei einem Fremdgehalt von 10^{-4} Fe-Atomen ist eine deutliche Verschiebung des Sprungpunktes zu tiefen Temperaturen bemerkbar. Bei einem Gehalt von 10^{-3} wird die Supraleitung im zur Verfügung stehenden Bereich bis 1,1° abs vollständig aufgehoben. Zusätze gleicher Größenordnung von Ag, Zn, Be und Au wirken ebenfalls im gleichen Sinne. Es wird vermutet, daß die Fehlordnung durch Fremdmetallzusätze zur Verbindung CuS beeinflußt wird und diese Fehlordnung überhaupt für das Zustandekommen der Supraleitung wesentlich ist. Versuche an CuS-Proben mit Schwefelkohlenstoff-Gehalt werden außerdem mitgeteilt. Untersucht wurden ca. 50 Proben nach einer neuen, experimentell einfachen Methode.

H. O. KNESER, Göttingen: *Die Schallabsorption in Flüssigkeiten, insbesondere im Wasser*.

In den meisten Flüssigkeiten wird der Schallabsorptionskoeffizient (α) proportional dem Quadrat der Frequenz (f) gefunden. Nur bei Wasser liegt $\alpha = a/f^2$ unterhalb 10^6 Hz höher als oberhalb 10^6 Hz. Dies wird so gedeutet, daß die Absorption im allgemeinen durch Relaxation der Schwingungswärme zu stande kommt mit Relaxationszeiten $< 10^{-8}$ s, beim Wasser mit $\sim 10^{-7}$ s. Dadurch wird der größere Wert von α unterhalb 10^6 Hz erklärt, während oberhalb 10^6 Hz die Relaxation des Gleichgewichts zwischen assoziierten und einzelnen Molekülen (bzw. nach Eucken's Vorstellungen zwischen Vierer und Achterkomplexen) die Absorption verursacht. Damit ergibt sich in allen Fällen die richtige Temperaturabhängigkeit, eine Deutung für die Konzentrationsabhängigkeit von α in Mischungen und eine Gesetzmäßigkeit für die Relaxationszeiten aller untersuchten Flüssigkeiten, die darauf hindeuten, daß die Anregung der Molekelschwingungen im flüssigen Zustand vorwiegend eine energetische Frage ist.

HANS KÖNIG, Göttingen: *Über das Schmelzen des Kohlenstoffs*.

Nachdem sich O. Lummer im Jahre 1913 ausführlich mit dem Zustand des Kohlebogens beschäftigte, haben später eine Reihe von Autoren den flüssigen

Zustand des Kohlenstoffs dadurch nachzuweisen versucht, daß sie Kohlenstäbe durch Joulesche Wärme heizten und an ihrer dünnsten Stelle durchschmolzen. Das Lummer-Phänomen wurde 1940 von Steinle anders gedeutet und nicht mit dem flüssigen Zustand der Kohle in Zusammenhang gebracht. In einer anderen Arbeit nehmen Steinle und unabhängig von ihm Bassett an, daß das Durchbrennen von Kohlenstäben nichts mit dem Schmelzen des Kohlenstoffs zu tun habe, sondern auf Sublimation beruht. Der Tripelpunkt wird in beiden Arbeiten bei etwa 100 Atm. angenommen, da erst bei diesen Drucken beim Durchbrennen von Kohlenstäben ein Schmelzregulus entsteht.

Graphitteilchen von wenigen μ Größe auf einer Graphithaut präpariert, lassen sich durch Elektronenabsorption im Elektronenmikroskop so stark erwärmen, daß sie zu rasch beweglichen Kugeln zusammenschmelzen. Diese Kugeln lösen weniger dicke Graphitschuppen auf und verdampfen in wenigen Sekunden. Durch vorzeitige Verminderung der Ladungsdichte erstarren diese Kugeln, gelegentlich treten Sechsecke des hexagonalen Graphits auf. Sauberste Zuckerkohle und Diamantstaub lassen sich ebenfalls schmelzen und erstarren in Kugeln oder Sechseckform. Die größten beobachteten Kohlenstofftropfen haben Durchmesser von etwa 10μ , häufig sind sie kleiner. In einem Tropfen von 10μ Durchmesser würde bei Zugrundelegung einer Oberflächenspannung von etwa $1000 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ ein Kapillardruck von wenigen Atmosphären herrschen. Daraus folgt, daß Kohlenstoff bereits bei Drucken um Atmosphärendruck herum geschmolzen werden kann, ein Regulus beim Durchschmelzen von Kohlestäben aber nicht beobachtbar ist, da der Kohlenstoff sehr rasch verdampft. Man muß annehmen, daß auch das Lummer-Phänomen mit dem flüssigen Zustand des Kohlenstoffs zusammenhängt, wenn auch die Lummersche Deutung in ihrer damaligen Form nicht zutreffen wird.

E. BAGGE, Göttingen: *Die Methode der Isotopenschleuse zur Anreicherung der Silber-Isotope*.

In einem Atomstrahl, der aus einem Isotopengemisch besteht, laufen die leichteren Teilchen schneller als die schwereren. Schneidet man daher aus einem solchen Atomstrahl mit einer rotierenden Doppelblende — ähnlich den Zahnradern des Fizeau-Versuches zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit — durch die erste Blende Pakete heraus, so wird durch die zweite Blende von den „leichten Paketen“ ein größerer Prozentsatz hindurchgelassen als von den „schweren Paketen“, so daß hinter der zweiten Blende eine Anreicherung des leichten Isotops stattgefunden hat.

Nach diesem Prinzip hat Vortr. eine Apparatur zur Anreicherung der Silberisotope gebaut: Aus einem „Ofen“ wird Silber verdampft, durch geeignete feststehende Blenden ein Atomstrahl geformt und von diesem durch einen Kranz von Blenden in zwei rotierenden Scheiben ein angereicherter Bruchteil durchgelassen und auf einer Goldfolie aufgefangen. Eine Probe dieses Silbers von 3 mg, die in 10 h gewonnen worden ist, hat bei einer Massenspektrometrischen Untersuchung eine Anreicherung vom natürlichen Mischungsverhältnis

$$^{107}\text{Ag} : ^{108}\text{Ag} = 1,080 \pm 0,002 \text{ auf } ^{107}\text{Ag} : ^{108}\text{Ag} = 1,13 \pm 0,01 \text{ ergeben.}$$

A. FLAMMERSFELD und **O. BRUNA**, Tübingen: *Die Anregungsenergie der isomeren Zustände des Rhodiums 103 und 104*.

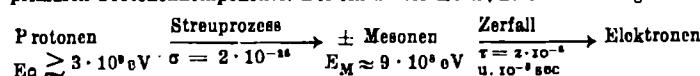
Rhodium zeigt bei Bestrahlung mit langsamem Neutronen zwei Aktivitäten von $41,8 \text{ s}$ und $4,3 \text{ min}$ Halbwertzeit, die nach Pontecorvo isomeren Zuständen des Isotops ^{104}Rh zugeordnet werden. Dabei entspricht die $4,3 \text{ min}$ Aktivität dem angeregten Zustand, der durch Aussendung von Umwandlungselektronen in den Grundzustand übergeht. Die Halbwertzeit von $41,8 \text{ s}$ ist dem Grundzustand zuzuordnen, der β -Zerfall erleidet, welcher zum Pd führt. Die $4,3 \text{ min}$ -Aktivität sendet daher außer den vom Zerfall des Grundzustandes herrührenden β -Strahlen noch Umwandlungselektronen aus, deren Energie und Intensität bestimmt wurde. Die Umwandlungselektronen des ^{104}Rh haben eine Reichweite von $8,9 \text{ mg/cm}^2$. Al entsprechend einer Energie von 89 KeV. Der Drehimpulsunterschied wird auf $\Delta i = 4$ geschätzt; da wegen des hohen Spinunterschiedes der Hauptteil der Elektronen in der L-Schale und auch merkbare Anteile in der M + N-Schale ausgelöst werden dürften, beträgt die Energie des angeregten Zustandes 89 KeV. Aus der Intensität der Elektronen wird geschlossen, daß der Isomeren-Übergang zu 100% durch Aussendung dieser Sekundär-Elektronen vor sich geht und daß kein direkter Übergang des $^{104}\text{Rh}^*$ in ^{104}Pd stattfindet. $^{108}\text{Rh}^*$, das aus dem stabilen ^{108}Rh durch Anregung mit schnellen Neutronen zu erhalten ist, hat die Halbwertzeit $T = 52 \pm 2 \text{ min}$ und sendet Umwandlungselektronen der Reichweite $2,1 \text{ mg/cm}^2$ aus. Da die Drehimpulsdifferenz auf $i = 4$ geschätzt wird, ist wieder die Energie der Elektronen gleich der Anregungsenergie, diese beträgt 43 KeV. Die bereits früher aufgefundene Quantenstrahlung ist Röntgenstrahlung.

Es wurde auch kurz über Messungen der maximalen Reichweite von Elektronen als Funktion der Energie im Gebiet kleiner und mittlerer Energien berichtet. Sie lassen sich durch die Formel $E = 1,92 \cdot \sqrt{R^2 + 0,22R}$ darstellen (E in MeV, R in g/cm^2 Al), die bei der Auswertung der gemessenen Reichweiten benutzt wurde. Die Formel enthält sowohl das quadratische wie das lineare Gebiet und gibt den ganzen Bereich von 0 bis 3 MeV gleichmäßig gut wieder.

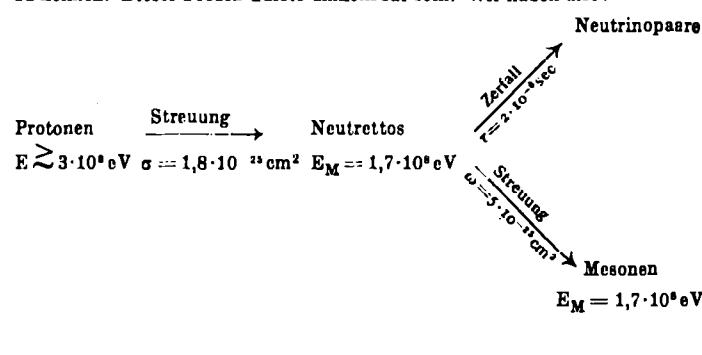
K. H. HÖCKER, Hechingen: Bilden neutrale Mesonen einen wesentlichen Bestandteil der kosmischen Strahlung?

Seit etwa 10 Jahren sind Versuche bekannt, die die Erzeugung geladener durchdringender Teilchen durch eine nicht ionisierende Strahlung nachweisen. Diese Versuche sind insofern von Interesse, als sie bisher eine befriedigende Deutung nicht gefunden haben. Es handelt sich (im Prinzip) um die Messung von Zweiachskoinzidenzen, bei denen ein Absorber einmal zwischen (A) und einmal über (B) den Zählrohren angeordnet ist. Man findet einen Unterschied in der Intensität (B—A > 0), der mit zunehmender Schichtdicke über ein Maximum führt, das bei etwa 230 g/cm³ liegt. Die Sekundärstrahlung besteht aus Mesonen. Sie kann nur durch eine nicht ionisierende Strahlung ausgelöst sein; am meisten diskutiert wurden Photonen. Photonen sollten aber Ketten auslösen und dadurch auf weit geringeren Wegstrecken als den oben angegebenen 230 g/cm³ absorbiert werden, so daß man zu Widersprüchen kommt. Neutronen wären unplausibel, da man dann auch einen parallelen Effekt durch Protonen erwarten sollte, der fehlt. Außerdem erzeugen schwere Teilchen viele Sekundäre, hier beobachtet man aber Einzelpuren. So bleibt die Deutung durch bekannte, nicht-ionisierende Primäre unbefriedigend. Die Autoren dieser Arbeiten sehen im allgemeinen nicht genügend Zwang gerade für diese Erscheinung ein neues Teilchen, das neutrale Meson, einzuführen, dem die Eigenschaft zuzuschreiben wäre, beim Durchgang durch Materie etwa durch eine anomale Streuung im Kernfeld in ein geladenes Meson übergehen zu können.

Neues Gewicht ergibt sich aus Überlegungen über die Entwicklung der verschiedenen Komponenten der kosmischen Strahlung unter der Annahme einer primären Protonenkomponente. Der einfachste Mechanismus wäre folgender:



Protonen machen anlässlich von Stößen oder Streuungen bei genügend hoher Energie Mesonen. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß (berechnet pro Nukleon) sowie die pro Stoß übertragene Energie werden so bestimmt, daß die bekannten Intensitäten in der Atmosphäre richtig wiedergegeben werden. Die Mesonen erhalten im Mittel eine Energie um $9 \cdot 10^8$ eV. — Bei der Diskussion verschiedener Experimente aus der oberen Atmosphäre erweisen sich diese Daten als falsch. Schein und Mitarb. finden experimentell einen Wirkungsquerschnitt für Mesonenerzeugung, der um einen Faktor 8 größer ist. Ferner muß die mittlere Mesonenenergie nach Ausweis der Messungen erheblich geringer sein. Diese Forderungen sind bei Beibehaltung des bisherigen Schemas nicht mit dem Intensitätsverlauf der verschiedenen Komponenten in der Atmosphäre verträglich. Das Maximum der Ionisation würde in zu großen Höhen liegen. Die Schwierigkeit wird überwunden durch Einschieben eines neuen Gliedes in obige Kette, das nicht oder wenig von der Atmosphäre absorbiert wird und dadurch das Maximum der Intensität in größere Tiefen rückt. Dieses Glied ist das neutrale Meson, dem wir neben dem Zerfall ($\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ sec) in ein Neutrino-Paar die Eigenschaft zuschreiben, in Mesonen übergehen zu können. Dieser Prozeß dürfte umkehrbar sein. Wir haben also:



Mit dieser Hypothese sind die bekannten Erscheinungen der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre beschreibbar. Sie ist aufgestellt zur Deutung der oberen Atmosphäre, sie erklärt aber auch die Phänomene auf Meereshöhe. Ihr charakteristisches Glied ist das Neutretto, dem Eigenschaften zugeschrieben werden, wie wir sie zur Deutung der am Anfang besprochenen Versuche benötigen. Es erscheint uns danach genügend gerechtfertigt, die Existenz von Neutrettos zu diskutieren. Sie sind in theoretischer Hinsicht vor den geladenen Mesonen nicht ausgezeichnet, für die Genetik der kosmischen Strahlung erscheinen sie daher ebenso wichtig wie diese.

R. HONERJÄGER, Marburg: Über die Beugung von H_{mo} -Rohrwellen im rechteckigen Rohr an einem ebenen Drahtgitter.

Seit Lord Rayleigh ist bekannt, daß sich im Innern eines Metallrohres ebene elektromagnetische Wellen ausbreiten können, wenn ihre Frequenz oberhalb einer kleinsten Grenzfrequenz liegt, die durch den Rohrquerschnitt bestimmt ist. Man pflegt diese Wellen als „Rohrwellen“ zu bezeichnen. Die der kleinsten Grenzfrequenz entsprechende Wellenlänge bei Ausbreitung der Wellen im freien Raum, die sogen. „Grenzwellenlänge“, ist von der Größenordnung der Linearausdehnung des Rohrquerschnitts; sie ist bei Röhren von gebräuchlichem Querschnitt also relativ klein. Seitdem man sehr kurze, ungedämpfte

elektrische Wellen von beträchtlicher Energie erzeugen kann, ist die Methode der Fortleitung von elektromagnetischer Strahlung durch Rohre auch von praktischem Interesse geworden.

Schon Rayleigh zeigte, daß es zwei Typen von elektromagnetischen Wellen im Rohr gibt, die man heute E-Rohrwellen und H-Rohrwellen nennt. Außer transversalen Feldkomponenten besitzen die E-Wellen auch ein longitudinales elektrisches Feld, jedoch kein longitudinales magnetisches Feld, und umgekehrt haben H-Wellen auch ein longitudinales magnetisches aber kein longitudinales elektrisches Feld.

H_{mo} -Wellen in einem Rohr von rechteckigem Querschnitt kann man sich entstanden denken als Interferenzfeld einer gewöhnlichen ebenen transversalen und linear polarisierten Welle, die an zwei gegenüberliegenden Rohrwänden dauernd hin und her reflektiert wird. Sie sind wegen ihrer einfachen Feldstruktur von praktischer Bedeutung.

Im vorliegenden Fall wird das Problem der Beugung einer H_{mo} -Welle an einem ebenen Gitter, dessen Drähte parallel zum elektrischen Feldvektor liegen, behandelt. Wie man leicht ein sieht, führt das Spiegelungsprinzip, unendlich oft angewandt, sofort zu dem identischen Problem: Beugung einer ebenen und linear polarisierten Transversalwelle an einem unendlich ausgedehnten Drahtgitter. Diese Aufgabe läßt sich im Falle dünner Gitterdrähte verhältnismäßig einfach lösen: Man denkt sich die einfallende Welle ungestört durch das Gitter hindurchgehend; sie induziert außerdem in den Gitterstäben Ströme und die von diesen ausgehenden Zylinderwellen werden der einfallenden bzw. durchgehenden Welle überlagert. Man findet dann, daß bei einem bestimmten Verhältnis der Wellenlänge λ zur Gitterkonstanten α für einen ganz bestimmten Einfallswinkel α_0 die Durchlässigkeit des Gitters gleich eins wird und kann ferner die Durchlässigkeit für verschiedene Parameter λ/α in Abhängigkeit von α_0 berechnen. Diese am unendlich ausgedehnten Gitter mit einer ebenen Welle gewonnenen rechnerischen Ergebnisse können nun experimentell mit Hilfe einer H_{mo} -Rohrwelle geprüft werden; es ergibt sich eine Übereinstimmung von Theorie und Experiment innerhalb $\pm 1\%$. Die Methode ist frei von äußeren Störungen, wie sie bei Messungen mit kurzen elektrischen Wellen in freiem Raum stets auftreten.

E. FISCHER, Hechingen: Zur Struktur des Wassers auf Grund dielektrischer Untersuchungen.

Die elektrischen Relaxationszeiten geben Auskunft über die Rotationsdispersion der Moleküle in der Flüssigkeit und liefern damit ihren Beitrag zur Diskussion der Flüssigkeitsstruktur.

Im Fall des Wassers wurde experimentell untersucht:

1. die Änderung der Relaxationszeit τ mit der Temperatur,
2. der Unterschied von τ für H_2O und D_2O ,
3. die Relaxationszeit der verdünnt gelösten H_2O Molekeln im Verhältnis zu denjenigen des reinen Wassers.

Die Debye'sche Beziehung $\tau \sim \frac{4 \pi \eta \alpha^3}{kT}$ legt es nahe, Besonderheiten der

Struktur durch den Verlauf von $\tau_{\text{red}} = \frac{\tau - T}{\eta}$ zu untersuchen. Während für normale Flüssigkeiten (z. B. Aceton, Nitrobenzol) diese reduzierte Relaxationszeit τ_{red} sich nur sehr wenig mit der Temperatur ändert (in Richtung des Wertes für die verdünnte Lösung), zeigt Wasser (ebenso wie die normalen Alkohole) einen deutlichen Abfall von τ_{red} mit steigender Temperatur ($t = 18-35^\circ$).

Der Wert für D_2O liegt höher als der für H_2O gleicher Temperatur, entspricht also H_2O von niedrigerer Temperatur. Die verdünnte Lösung von H_2O -Molekülen in Dioxan führt zu einer reduzierten Relaxationszeit, die größer als die für reines Wasser gemessene ist. Die Verdünnung in Dioxan führt anscheinend nicht zu einer besonders leichten Umorientierung der Dipole, wie es im Gegensatz dazu bei reinem Wasser durch den Abfall von τ_{red} mit Temperaturerhöhung angezeigt wird. Der Abfall von τ_{red} mit steigender Temperatur, der eine starke Verschiebung des Dispersionsgebietes nach kurzen Wellen bedeutet, weist darauf hin, daß die Anzahl derjenigen H_2O -Molekülen, die sich im Feld ihrer Nachbarn sehr leicht umorientieren können, mit der Temperatur zunimmt.

TH. FÖRSTER, Göttingen: Zwischenmolekularer Energieübergang in Farbstofflösungen.

Die Konzentrationsdepolarisation der Fluoreszenz von Farbstoffen in zähen Lösungsmitteln sowie gewisse Fälle von Konzentrationslöschung werden heute auf den strahlungsfreien Übergang der Anregungsenergie zwischen gleichartigen Molekülen zurückgeführt. Eine quantitative Theorie dieses Vorgangs hat Vortr. gegeben¹). Hiernach ist der Übergang der Anregungsenergie auch zwischen ungleichartigen Molekülen zu erwarten, sofern das Emissionsspektrum der ersten das Absorptionspektrum der zweiten Molekeln genügend überdeckt. Neben dem hierbei stattfindenden Strahlungsübergang ist ein strahlungsfreier Übergang der Anregungsenergie zu erwarten, der eine Löschung der Fluoreszenz der ersten Molekeln und eine sensibilisierte Fluoreszenz der zweiten hervorrufen. Zum Unterschied von den bekannten Fällen der sensibilisierten

¹⁾ Naturwiss. 33, 166 [1946].

Fluoreszenz im Gasraum ist der Vorgang in Lösung nicht an Zusammenstoße der beteiligten Molekülen gebunden, sondern geschieht bei den mittleren Molekeldistanzen, wenn diese etwa 50 \AA unterschreiten.

Zur Prüfung der vorliegenden Theorie wurde die Fluoreszenz der Mischlösungen von Fluorescein (F) und Erythrosin (E) untersucht, nach deren Spektren der Übergang $F \rightarrow E$ zu erwarten ist. In Wasser, wo E kaum fluoresziert, beobachtet man den Übergang an dessen starker Löschwirkung auf die Fluoreszenz des F. Eine Trennung der Wirkung von der des gleichzeitig stattfindenden Strahlungsumgangs ist durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Lösung einwandfrei möglich. Als Halbwertslöschkonzentration wurde eine solche von etwa $8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ ermittelt.

Für den Molekeldistanz, bei dem der Energieübergang ebenso wahrscheinlich wie die Ausstrahlung durch die Primärmolekel wird, liefert die Theorie den Wert

$$R_0 = \frac{\lambda}{2\pi n} \sqrt{\frac{3\eta^* t^*}{8}} \quad \text{Dabei ist } \lambda \text{ die mittlere Wellenlänge der ein-} \\ \text{ander überdeckenden Spektren, } n \text{ der Brechungs-} \\ \text{index des Lösungsmittels, } t^* \text{ das Produkt-Integral} \\ \text{der über einer Frequenzskala auf 1 normierten Spektren, } \tau \text{ die Anregungsdauer} \\ \text{und } \eta \text{ die Fluoreszenzausbeute von F. Aus den vorliegenden Daten ergibt sich} \\ R_0 = 85 \text{ \AA, was einer Halbwertslöschkonzentration von } 7 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l entspricht. Auch der Verlauf der berechneten Löschkurven stimmt mit der ge-} \\ \text{messenen überein.}$$

In anderen Lösungsmitteln, z. B. in Aceton-Wasser, beobachtet man bei Erregung durch geeignetes Licht auch den Anstieg der Fluoreszenz des E., der dem Abfall derjenigen des F. parallel geht, also eine eigentliche sensibilisierte Fluoreszenz.

R. GEBAUER, Darmstadt: Über die Asymmetrie von Wasserstoffkanalstrahlen im elektrischen Feld.

In einer früheren Arbeit hat Vortr. berichtet, daß einander entsprechende lang- und kurzwellige Komponenten der Stark-Effektaufspaltung der Balmer-

Linien bei transversaler Beobachtung nur im homogenen Feld gleiche Linienbreiten besitzen, während ihre Breite verschieden ausfällt, wenn das Feld in Visionerichtung eine Inhomogenität aufweist. Im letzteren Falle erscheinen sämtliche kurzwelligen Komponenten der in Richtung zunehmender Feldstärke emittierten Strahlung breiter als die langwelligen; in entgegengesetzter Richtung liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Zur Deutung dieser Erscheinung wird die Absorption des emittierten Lichts im Kanalstrahl herangezogen und an einem speziellen Beispiel erläutert. Der obere Term der Linie H_β spaltet im elektrischen Feld in 18 Komponenten auf; es genügt hier zum Verständnis, nur die beiden äußersten, $+8$ und -8 , zu betrachten. Wegen der Inhomogenität des Feldes ist die Termaufspaltung an demjenigen Rande des Kanalstrahles größer, an dem die Feldstärke den größeren Betrag hat. Deshalb wird beim Übergang vom obersten Term ($+8$) zum nichtverschobenen Grundterm der H_β im Gebiet größerer elektrischer Feldstärke kurzwelligeres Licht emittiert werden als im Gebiet kleinerer Feldstärke. Läuft das emittierte Licht zum Spektralapparat aus dem Gebiet höherer in dasjenige geringerer Feldstärke, so wird es absorbiert werden können, weil ja seine Quantenenergie für einen Absorptionsprozeß ausreicht und im Kanalstrahl das Grundniveau der H_β angeregt ist; es wird also eine Schwächung erfahren. Das in entgegengesetzter Richtung laufende Licht hingegen wird wegen zu kleiner Quantenenergie nicht absorbiert werden können. Für den Term -8 gilt genau das Umgekehrte, so daß zunächst beste qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten besteht. Allerdings ist eine Zusatzannahme nötig, um den Effekt quantitativ zu deuten. Die Lichtquanten müssen, sofern ihre Quantenenergie ausreicht, auch noch außerhalb ihrer Resonanzbreite absorbiert werden können. Vortr. möchte diese Annahme als eine Forderung des Experiments anschen. Daß ein Doppler-Effekt zur Deutung der Erscheinung nicht in Frage kommt, wird vom Vortr. eingehend begründet.

Wa.

—VB 37—

262. Sitzung der Göttinger Chemischen Gesellschaft

G. MASING, Göttingen: Zur Potentialbildung von Metallen in Elektrolyten.

Das Potential des Zinks wird mit steigender Acidität edler, und zwar in Sulfat-Lösungen viel mehr als in Chlorid-Lösungen. Das wird durch stärkere Überspannung erklärt, was durch eingehende Untersuchung der Polarisation nachgewiesen wird. Der Potentialwert des Zinks in verschiedenen sauren Lösungen kann an seiner Polarisationskurve abgelesen werden.

H. LETTRÉ, Göttingen: Zur Abhängigkeit der Mitosegiftwirkung von der Konstitution im Falle des Trypaflavins.

Zur Klärung des Zusammenhangs zwischen der Mitosegiftwirkung und Konstitution bei den Stoffen vom Trypaflavintyp wurden 120 Stoffe mit struktureller Beziehung zum Trypaflavin auf ihre Wirkung auf die Zellteilung untersucht. Neben dem Proflavin, 3,8-Diamino-acridin, haben noch 3- und 9-Aminoacridin eine Wirkung. 4-Aminochinolin und 2- und 4-Amino-pyridin erwiesen sich als die einfachsten Moleküle mit einer Wirkung. Diese einfachen Mitosegifte erscheinen strukturchemisch als abgewandelte zelleigene Purine und Pyrimidine. Purine, Pyrimidine, Nucleoside und Nucleotide zeigten sich aber nicht als Antagonisten der Mitosegifte vom Trypaflavintyp, während mit Nucleinsäuren eine völlige Aufhebung der Wirkung zu erreichen ist. Vom chemischen Standpunkt aus kann man die Mitosegifte vom Trypaflavintyp als Antagonisten der Purine und Pyrimidine innerhalb der Nucleinsäuren auffassen. Es wurden eine Reihe von abgewandelten Purin- und Pyrimidin-Derivaten dargestellt. Von diesen beansprucht die Stoffklasse der Pterine besonderes Interesse, da sie physiologische abgewandelte Purine enthält. Xanthopterin erwies sich sowohl an der embryonalen als an der Krebszelle als ein Mitosegift. Die Folinsäure zeigte auf Hühnerherztibroblasten keine teilungshemmende Wirkung, während sie an den Zellen des Mäuse-Ascites-Tumors eine starke Wirkung als Mitosegift besitzt. Unter dem Vorbehalt, daß ihre Wirkung auf weitere normale und bösartige Zellen untersucht werden muß, kann die Folinsäure als krebspezifisches Mitosegift angesehen werden.

W. BRÖTZ, Göttingen: Der Einfluß der Diffusion auf die Ausnutzung poröser Kontakt bei heterogenen Gasreaktionen¹.

Bei den in der Technik verwendeten porösen Kontaktarten zur Durchführung heterogener Gasreaktionen interessiert die Frage, ob das eigentliche Reaktionsschehen in einer mehr oder weniger dicken äußeren Schale jedes einzelnen Kontaktkörner erfolgt, oder ob die innere Oberfläche des ganzen Körner die Reaktion beschleunigt. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb des Körner klein gegenüber dem Stofftransport der Reaktionspartner durch das Porengefüge, so wird das ganze Korn ausgenutzt, während im umgekehrten Fall der Umsatz nur in einer äußeren Schale erfolgt.

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eines — des „geschwindigkeitsbestimmenden“ — Reaktionspartners bestimmt, so definiert man als den Wirkungsgrad η eines porösen Kontaktkörner zweckmäßig den Quotienten:

$$(1) \quad \eta = \frac{k}{k_\infty} \quad \text{Hierin ist } k_\infty \text{ die Geschwindigkeitskonstante bei} \\ \text{vollständiger Ausnutzung des Kontaktes bezogen auf} \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ des Kornvolumens und } k \text{ die praktisch pro}$$

¹ Eine ausführliche Veröffentlichung der experimentellen Untersuchungen erfolgt demnächst.

Volumeneinheit gemessene Geschwindigkeitskonstante, die umso kleiner als k_∞ ist, je weniger der Kontakt ausgenutzt wird.

Für eindimensionalen Stofftransport, der bei raumbeständigen Reaktionen ausschließlich durch Diffusion erfolgt, gilt nach Thiele, Wagner und Zeldowitsch² für den Fall, daß die Konzentration des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionspartners im Mittelpunkt des Kontaktes Null ist und die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft die Beziehung:

$$= \frac{1}{L \sqrt{\frac{k_\infty}{D}}} \quad (2) \quad \text{in der } L \text{ die Dicke einer Kontaktplatte und } D \text{ den} \\ \text{effektiven Diffusionskoeffizienten des geschwindig-} \\ \text{keitsbestimmenden Reaktionspartners durch das Po-} \\ \text{rengefüge bedeutet. Für die gemessene Geschwindigkeitskonstante } k \text{ erhält} \\ \text{man hiermit im Gültigkeitsbereich der Gl. (2)}$$

$k = \frac{1}{L} \sqrt{k_\infty \cdot D} \quad (3) \quad$ Hieraus ergeben sich in dem Gebiet, in dem die Diffusion die Ausnutzung poröser Kontaktkontakte beeinflußt, folgende Konsequenzen, die experimentell geprüft wurden:

1. Erfolgt die Diffusion ausschließlich durch normale Raumdiffusion, so ist D umgekehrt proportional dem Druck p und damit k proportional $\sqrt{1/p}$. Die Umwandlung von 45%-igem para-Wasserstoff in 25%-igen genügt dieser Beziehung bei katalytischer Umwandlung an einer etwa 10 cm hohen Aufschüttung von Nickel-Spänen bei Temperaturen zwischen 300 und 430°C und bei Drücken zwischen 100 und 760 Torr.

2. Bei Änderung der Reaktionstemperatur kann aus der hierdurch bedingten Änderung von k_∞ nach der Arrheniuschen Gleichung die Aktivierungsenergie berechnet werden. Im Bereich der Gl. (3) wird unmittelbar nicht k_∞ sondern k gemessen. Da in diesem Fall k_∞ unter einer Wurzel steht, wird eine um die Hälfte kleinere Aktivierungsenergie gemessen als bei volliger Ausnutzung des Kontaktes. Während bei tiefen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit so klein sein kann, daß der ganze Kontakt ausgenutzt wird, sinkt mit steigender Temperatur die Aktivierungsenergie auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes ab, wenn der Stofftransport für die Geschwindigkeit des gesamten Umsatzes von Bedeutung wird.

Dieses Absinken der Aktivierungsenergie mit steigender Reaktionstemperatur wurde beim Methanol-Zerfall an Zinkoxyd-Preßlingen zwischen 250 und 400°C gefunden. In dem Gebiet der halben Aktivierungsenergie, in dem also die Diffusion für die Geschwindigkeit des Umsatzes eine Rolle spielt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Fremdgasszusatz erniedrigt, da durch diesen Zusatz der Diffusionskoeffizient verkleinert wird, während im Gebiet der vollen Aktivierungsenergie die Diffusion und damit ein Fremdgasszusatz keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

H. BROCKMANN, Göttingen: Zur Kenntnis der chromatographischen Adsorption³.
O.—
—VB 38—

² E. W. Thiele, Ind. Engng. Chem. 31, 916 [1939]; J. B. Zeldowitsch, Acta physicochim. URSS 10, 583 [1939]; C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. A 193, 1 [1944].

³ Vgl. die ausführliche Arbeit; diese Ztschr. 59, 199 [1947].

Dahlemer wissenschaftliches Kolloquium

2. März 1948

W. HEUBNER, Berlin: *Grundsätzliches und Problematisches über Sulfonamide*.

Es wird vielfach vergessen, daß es innerhalb der Sulfonamide Substanzen gibt, die völlig unbrauchbar sind und daß sie nicht immer harmlos sind für Warmblüter: Adhäsionen in der Bauchhöhle, Leber-, Nierenschädigungen usw. Die Verbesserung der letzten Jahre hatte die Vermeidung dieser Nebenwirkungen zum Ziel. — Substanzen, die in der Anilino-Gruppe substituiert sind, sind heute uninteressant. — Sulfapyridin ruft bei vielen Menschen Cyanose hervor im Gegensatz zu Sulfonamiden, die heterocyclische Ringe mit mehreren Heteroatomen enthalten. Pyrimid verursacht im Gegensatz zum Globicid Brechreiz. Eine weitere Nebenwirkung ist die oftmalige Bildung von Harnkonkrementen, da die Sulfonamide sowie ihre im Körper gebildeten Acetyl-Derivate, besonders bei der sauren Reaktion des Harns, vielfach schlecht löslich sind. Eine Erhöhung der Löslichkeit tritt oft bei der Anwendung eines Sulfonamidgemisches ein. — Bei der Sulfonamidtherapie, die sich hauptsächlich (mit Ausnahme des Marfanls) gegen Kokken richtet, muß mit Konzentrationen von 5—30 mg%, bei besonders gut löslichen Vertretern bis zu 60 mg% im Blutplasma gerechnet werden, wobei für eine ausreichende Wirkung notwendig ist, daß eine gewisse Zeit (3—4 Tage) die möglichst maximale Konzentration im Blut bestehen bleibt.

Die von Woods entwickelte und von Kuhn ausgebauten Theorie über die Wirkungsweise der Sulfonamide ist aus vielen Gründen heute nicht mehr ausreichend. Sie sind „substituierte“ Sulfonamide wirksamer als die Sulfanilsäure selbst; ferner ist der erhebliche Wirkungsunterschied desselben Sulfonamids gegenüber verschiedenen Kokken und die Wirksamkeit auch gegenüber solchen Bakterien, die p-Aminobenzoësäure garnicht als Wachstumsvitamin benötigen, kaum damit in Einklang zu bringen. Ferner ist die p-Aminobenzoësäure ein Antagonist auch da, wo es sich garnicht um Vitaminwirkung handeln kann, z. B. bei isolierten Fermentsystemen (Carboxylase mancher Bakterien). Sogar die Adsorption von Methylenblau an Aktivkohle wird durch Sulfonamid gehemmt und die hemmende Wirkung durch p-Aminobenzoësäure wieder aufgehoben! Auch wirkt die p-Aminobenzoësäure nicht spezifisch, denn Nicotinsäureamid u. a. Stoffe vermögen die Sulfonamidwirkung bei gewissen Bakterien ebenfalls aufzuheben. Vortr. sieht in dem Effekt des Marfanls, das auch gegen Anaerobier wirksam ist und sich durch p-Aminobenzoësäure nicht beeinflussen läßt, den schlagendsten Befund gegen die Theorie von Woods und Kuhn und zieht daraus die Folgerung, daß offenbar eine Vielfalt von Angriffspunkten da ist und die Abtötung der Bakterien auf verschiedene Weise vor sich geht. — Eingehend auf die Sulfonamidfestigkeit der Bakterien betont Vortr., daß die Bakteriologen heute zu der Ansicht gekommen sind, daß es schon bei den freilebenden Bakterien eine größere Reihe von Varianten gibt als die klassische Bakteriologie angenommen hat. Man kann einen Stamm sogar virulent oder avirulent machen, wobei die Eigenschaft dann erhalten bleibt (Mutation): Es gibt also auch hier Änderungen, die dauernd bestehen bleiben. Diese Momente muß man auch bei der Sulfonamidfestigkeit in Rechnung stellen, denn ein Chemotherapeutikum bedeutet auch eine Milieänderung! Bei den Gonokokken scheint eine Mutation aufzutreten, andererseits gibt es auch reversible Anpassungen. Es ist also nicht so, daß bei der ersten Behandlung nur die empfindlichen Bakterien abgetötet werden und die unempfindlichen übrigbleiben, denn die resistenten Stämme sind resisterter als die widerstandsfähigsten Individuen bei der ersten Behandlung. Außer der Selektivität findet also bestimmt auch eine irreversible dauernde Anpassung statt (Mutation).

Aussprache: Auf eine Anfrage von Prof. Warburg, Berlin, geht Vortr. auf die wichtigsten durch Sulfonamid heilbaren Kokkenkrankheiten ein. Warburg weist auf das Wunderbare der Tatsache hin, daß Bakterienzellen, die doch viel unempfindlicher sind als manche Zellen im menschlichen Organismus (Gehirn-, Nierenzellen), abgetötet werden können. — Prof. Stranski, Berlin: Sind die resistenten Bakterien widerstandsfähig gegenüber allen Sulfonamiden oder nur gegenüber einzelnen? Vortr.: Es kommt beides vor.

9. März 1948

H. KALLMANN, Berlin: *Methoden der Intensitäts- und Energiemessung von α -Teilchen, Elektronen und γ -Quanden (nach neueren Versuchen von I. Broser, W. Broser, L. Herforth, U. Martius, R. Warminsky).*

Das einzige Standardmessgerät zur Energie- und Intensitätsmessung an α -, β - und γ -Strahlen war bei quantitativ genauer Messung bisher die Ionisationskammer, denn photographische Messungen haben bisher nicht die Genauigkeit erreicht. Diese Standardmethode wird von der Zahl, die angibt, wieviel Energie notwendig ist, um ein einziges Ionenpaar zu erzeugen, beherrscht: 32 eV. Ein α -Teilchen (~ 5 Mill. eV) kann also ca. $1,5 \cdot 10^5$ Ionenpaare bzw. $2 \cdot 10^{-11}$ Amp. erzeugen. Bei β -Strahlen liegt die Schwierigkeit in ihrer großen Reichweite und der zu kleinen Abmessungen der Ionisationskammer. — Vortr. u. Mitarb. arbeiten mit Licht, das bisher nur zum Nachweis, jedoch nicht zur Einzelzählung oder Energiemessung benutzt wurde. Beim Eintreten in einen Leuchtstoff werden die Teilchen abgebremst, wobei Anregung und Lichtemission stattfinden. Dieser Vorgang wird von der Zahl, die angibt, wieviel Energie für einen bestimmten Leuchtstoff benötigt wird, um

ein Strahlungsquant zu erzeugen, beherrscht; sie beträgt nach den Untersuchungen 10—12 eV. Der Lichtmesser befindet sich hinter der Leuchtschicht: Photozelle mit Elektronenvervielfacher, Vervielfachungsfaktor z. B. 10^5 . Der so erhaltene Stromstoß von 10^{-11} Amp. pro Teilchen ist um das 1000fache stärker als bei der Ionisationskammer, so daß die Zählung von α -Teilchen wesentlich einfacher wird; außerdem ist die Apparatur wesentlich handlicher. Für β -Strahlen, die auch mit der Ionisationsmethode schwer zu messen sind, hat auch die Lichtmethode ihre Grenzen: Leuchtstoffe sind in dicken Schichten (10—20 mg Massenbeladung/cm²) für die Fluoreszenzstrahlung undurchsichtig, wobei es sich um eine wahre Absorption durch Vergrößerung des Lichtweges des einzelnen Quanta infolge Streuung handelt. Für die physikalische Lichtausbeute ist ZnS der beste Leuchtstoff: Alle Energie wird in Lichtquanten umgewandelt; in bezug auf die technische Lichtausbeute (die angibt, wieviel Licht tatsächlich ausgestrahlt wird) ist ZnS jedoch sehr schlecht. Die technische Lichtausbeute ist im wesentlichen gegeben durch die physikalische Lichtausbeute, Durchlässigkeit und Absorptionsfähigkeit der einfallenden Strahlung.

Vortr. und Mitarb. haben zwei Gruppen von Leuchtstoffen gefunden, die besser sind als ZnS: 1. Organische Leuchtstoffe mit konjugierten Doppelbindungen: Phenanthren und Naphthalin, von denen besonders das letztere in bezug auf die physikalische Lichtausbeute dem ZnS gleichwertig, dabei aber auch außerordentlich durchsichtig ist; untersucht wurde ferner Diphenyl; 2. von Neuhäus (Marburg) besonders hergestellte KBr-Kristalle. — Naphthalin ist besonders geeignet zum Nachweis einzelner Lichtblitze; die Intensität des einzelnen durch ein Elektron erzeugten Lichtblitzes ist groß genug und die Zahl der absorbierten Quanten gut zu zählen. Die Zeitdauer der Emission ist außerordentlich kurz und beträgt $< 10^{-4}$ Sekunden. Für Zählungen ist Naphthalin, für Gleichstrommessungen KBr besonders gut geeignet. Flüssiges Naphthalin leuchtet kaum und nach dem Wiedererstarren weist es nur etwa die Hälfte der Intensität von frisch sublimiertem auf; entsprechendes gilt für alle organischen Leuchtstoffe und wird wohl auf einen Orientierungseffekt an der Unterlage zurückzuführen sein. — Die neuen Leuchtstoffe können wichtig werden für die Elektronenmikroskopie zu Abbildungszwecken. — ZnS-Einkristalle von einigen mm² Größe können an allen Stellen gleich gut erregt werden; jedoch tritt das Licht überwiegend an den Kanten aus: Totalreflektionseffekt. — Vortr. betont, daß man mit den neuen Leuchtstoffen die Lichtblitze zählen, die Gesamtintensität messen und dadurch die Zahl angeben kann, aus wieviel Quanten die Strahlung besteht, wieviel Energie sie hat und wie hart sie ist. Das ist möglich, weil das Naphthalin eine so vorteilhafte Emissionsdauer hat, so daß sehr viele Quanten pro sek. gezählt werden können. Die Anordnung ist wesentlich empfindlicher als das Geiger-Müller-Rohr, da pro cm² etwa das 50fache an Zählungen ausführbar ist. Die Gleichzeitigkeit der Intensitätsmessung und Ausszählung ist das Wesentliche an der neuen Anordnung; direkt aus der Intensität des Lichtblitzes ist auszusagen, um was für eine Strahlung es sich handelt. Eine direkte Aufnahme von Verteilungskurven der Größe der Energie der einzelnen Elektronen ist möglich. — Vortr. bringt Einzelheiten der Apparaturen, Messungen und Auswertungen und geht ferner auf seine gegenüber Frerichs¹⁾ mit veränderter Versuchsanordnung durchgeführten Untersuchungen am CdS ein. Das CdS eignet sich besonders gut zum Zählen der α -Teilchen, weil der Stromeffekt außerordentlich groß ist. Die Untersuchungen führen zu der Annahme, daß alle Zellen, die gut leuchten, auch gut leiten.

Aussprache: Ueberreiter, Berlin: Naphthalin ist ein besonders gutes Beispiel für Vorschmelzerscheinungen, die erst nach etwa 6 maligem Destillieren verschwinden. Vortr.: Damit ist der große Unterschied in der Wirkung von frisch sublimiertem und nach Schmelzen wieder erstarrtem Naphthalin nicht zu erklären. — Stranski, Berlin, weist darauf hin, daß doch gerade durch das vorwiegende Austreten des Lichtes beim ZnS an den Kanten die Strahlung konzentriert werden könnte.

Ni. — VB 36 —

Chemisches Kolloquium der Universität Berlin

30. April 1948

F. JUST, Berlin: *Chemie und Biochemie unphysiologischer Aminosäuren I.* Vortr. hat die im Eiweiß nicht vorhandenen fetten Aminosäuren C₁—C₁₁ mit normaler Kette und der NH₂-Gruppe in α -Stellung dargestellt und untersucht. Sie stellen ein Konzentrat an Kalorien und Amino-N dar, das eventuell über den Wiederkäuermagen der menschlichen Ernährung zugute kommen könnte. Interessant ist die bisher unentschiedene Frage, ob die Resorption dieser langkettigen Säuren wie bei Fettsäuren über die β -Oxydation oder wie bei Eiweiß-Aminosäuren über die Dehydrierung zu Iminosäuren, und ob der Einbau solcher unphysiologischer Aminosäuren in das Zelleiweiß erfolgt. Die Darstellung der im Gegensatz zu entsprechenden Fettsäuren geruchlosen Aminosäuren (unter Mitarb. von Walther) erfolgte aus Fettsäuren durch Bromierung und Aminierung. Die Löslichkeiten nehmen mit wachsender C-Zahl ab. Die gleichfalls beobachtete Abnahme des süßen Geschmackes mag in der abnehmenden Löslichkeit begründet sein, denn die löslicheren Dimethyl-Verbindungen der höheren Glieder schmecken süß.

Versuche an Ratten ergaben, daß bei 18 Tage lang durchgeführter täglicher Verfütterung von 0,5 g (ca. 2 g/kg Körpergewicht) und einer Grundkost von 20 g Brot Aminocaprylsäure (C₈) zu 100% resorbiert wird, C₉ zu 95—100% und Aminolaurinsäure (C₁₀) zu 55—60%. Bei etwas besserer Grundkost

¹⁾ Diese Ztschr. 59, 94 [1947].

(Zusatz von Magermilchpulver und Rapsöl) wurde die Aminosäure C_{18} zu 70% resorbiert. Eine Schädigung durch die Verfütterung der Aminosäuren trat in keinem Fall ein. Das Aminosäure-Gemisch der synthetischen Fettsäuren C_{16} – C_{18} (Schwerpunkt bei C_{18}) wurde zu 30%, C_{16} zu etwa 65% resorbiert. Resorptions- und Löslichkeitsszahlen gehen also parallel. Veresterung der Säuren führt zu keiner Zunahme der Resorption. Die Harnuntersuchung ergab, daß die Aminosäuren C_6 , C_8 und C_{18} zu weniger als 10% wieder ausgeschieden werden; Stoffwechselversuche sind noch im Gange.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen sind die durch Aminierung der Vorlauffettsäuren (C_6 – C_8 als Schwerpunkt) erhaltenen Aminosäuren nicht bekommlich; die Tiere starben bei der täglichen Dosis von 1,8 g. Daß nicht die höhere Dosierung allein dafür verantwortlich ist, zeigte die Verfütterung von 0,5 g am Tag, bei der die Tiere nach einigen Tagen die Nahrungsaufnahme verweigerten. Es ist möglich, daß die in geringer Mengen in den Vorlauffettsäuren enthaltenen verzweigten Säuren, die zu ebensolchen Aminosäuren füh-

ren, oder die geringe Menge höheroxydierter Säuren (Oxy-, Keto-, Dicarbon-säuren) für die Toxizität verantwortlich sind, indem gerade bei den letzteren bei der Bromierung leicht mehrere Br-Atome aufgenommen werden und dann Polyaminosäuren entstehen. Die unverseifbaren Anteile (Paraffine, Ketone, Alkohole) kommen nicht in Betracht, da sie durch Vorreinigung aus den Fettsäuren entfernt waren.

Aussprache: Scheißer, Berlin: Wie ist die Fettlöslichkeit der höheren Aminosäuren? Es ist bekannt, daß Alkohole, Carbonsäuren usw. mit wachsender Kette immer paraffin-ähnlicher werden, so daß die höheren Aminosäuren mit Lipiden zusammen zur Resorption gelangen könnten und nicht die Wasserlöslichkeit ausgenutzt werden muß. Vortr.: Im Gegensatz zu den Fetten sind die höheren Aminosäuren kaum in Chloroform löslich, so daß die NH_2 -Gruppe dafür verantwortlich gemacht werden muß, daß die Paraffin-Ähnlichkeit mit wachsender Kette nicht auftritt.

Ni. (VB 40)

Rundschau

Der 100. Todestag von Jöns Jakob Berzelius fällt auf den 7. August 1948. Aus diesem Anlaß wird Schweden seines großen Chemikers in einer Septemberds. Je. stattfindenden Feier gedenken, welche von der Schwedischen Königlichen Akademie der Wissenschaften, dem Königlich Karolinschen Medicochirurgischen Institut, der Schwedischen Ärztegesellschaft und der Schwedischen Königlichen Akademie der Landwirtschaft veranstaltet wird. Zu diesem Anlaß werden u. a. sprechen Prof. A. Fredga, (Uppsala) und Prof. H. Theorell (Stockholm). In einer außerordentlichen Sitzung der Königlich-Schwedischen Akademie der Wissenschaften wird u. a. Sir Harold Hartley (London) einen Vortrag über Berzelius halten.

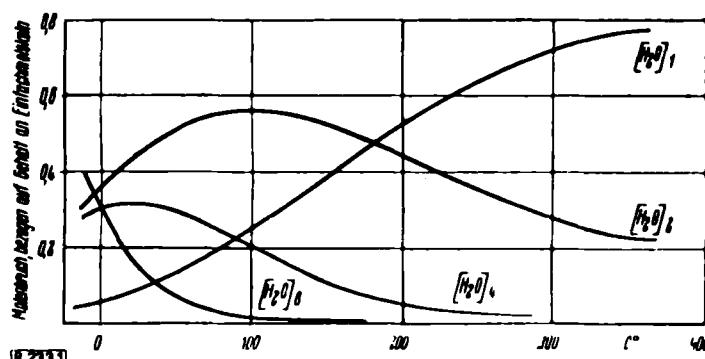
Man rechnet mit dem Besuch vieler ausländischer Gelehrten, welche Akademien, Universitäten und andere Institutionen vertreten werden. Aus Deutschland wird Prof. Dr. Karl Ziegler, Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, teilnehmen und dabei sowohl die „Gesellschaft Deutscher Chemiker“ vertreten als auch die „Max-Planck-Gesellschaft“ und die „Akademie Leopoldina“. Die Universität Göttingen wird vertreten sein vom Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät, Prof. Dr. A. Eucken, dem Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts.

Im Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., ist auf Anregung schwedischer Chemikerkreise und der Gesellschaft Deutscher Chemiker ein Bändchen erschienen „Jacob Berzelius, „Reiseerinnerungen aus Deutschland“, das die reizvollen Aufzeichnungen enthält, die Berzelius in Tagebüchern und Briefen über seine sieben Deutschlandreisen gemacht hat. —F. (259)

Eine neue Theorie über die Vorgänge und Bindekräfte im Atomkern haben H. Anderson und A. Novick (Institut für Kernforschung der Univ. Chicago) aufgestellt. Bei der Untersuchung der magnetischen Momente von ^3He und ^2H fanden sie, daß das magnetische Gesamtmoment stets etwa 10% größer war, als es zu erwarten gewesen wäre, wenn das Gesamtmoment sich additiv aus der Summe der Momente der einzelnen Kernteile zusammensetze. Sie nehmen daher die Existenz eines zusätzlichen magnetischen Moments im Kern an, das durch das ständige Fließen von Ladungen beim Ladungswchsel von Proton in Neutron bzw. umgekehrt entsteht. (Chem. Engng. News 26, 1545 [1948]). —Bo. (250)

Eine neue Ultra-Zentrifuge wurde in der Washington University School of Medicine, St. Louis, für 13000 \$ aufgebaut. Die höchste Drehzahl wird innerhalb 15 min erreicht und beträgt 60000 Umdrehungen/m. Die drehenden Teile befinden sich in einer Vakuum-Kammer. Das Gerät soll hauptsächlich zu Eiweißuntersuchungen benutzt werden und insbesondere den Nobelpreisträgern A. und Gerty T. Cory zur Weiterführung ihrer Untersuchungen der Phosphorylase dienen. (Chem. Engng. News 26, 1542 [1948]). —Bo. (251)

Zur Struktur des flüssigen Wassers hat A. Eucken neue Vorstellungen entwickelt. Aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit des Volumens und aus dem Temperaturgang der Molwärmen wird der Schluß gezogen, daß die vielfach angenommene Kettenassoziation über Wasserstoffbrücken energetisch nicht möglich ist. Auch die von Fowler und Bernal entwickelten Konstitutionsbilder, die sich auf Streuversuche mit Röntgenstrahlen stützen und die seit 1933 allgemein anerkannt waren, können nicht mehr ganz aufrechterhalten werden. Nach der neuen Theorie gibt es im flüssigen Wasser neben Einfachmolekülen nur Assoziate aus 2, 4 oder 8 Molekülen, die bei 0° etwa in gleicher Menge nebeneinander existieren. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Depolymerisation einen Verlauf, der auf eine Zerstörung der Achter- und Vierer-Komplexe zugunsten von $(\text{H}_2\text{O})_2$ ausläuft; da gleichzeitig aber auch bereits Dimoleküle zerfallen, nimmt die Zahl der Einfachmoleküle beträchtlich zu. Die neue Theorie wird durch eine Reihe von Berechnungen gestützt,



deren Ergebnisse Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen. So stimmen z. B. die Werte der berechneten Volumina mit den experimentellen auf mindestens 0,2% überein. Die Edwissche Konstante besitzt für H_2O infolge der Assoziation einen Wert von 2,88 gegenüber 2,1 bei nicht assoziierenden Flüssigkeiten. Der abweichende Wert läßt sich bei Annahme der erwähnten Struktur auf 2,75 berechnen. Weitere gute Übereinstimmungen zeigen sich bei Betrachtung der Pictet-Troulonschen Regel und der kritischen Koeffizienten. — (Nachr. Akad. Wissenschaft. Göttingen, math.-naturw. Klasse 1946, 38/48). —W. (233)

Die Viskosität einiger reiner Kohlenwasserstoffe haben J. M. Geist und M. R. Cannon gemessen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die 18 isomeren Oktane zusammengestellt, Tabelle 2 bringt die Werte einiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 C-Atomen.

	dynamische Viskosität in Centipoise		
	bei 0° C	20° C	40° C
2,2,3,3-Tetramethylbutan	fest	fest	fest
2,3,3-Trimethylpentan	0,909	0,677	0,525
2,2,3-Trimethylpentan	0,785	0,598	0,471
3-Methyl-3-äthylpentan	0,768	0,581	0,457
2,3,4-Trimethylpentan	0,712	0,549	0,438
n-Oktan	0,707	0,542	0,429
2,2-Dimethylhexan	0,694	0,527	0,414
2,2,4-Trimethylpentan	0,649	0,504	0,403
2-Methylheptan	0,648	0,500	0,399
3,3-Dimethylhexan	0,645	0,499	0,399
2,3-Dimethylhexan	0,643	0,497	0,398
3,4-Dimethylhexan	0,633	0,493	0,396
3-Methylheptan	0,639	0,492	0,393
2-Methyl-3-äthylpentan	0,628	0,488	0,390
2,5-Dimethylhexan	0,626	0,484	0,386
4-Methylheptan	0,597	0,464	0,373
2,4-Dimethylhexan	0,590	0,461	0,370
3-Aethylhexan	0,583	0,453	0,364

Tabelle 1
Viskosität der Oktane

n-Pantan	0,274	0,227	Dampf
Isopantan	0,278	0,225	Dampf
Cyclopantan	0,555	0,440	0,355
n-Hexan	0,382	0,308	0,254
2,3-Dimethylbutan	0,425	0,336	0,271
Cyclohexan	fest	0,980	0,703
Cyclohexen	0,886	0,664	0,518
Benzol	fest	0,649	0,492
n-Heptan	0,521	0,411	0,333
2,2,3-Trimethylbutan	0,806	0,589	0,449
Methylcyclohexan	0,993	0,734	0,564
Toluol	0,774	0,585	0,465
cis-1,3-Dimethylcyclohexan	1,203	0,866	0,654
trans-1,3-Dimethylcyclohexan	0,831	0,631	0,500

Tabelle 2
Viskosität einiger Aliphaten und Aromaten

Zwischen der Konstitution von Isomeren und ihren Viskositäten besteht kein direkter Zusammenhang. Die Temperaturkoeffizienten zeigen große Unterschiede, so ist die Viskosität von 3,4-Dimethylhexan bei 0° C kleiner und bei 20° C größer als die von 3-Methylheptan. Die cyclischen Kohlenwasserstoffe haben im allgemeinen eine bedeutend größere Viskosität als die entsprechenden Paraffine mit offener Kette. Die cyclischen Paraffine sind meist zähflüssiger als die analogen Aromaten. Gesättigte Cycloparaffine zeigen eine größere Viskosität als die ungesättigten. Bei cis-trans-Isomerie weisen die cis-Verbindungen die größere Zähigkeit auf. (Ind. Engng. Chem., anal. Edt. 18, 611/612 [1948]). —W. (208)

Atherische Lithium-Aluminiumhydrid-Lösungen (LiAlH_4)¹ können mittels der Schnellmethode von J. A. Krynnitsky und Mitarb. quantitativ in ausreichender Genauigkeit analysiert werden. In einer leicht erstellbaren, im wesentlichen aus Rundkolben mit eingeschliffener Bürette und Quecksilbermanometer bestehenden Apparatur wird diese Verbindung bei 0° mit 10%iger ätherischer H_2SO_4 zersetzt. Aus der durch den entwickelten H_2 verursachten Druckänderung errechnet sich dann nach dem Gasgesetz die Hydrid-Konzentration. (Analyst. Chemistry 20, 311–12 [1948]). —Ku. (265)

¹ Vgl. diese Ztschr. 59, 63 [1947]